

Министерство образования и науки Российской Федерации
—
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

А. В. Лычёв *В. Н. Андронов*

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ДОМЕННОГО ПРОЦЕССА**

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2011

Министерство образования и науки Российской Федерации
—
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

А. В. Лычёв *В. Н. Андронов*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ДОМЕННОГО ПРОЦЕССА

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2011

УДК 669.16.162.266

Лычёв А. В. **Физико-химические основы доменного процесса** : учеб. пособие / А. В. Лычёв, В. Н. Андронов. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2011. — 57 с.

Соответствует содержанию авторского курса «Физико-химические основы доменного процесса» для обучающихся по специальности 150101 «Металлургия черных металлов».

Изложена методика расчета технических показателей процесса получения кричного железа в сыродутном горне. Главное внимание уделено составлению материального и теплового балансов плавки. Все расчеты производятся на основе упрощенной модели плавки в сыродутном горне.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальности «Металлургия черных металлов».

Табл. 7. Ил. 6. Библиогр.: 4 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

© Лычёв А. В., 2011

© Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет, 2011

Предисловие

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности «Металлургия черных металлов» и начинающих изучать цикл дисциплин, посвященных доменному производству.

Авторы пособия ставят цель ознакомить студентов с основными методами металлургических расчетов (составление материального и теплового балансов плавки, расчет основных технологических показателей плавки и т. д.) на основе упрощенной модели плавки в сыродутном горне.

Освоение предложенных методик позволит студентам в дальнейшем легче перейти к технологическим расчетам процессов, протекающих в доменной печи.

1. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Современную цивилизацию нельзя представить без черных металлов. Несмотря на развитие цветной металлургии, производство пластмасс, ситаллов и керамики, доля черных металлов составляет более 93 % объема потребления конструкционных материалов во всех отраслях машиностроения. Около 94 % первичных черных металлов (в настоящее время примерно 40 % всей выплавляемой стали получают из скрапа) производится двухстадийным способом, существующим уже более шести столетий и включающим в себя выплавку чугуна в доменных печах и его переработку в сталеплавильных агрегатах.

Датский историк – специалист по древней культуре Христиан Юргенсен Томсон (1788 – 1865), систематизируя археологические находки орудий труда и оружия, пришел к выводу, что, судя по материалам, используемым людьми при их изготовлении, древнюю историю развития материальной культуры человечества можно разделить на три периода (века) – *каменный, бронзовый и железный*. Эта систематика, по достоинству оцененная современниками, не потеряла свое научное значение до наших дней.

В *древнекаменном веке (палеолите)*, начало которого отдалено от нашего времени сотнями тысяч лет (800 – 12 тысячелетий до нашей эры), люди использовали грубые, не шлифованные каменные орудия труда. Кремень, кварцит и обсидиан обрабатывались примитивной техникой скалывания. Металлов человек палеолита не знал, а случайно найденные самородки (золото, серебро, медь) использовал только как украшения.

В *среднем и новом каменных веках (мезолит и неолит; они относятся к 12 – 3 тысячелетию до нашей эры)*, в эпоху расцвета первобытнообщинного строя, люди использовали уже гораздо более совершенные, шлифованные каменные орудия. Тогда же (приблизительно

в 6 тысячелетии до нашей эры) человек начал применять орудия труда из меди. Однако искусство обработки меди достигло своего расцвета только после прихода на смену первобытнообщинному рабовладельческому строю. К концу позднего неолита (4 – 3 тысячелетия до нашей эры) медные изделия применялись достаточно широко, однако каменные орудия труда все еще успешно с ними конкурировали. Это было следствием низкой твердости и изнosoустойчивости меди.

В *бронзовом веке* (3 – 1 тысячелетие до нашей эры) появляются изделия из бронзы – сплава меди и олова. Бронза обладала лучшими литейными свойствами, а изделия из нее – большей твердостью и прочностью. Из бронзы изготавливали оружие, инструменты, посуду, украшения. Бронза стала вытеснять изделия из камня; однако только железный век (его начало относят к 1 тысячелетию до нашей эры) нанес сокрушительный удар по «каменному» ремеслу.

Первые изделия из железа, дошедшие до нас, датируются 4 – 3 тысячелетиями до нашей эры. Они были чрезвычайно редки и изготавливались из *метеоритного железа*. Однако *железный век* по-настоящему наступил только тогда, когда люди научились получать железо из руд. Быстрому распространению железа способствовали огромные запасы железных руд. В верхнем слое литосферы содержится 5 % железа – это очень много, если учесть, что содержание меди составляет всего 0,01 %, а золота – $0,5 \cdot 10^{-6}$ %.

В Египте и Месопотамии железо из руд получали еще во 2 тысячелетии до нашей эры. В конце 2 тысячелетия до нашей эры производство железа проникло в Древнюю Грецию. В Европе железо начало вытеснять бронзу примерно в XIII веке до нашей эры. Однако железо еще длительное время было дороже золота, и не только изделия из него, но и крицы – куски необработанного железа – хранились в царских сокровищницах. В начале железного века железо в 15 – 20 раз дороже меди, поэтому бронзовые изделия еще очень широко распространены.

Большой вклад в развитие производства и обработки железа, в распространение ремесел и изделий из железа среди других народов Центральной Европы в V веке до нашей эры внесли племена кельтов. Название железа по-кельтски «изарнон» угадывается в немецком «айзен» (Eisen) и английском «айрон» (iron).

Русское название «железо» произошло от санскритского «джальжа», что в переводе означает «металл», «руда».

Первое знакомство человека с железом, восстановленным из руды, произошло, по-видимому, случайно. Среди камней, которыми древний человек обкладывал свой очаг (костер), могли попасть и куски железной руды, которые при длительном контакте с раскаленным углем восстанавливались до металлического железа. Располагая уже специально куски руды в костре, человек стал получать губчатое железо, которое он постепенно научился ковать и сваривать. Так, по-видимому, и возник *сыродутный способ* производства железа, просуществовавший около 3 тысяч лет и дошедший почти без изменений до XX столетия.

Развернутое описание сыродутного процесса представил в многотомном, хорошо иллюстрированном трактате «О металлах» немецкий ученый-энциклопедист Георг Бауэр (1494 – 1555), более известный читателям под латинизированным именем *Георгиус Агрикола*.

Сыродутный горн – это небольшая шахтная печь, в которую сверху слоями загружали древесный уголь и руду. Уголь разжигался, и кислород

на его горение поступал с воздухом через расположенную снизу воздушную фурму (одновременно шлаковую летку) за счет естественной тяги (рис. 1.1).

Из-за небольшой высоты горна (1 – 2 метра) руда попадала в область высоких температур слабо восстановленной и большая часть оксидов железа, реагируя с пустой породой руды, состоящей обычно из кремнезема, образовывала легкоплавкий железистый шлак. Такой шлак не только сокращал долю восстановленного железа, но и, обладая высокой окислительной способностью, предохранял от

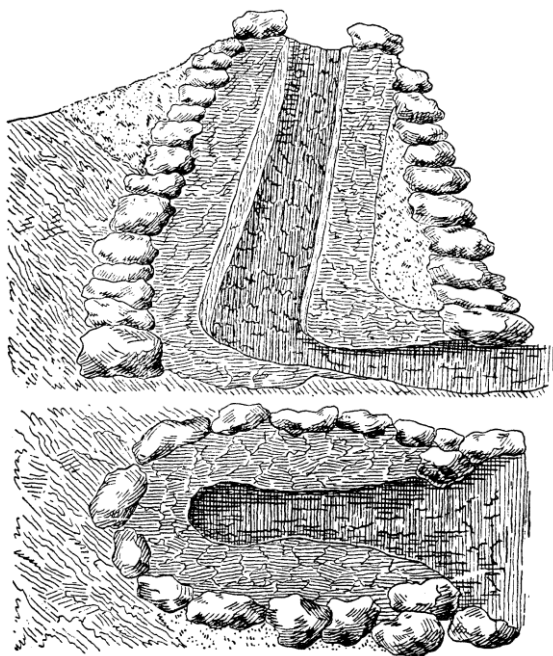


Рис. 1.1. Сыродутный горн, вырытый в земле

науглероживания железную губку. Отдельно восстановленные кусочки железа, скапливаясь на дне горна, слипались и образовывали пористый комок железа, пропитанный шлаком (*крицу*).

Когда на дне горна накапливался большой ком сыродутного железа, его извлекали из горна и обрабатывали молотом – из пор крицы удалялись расплавленные и полурасплавленные примеси пустой породы и железистого шлака, а отдельные части губки сваривались в целое.

Преимуществом древесного угля, используемого для плавки в сыродутном горне, является его чистота по примесям серы и фосфора – их содержание в древесном угле ничтожно.

Древесный уголь получали путем нагревания дров до температуры 500 – 600 °С в закрытом для доступа атмосферного воздуха пространстве (дрова должны были обугливаться, а не гореть). Превращение дров в древесный уголь (переугливание) производилось в ямах или кучах.

Приготовление угля более совершенным, кучным способом представлено на рис. 1.2.

Древесина выкладывалась в несколько ярусов, затем обмазывалась глиной.

По оси кучи и радиусу у ее основания закладывался брус, который после завершения работ по обмазке вынимался. Таким образом образовывался канал для поступления воздуха горения и центральный канал для выхода продуктов горения и сухой перегонки древесины.

Канал для доступа воздуха оставался полностью открытым лишь до тех пор, пока внутри кучи не разгорался огонь, затем он постепенно прикрывался.

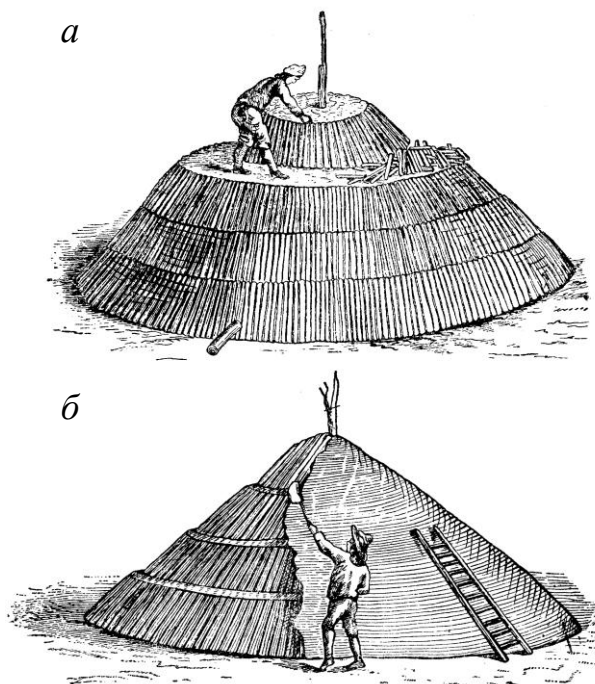


Рис. 1.2. Выкладка (*a*) и обмазка глиной (*б*) кучи во Франции в XVIII в.

Последовательность операций по получению древесного угля в куче представлена на рис. 1.3. Длительность процесса переугливания в зависимости от размеров кучи составляла в среднем 10 – 15 суток.



Рис. 1.3. Получение угля кучным способом:

1 – планировка места для кучи; 2 – выкладка дров; 3 – обмазка готовой кучи глиной; 4 – процесс переугливания; 5 – окончание процесса переугливания; 6 – разгребание полученного древесного угля для его дальнейшей транспортировки

Стремление металлургов прошлого к увеличению массы единовременно извлекаемой из горна крицы за счет повышения главным образом высоты горна привело не только к сокращению расхода угля вследствие более полного использования тепловой и химической энергии горновых газов, но и к разделению процессов восстановления и шлакообразования по высоте горна.

В зону плавления высокого горна подходила уже предварительно восстановленная руда, а образующийся в результате плавления пустой породы шлак обеднялся оксидами железа и не мог предохранить железную крицу от науглероживания при контакте с углем. С понижением окислительной способности шлака его температура плавления возрастала. Поэтому в высоких горнах использовали либо очень богатые железом руды с низким выходом шлака (пустая порода таких руд шлаковалась материалом огнеупорной обмазки), либо так называемые самоплавкие руды, содержащие в пустой породе естественный флюс (плавень).

Науглероживание крицы сопровождалось понижением температуры плавления железоуглеродистого сплава, в результате он плавился при температурах, развивающихся в горне, быстро насыщался углеродом, превращаясь в *чугун* – качественно новый продукт. Температура плавления эвтектического чугуна (4,3 % C) на 400 °C ниже температуры плавления чистого железа, поэтому он плавился в горне и вытекал через фурму-летку вместе со шлаком.

Чугун, как жидкость более тяжелая, чем шлак, скапливался в нижней части шлаковой ямы и застывал на ее дне. Однако чугун не обладал свойством, характерным для крицы, а именно ковкостью, и из него нельзя было изготовить необходимые изделия.

Наши предки были неприятно удивлены таким развитием процесса и, возможно, именно тогда назвали получаемый сплав *pig iron* (в переводе с английского – свинское железо). Но происхождение названия проблематично. Например, русское «чушка», чушковый чугун, тоже можно интерпретировать как выражение пренебрежения к новому сплаву в связи с отсутствием у него способности к пластической деформации. Однако более вероятным кажется, что это выражение произошло от чисто внешнего сходства чугунного слитка с молодым поросенком («чушкой»).

В то же время наши пращурьы наверняка обратили внимание на прекрасные *литейные свойства чугуна*, способность его заполнять сложные по рельефу формы и воспроизводить их после затвердевания. Поэтому чугун нашел широкое применение в литейном производстве: пушки, ядра, кресты, ограды, решетки и т. п. Однако чугун и литье из него не могли полностью заменить в производственной деятельности человека *ковкое железо*.

Загрузив повторно застывший чугун в сыродутный горн с рудой, металлурги вновь получили крицу. Более того, передел руды в чугун, а чугуна в крицу оказался даже более выгодным и высокопроизводительным процессом производства кричного железа. В дальнейшем чугун стали переделывать в крицу в так называемых кричных горнах – более компактных, по сравнению с высокими горнами, агрегатах.

Так возник *двухстадийный передел руды в железо*. Высокие сыродутные горны стали называться *домницами*, и в них выплавляли чугун, а низкие сыродутные горны приспособили для переработки чугуна в крицу и стали называть их *кричными горнами*.

Двухступенчатый способ переработки железных руд в железо (*сталь*) сохранился до сих пор, хотя и претерпел существенные изменения, главным образом на второй стадии.

Переходу от выплавки чугуна в домницах к выплавке чугуна в *доменных печах* способствовало усовершенствование технологии плавки, оборудования и конструкции печи. Главным условием выплавки чугуна было использование в шихте *флюсов*. Применение флюсов способствовало расширению гаммы используемых для выплавки чугуна железных руд, как по богатству руд, так и по составу их пустой породы. Но главное преимущество плавки руд с самоплавкой пустой породой или руд вместе с флюсами – это резкое увеличение степени утилизации железа руд (практически до 100 % независимо от их богатства).

Преодолению сопротивления проходу газов через более высокий столб шихты способствовало повышение упругости принудительно подаваемого в печь дутья при помощи мехов, приводимых в действие физической силой людей и животных. Позже для этих целей использовалось водяное колесо, а затем и воздуходувные поршневые машины, приводившиеся в действие паром.

Убедившись в надежной стабильности выплавки чугуна в высоких горнах при использовании в шихте флюсов (в первых высоких горнах чугун получался лишь как случайный продукт), древние металлурги вынуждены были решать вопрос о создании непрерывно действующего агрегата с периодической выдачей порций чугуна (и шлака). Для этого необходимо было внизу высокого горна сделать копильник для чугуна и шлака, а также сделать отдельно и на разных уровнях подвод дутья (воздушную фурму) и чугунную летку внизу копильника. Во избежание высоких копильников при плавке бедных руд над чугунной леткой делалась шлаковая летка, позволяющая эффективнее использовать емкость металлоприемника за счет промежуточных выпусков шлака.

Так или примерно так домница превратилась в доменную печь. Важнейшей особенностью доменного процесса явилась его *непрерывность* в течение всей кампании печи (от строительства печи до ее капитального ремонта) и *противоток* поднимающихся вверх фурменных газов с непрерывно опускающимся и наращиваемым сверху новыми порциями шихты столбом материалов.

Эти главные особенности процесса доменная печь сохранила до сих пор, и именно им она обязана своим долгожительством. Противоток совершенствовался за счет подготовки руд и топлива (их гранулометрического состава, восстановимости предварительно офлюсованных железорудных компонентов шихты, повышения горячей прочности кусков кокса), улучшалось качество огнеупорной кладки, которую в дальнейшем заключили в металлический кожух, разместив между кожухом и кладкой в нижней половине печи специальные холодильники, совершенствовался рабочий профиль печи, их оборудование, в том числе загрузочные устройства. Объем и высота печей постепенно увеличивались. На печах использовались различные измерительные устройства, контролирующие как параметры плавки печи, так и состояние (разгар) ее огнеупорной кладки. Все операции, связанные с эксплуатацией печи, постепенно механизировали и автоматизировали, полностью вытеснив тяжелый физический труд доменщиков. Одним словом, достижения в области технического прогресса в первую очередь пытались использовать в капиталоемких отраслях промышленности, в том числе и в черной металлургии.

Первый завод в России с доменными печами начал работать в 1637 году (г. Тула). В Европе доменные печи появились тремя столетиями ранее (XIV век), но их развитие сдерживалось дефицитом древесного угля, для производства которого беспощадно вырубались леса. Угроза полного истребления лесов возникла в первую очередь в Англии – наиболее промышленно развитой стране с небольшой территорией, занятой лесами.

Выход был найден в использовании в качестве доменного топлива продуктов сухой перегонки каменного угля – *кокса*.

После изобретения в 1735 году А. Дерби нового вида топлива для доменных печей вопрос о сохранности лесов все же не был решен полностью и окончательно, поскольку для передела чугуна в железо в кричных горнах по-прежнему использовали древесный уголь.

Каменный уголь и кокс не могли применяться в производстве кричного железа, так как в контакте с ним железо насыщалось серой и теряло свои характерные свойства. В связи с этим Англия в XVIII веке импортировала высококачественное железо из России и Швеции, располагавшими в то время огромными лесными ресурсами, поскольку качество русского и шведского железа было значительно выше английского.

Проблему замены древесного угля каменноугольным топливом при производстве стали улучшенного качества решил англичанин Генри Корт (1740 – 1800). Созданный им в 1784 году способ производства стали *пудлингованием* (от англ. puddle – мешать, перемешивать) просуществовал около столетия и стал крупным событием в истории металлургии. В пудлинговой печи топка с каменным углем или коксом отделена от горна топочным порогом. Это предохраняло железо, покрытое железистым шлаком, полученным из набойки подины горна, от загрязнения его серой печных газов. Кристаллы железа выпадали на подине, и их извлекали в виде комков, налипших на штанги, которыми периодически перемешивали ванну рабочие.

В 1740 году английский часовщик Бенджамин Ханстмен (1704 – 1766) предложил *тигельный* способ производства литой стали, необходимой ему для изготовления прочных осей в часовых механизмах. Он использовал тигель из огнеупорного материала и обогреваемую коксом печь.

Из литой стали спустя столетие изготавливали оружейные стволы и паровозные оси. На Лондонской всемирной выставке 1851 года демонстрировался слиток литой стали массой 2150 кг. Для получения столь крупной отливки пришлось сливать в миксер (копильник) расплавленную сталь из многих тиглей емкостью по 45 кг каждый.

В XIX веке, в эпоху промышленной революции, потребность в стали превзошла возможности весьма трудоемкого и малопроизводительного пудлингового процесса. Кроме того, возросли и требования к механической прочности стальных и железных изделий.

Основателем промышленного *крупномасштабного сталеплавильного производства* следует признать английского изобретателя **Генри Бессемера** (1813 – 1898). Простая, как все гениальное, идея Бессемера продувать чугун воздухом и получать таким образом сталь без дополнительных затрат тепла ознаменовала качественно новый этап развития сталеплавильного производства.

Бессемер получил патент на свое изобретение в 1855 году. Способ назван его именем – бессемеровский. По сравнению с пудлинговым производительность этого способа была в десятки раз выше. Кроме того, при бессемеровании чугуна получалась жидкая сталь (литая).

Все было бы хорошо, если бы не одно важное обстоятельство: для производства бессемеровской стали требовались чистые по фосфору чугуны, а для выплавки последних – чистые по фосфору руды. Между тем многие руды «заражены» фосфором, который в процессе доменной плавки полностью переходит в чугун.

Решить проблему переработки в конверторах (именно так стали называть бессемеровский агрегат – «грушу») фосфористых чугунов удалось другому изобретателю – **Сидни Джилькристу Томасу** (1850 - 1885).

В 1877 году он подал заявку на способ, получивший позднее его имя. Томас сделал как будто бы немного – вместо кислой футеровки он предложил основную, но именно это изменение принципиально повлияло на технологию плавки. Известково-железистые шлаки хорошо связывали фосфор. Но такие шлаки были основными и быстро разрушали кислую футеровку. Вот почему ее необходимо было заменить на основную.

Бессемеровские и томасовские конвертеры были необходимы для массового производства стали, но бурно развивающаяся промышленность, и в частности машиностроение, требовала и специальных высококачественных сталей.

На Всемирной выставке в Париже в 1855 году демонстрировалась тигельная «рудная сталь» австрийского барона Франца фон Ухациуса, которая была в 2,5 раза дешевле обычной литой стали, но требовала чистых по сере и фосфору низкокремниевых чугунов.

В 1857 году управитель Златоустовской оружейной фабрики русский горный инженер М. П. Обухов (1820 – 1869) получил привилегию на изобретенный им способ производства тигельной стали высокого качества.

Проблема качества стали была решена, но промышленность требовала крупномасштабного производства таких сталей. Создание индустриального способа получения качественных сталей на поду пламенной печи связано с именами братьев Сименс и отца и сына Мартенов.

Фридрих Сименс имел патент на регенеративную топку. В 1858 году была построена первая регенеративная печь для производства стекла. Принципом регенерации тепла заинтересовался его старший брат Вильгельм, проживавший в Англии. В 1861 году братья построили в Шеффилде регенеративную печь для производства стали, но плавка оказалась неудачной: расплавилась не только сталь, но и несколько тиглей и футеровка печи. Разочарованный Фридрих вернулся в Германию, где со своим младшим братом Гансом основал стекольный завод.

Вильгельм Сименс решил довести начатое дело до конца. Вскоре к нему с просьбой построить регенеративную подовую печь для плавки стали обратились отец и сын – **Эмиль и Пьер Мартены**, которым в городе Сирейе принадлежал небольшой металлургический завод. Первые плавки были неудачными – сталь проникла в кладку печи и разрушила ее. Но здесь завидное упорство проявил Пьер Мартен, которому в 1864 году удалось все же сварить сталь в сименсовской печи.

Успех Пьера Мартена объясняется тем, что он зафутеровал свою печь кирпичом «динас», который послужил в дальнейшем прототипом целого ряда огнеупорных материалов. Кроме того, набивной песчаный под

хорошо удерживал расплавленную сталь. Плавка чугуна и стального лома в регенеративной печи Сименса с набивным подом получила впоследствии название *скрап-процесса*.

Вильгельм Сименс также добился успеха в выплавке стали в регенеративной печи, используя в завалке чугун и руду. Этот способ получил название *рудного* процесса.

С 1866 года Вильгельм Сименс и Мартены совместно разработали новый способ получения стали и добились высокого качества выплавляемых *сименс-мартеновским* способом сталей. Сименс-мартеновский способ имел одно несомненное преимущество перед быстротечным бессемеровским способом – он позволял успешно перерабатывать накопившиеся к тому времени большие запасы стального лома. Около 50 % всей стали выплавляли этим способом. Сименс-мартеновский способ производства стали сохранился до настоящего времени и только с середины XX века начал энергично вытесняться модифицированным под кислородное дутье конвертерным способом и электроплавкой стали в дуговых печах.

2. СЫРОДУТНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ КРИЧНОГО ЖЕЛЕЗА

Сыродутный горн (рис. 2.1) обычно строили на склоне холма с наветренной стороны таким образом, чтобы использовать, наряду с естественной тягой (высота первых сыродутных горнов была незначительной и редко достигала 2,5 метра), силу ветра, который попадал через открытое отверстие (воздушную фурму и одновременно шлаковую летку) в нижней части горна.

Сверху в горн загружали древесный уголь и руду. Из-за небольшой высоты горна руда попадала в область высоких температур слабо восстановленной и большая часть оксидов железа, реагируя с пустой породой руды, состоящей обычно из кремнезема, образовывала легкоплавкий ($t_{пл} < 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, рис. 2.2) железистый шлак. В состав шлака кроме фаялита Fe_2SiO_4 и магнитной окиси железа Fe_3O_4 входили также

глинозем Al_2O_3 и щелочи K_2O , Na_2O , содержащиеся в огнеупорной обмазке горна и в золе древесного угля, расход которого составлял 4 - 5 кг/кг восстановленного железа. Такой шлак не только сокращал долю восстановленного железа, но и, обладая большой окислительной способностью, предохранял железную губку от науглероживания.

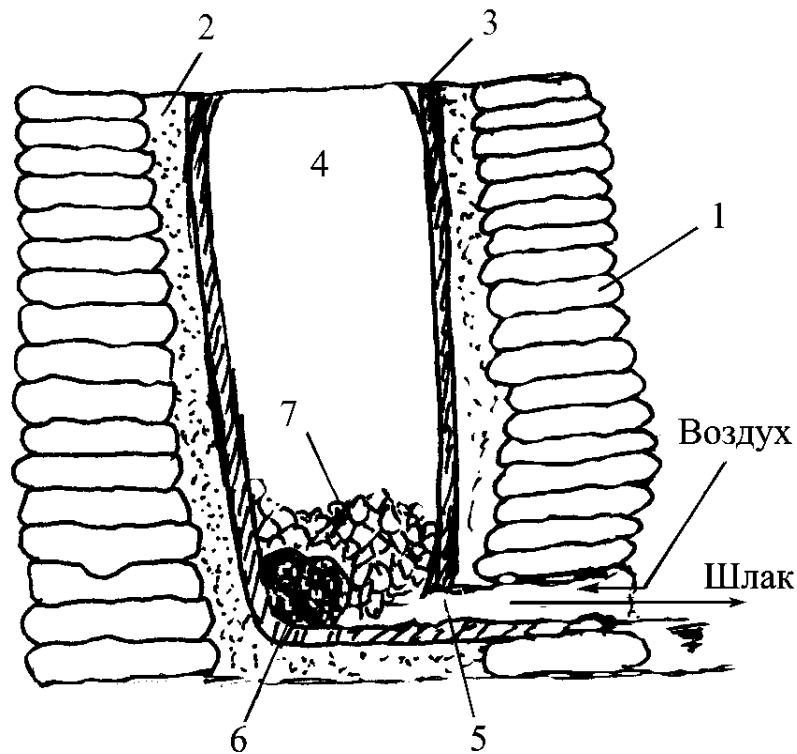


Рис. 2.1 Сыродутный горн:

1 – каменная кладка; 2 – уплотненный слой глины;
 3 – обмазка из огнеупорной глины; 4 – рабочее пространство горна; 5 – шлаковая решетка; 6 – крица;
 7 – зона горения угля.

Отдельно восстановленные кусочки железа, скапливаясь на лещади (дне) горна, слипались и образовывали пористый комок железа, пропитанный шлаком.

После завершения процесса плавки передняя стенка горна разбиралась, извлекалась крица, которую затем освобождали от шлака, проковывая вручную, и превращали бесформенный комок железа в первичную заготовку той или иной формы.

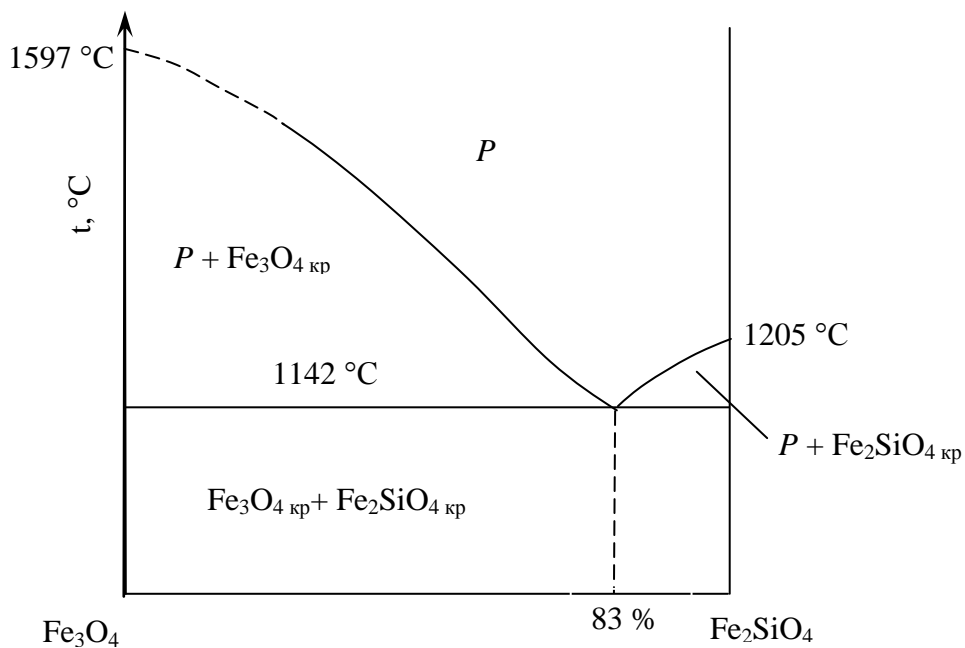


Рис. 2.2. Диаграмма состояния системы магнетит – фаялит

Перед началом новой плавки подновляли обмазку стен горна, закладывали проем в передней стенке горна, оставляя шлаковую летку; после уборки канавы и приямка от шлака можно было возобновлять загрузку горна и начинать новую плавку.

2.1. Горение угля в слое. Теоретическая температура горения

Кислород дутья, попадая через воздушную фурму (роль которой в сыродутном горне играет шлаковая летка) в раскаленный слой угля, окисляет углерод, образуя так называемую окислительную зону, включающую в себя кислородную зону, а также зону с максимальной концентрацией в газе диоксида углерода (фокус горения с максимальной температурой газа). Протяженность окислительной зоны перед фурмой, определяемая по исчезновению в газе диоксида углерода, зависит от количества дутья и реакционной способности топлива, количество дутья, в свою очередь, – от газопроницаемости шихты (слоя загруженных в горн материалов) и величины тяги, а реакционная способность топлива – от размера удельной поверхности его пористой структуры.

Древесный уголь имеет развитую внутреннюю поверхность и обладает высокой реакционной способностью, что при слабой интенсивности поступления в горн дутья ограничивает протяженность окислительной зоны перед фурмой слоем в два-три куска угля.

За пределами окислительной зоны фурменный газ содержит только восстановители (CO , H_2) и азот (рис. 2.3). Важно отметить, что ни CO_2 ,

ни H_2O при высоких температурах ($t > 900 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) в контакте с углеродом топлива долго существовать не могут и за пределами окислительной зоны (а в окислительной зоне CO_2 и H_2O находятся доли секунды), где температура поверхности куска топлива значительно выше $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, полностью переходят в CO и H_2 по реакциям $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ и $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2 + \text{CO}$.

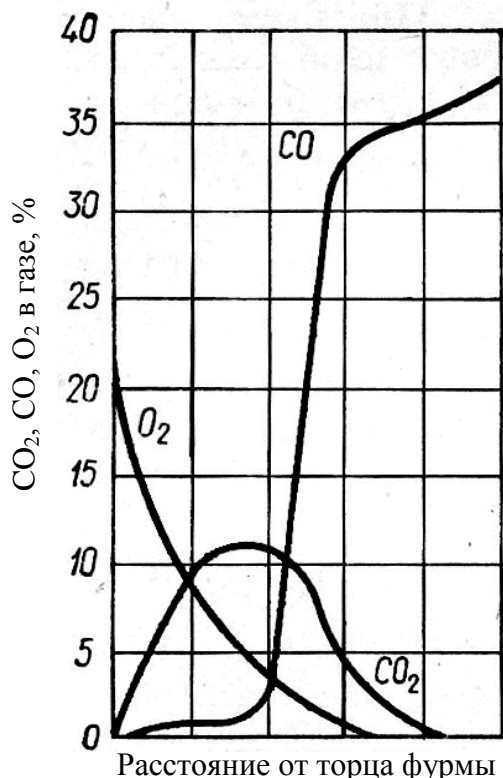


Рис. 2.3. Изменение состава газа по оси фурмы

Прежде чем перейти к расчету горения углерода топлива в кислороде дутья, подробнее рассмотрим состав воздуха. Мы еще со школьной скамьи помним объемный состав воздуха: 21 % кислорода и 79 % азота. Однако в действительности кроме кислорода

и азота сухой воздух содержит и другие газы, % по объему:

78,162 – азот;

20,862 – кислород;

0,943 – аргон;

0,031 – диоксид углерода;

$\approx 0,002$ – криптон, ксенон, неон, гелий, водород.

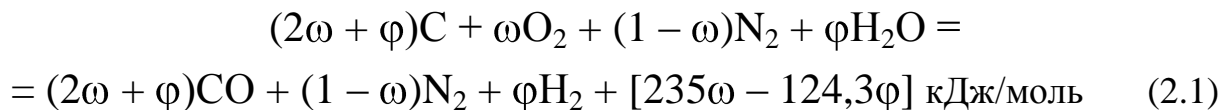
Плотность воздуха $\rho = 1,2922 \text{ кг/м}^3$.

Из всех прочих газов кислородсодержащим является только диоксид углерода, участвующий в окислении углерода топлива по реакции

$\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$, то есть с затратой только половины своего кислорода. Подобно влаге дутья, диоксид углерода обогащает дутье кислородом и сокращает расход дутья на сжигание (неполное горение) единицы углерода топлива. Поэтому, чтобы перейти к привычной нам бинарной смеси воздуха, добавим к кислороду дутья половину концентрации CO_2 , а все остальные добавки приплюсуем к азоту воздуха, тогда «бинарный» состав воздуха будет таким: 20,878 % кислорода, 79,122 % азота, или округленно – 20,9 % кислорода и 79,1 % азота.

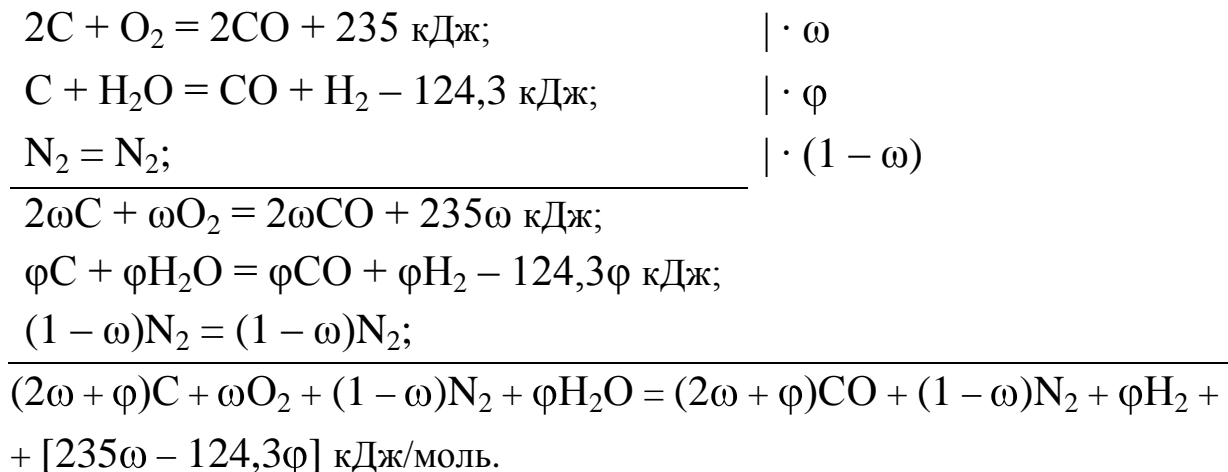
Эти значения и следует использовать в расчетах с атмосферным дутьем. В расчетах, не претендующих на высокую точность, к которым относятся и большинство металлургических расчетов, можно использовать привычный состав воздуха: 21 % O_2 и 79 % N_2 .

Рассчитаем состав фурменного газа за пределами окислительной зоны. Запишем уравнение реакции неполного горения углерода в кислороде дутья и окисления его влагой дутья для 1 моля сухого дутья:



Сухое дутье состоит из кислорода и азота. Если в дутье содержится ω кислорода ($\text{м}^3/\text{м}^3$ сухого дутья), то азот дополнит 1 моль, то есть будет $(1 - \omega)$. Влагу дутья пересчитаем также на сухое дутье и обозначим φ (моль/моль или $\text{м}^3/\text{м}^3$ сухого дутья). Стехиометрические коэффициенты перед углеродом и оксидом углерода будут одинаковыми (баланс углерода), и их легко находят с учетом того, что весь кислород дутья и влаги переходит только в оксид углерода: $(2\omega + \varphi)$.

Реакция (2.1) является суммой элементарных реакций:



Состав фурменного газа, м³/м³:

$$\text{CO} = \frac{2\omega + \varphi}{1 + \omega + 2\varphi}; \quad \text{H}_2 = \frac{\varphi}{1 + \omega + 2\varphi}; \quad \text{N}_2 = \frac{1 - \omega}{1 + \omega + 2\varphi}.$$

Например, если $\omega = 0,21$, а $\varphi = 0,01$ м³/м³ сухого дутья, то фурменный газ содержит: 35 % CO, 0,8 % H₂ и 64,2 % N₂.

Тепловой эффект реакции (2.1) можно рассчитать и непосредственно, используя те же теплоты образования реагирующих веществ:

$$Q_{\Sigma} = 117,5(2\omega + \varphi) - 241,8\varphi = 235\omega - 124,3\varphi \text{ кДж/моль сухого дутья.}$$

Теплота образования оксида углерода сознательно принята здесь для углерода кокса (табл. 2.1), чтобы читатель с первых шагов обучения привыкал к этой цифре, используемой на протяжении всего курса металлургии чугуна.

Т а б л и ц а 2. 1

Теплоты окисления различных форм свободного углерода

Форма углерода	Теплота сгорания			
	кДж/моль		кДж/кг	
	в CO ₂	в CO	в CO ₂	в CO
Графит	394,2	111,2	32850	9260
Алмаз	396,1	113,1	33010	9420
Аморфный углерод	404,6 – 409,4	121,6 – 126,4	33710 – 34120	10120 – 10530
Углерод кокса	400,5	117,5	33380	9790

Твердый углерод встречается в природе в двух кристаллических модификациях, в виде алмаза и графита. Алмаз термодинамически устойчив лишь при высоких давлениях. Практическая стабильность алмаза при обычных условиях объясняется большой энергией связи атомов углерода в его решетке, полностью затормаживающей переход алмаза в графит.

Конечным продуктом превращения растений в твердое топливо является свободный углерод лишь в форме графита. Каменные и древесные угли, каменноугольный кокс отличаются только величиной кристаллов графита.

Наиболее мелкие кристаллы графита обнаружены у так называемого аморфного углерода, к которому относится углерод сажи и углей. Каменноугольный кокс состоит из кристаллов графита, размер которых на один-два порядка меньше, чем у природного графита (15 – 20 против 300 – 2000 Å*).

Высокая удельная поверхностная энергия углерода угля и кокса приводит к увеличению ΔH_{298}^0 при их окислении.

Теплота сгорания углерода каменноугольного кокса принята как средняя арифметическая между графитом и аморфным углеродом в предположении, что степень графитизации углерода кокса в процессе его нагрева до температур его газификации в горне около 0,5. В технической литературе есть сведения о близости теплоты окисления углерода кокса в СО к 10 000 кДж/кг, однако до подтверждения этой информации будем придерживаться значения, принятого А. Н. Раммом (2340 ккал/кг).

Тепловой эффект окисления углерода кокса до СО рекомендуем просто запомнить (9790 кДж/кг C_k , или 117,5 кДж/моль C_k), так как он не внесен в опубликованные таблицы теплот образования СО (там содержатся данные только для графита). Поэтому и плавку в сыродутном горне рассчитаем также по условию окисления углерода кокса, а не углерода древесного угля.

Запись реакции (2.1) с обобщенными стехиометрическими коэффициентами можно рассматривать как алгоритм расчета всех характеристик неполного горения углерода топлива.

Рассчитаем теоретическую температуру горения углерода (кокса) в условиях его окисления до СО, или его «жаропроизводительность» (термин предложен Д. И. Менделеевым для полного окисления углерода и водорода топлив при стехиометрическом расходе воздуха).

По определению теоретической температурой горения топлива t_T , °С, называют температуру газообразных продуктов его горения, рассчитанную по условию, что все тепло, выделившееся в процессе его горения и привнесенное топливом и дутьем, поглощается полностью газообразными продуктами горения. Поскольку данное определение предполагает

* Ангстрем – внесистемная единица длины, принятая, например, для характеристики размеров кристаллических решеток в кристаллографии (1 Å = 0,1 нм).

изолированность газообразных продуктов горения от теплообмена, то эту температуру часто называют адиабатической. Важно отметить, что такая температура является абстракцией, максимально возможной температурой горения.

Для беззольных топлив теоретическая температура горения близка к максимальной, развиваемой этим топливом непосредственно за пределами окислительной зоны, а для углей и кокса, содержащих золу, она может заметно отличаться от экспериментально измеренной.

Однако энтальпию газов при теоретической температуре горения можно считать стартовым запасом тепла, расходуемого в процессе плавки, в том числе и на нагрев и плавление золы топлива.

Известно, что теплоемкость газов зависит от их температуры. Поэтому, чтобы при расчете теоретической температуры t_T избежать итерации, предварительно определяют не t_T , а энтальпию продуктов горения, которая в справочной информации табулирована по температуре газов $i_\phi = \bar{c}_0 t = f \bar{c}_0^*$ (см. Приложение). Определив i_ϕ , по таблицам легко находим соответствующую энтальпии газов теоретическую температуру горения:

$$J_\phi = \frac{Q_\Sigma + J_d + \varphi J_{H_2O} + \omega + \varphi J_C}{V_\Gamma}, \quad (2.2)$$

где Q_Σ – тепловой эффект реакции (2.1), Дж/моль сухого дутья; J_d , J_{H_2O} – энтальпии сухого дутья и влаги дутья при температуре дутья $\bar{c}_0 t_d$, $\bar{c}_{H_2O} t_d$, Дж/моль; J_C – энтальпия углерода угля (принята при температуре шлака t_u), Дж/моль С; V_Γ – выход фурменного газа, моль/моль сухого дутья, или

$$J_\phi = \frac{35\omega - 124,3\varphi \cdot 10^3 + \bar{c}_0 t_d + \varphi \bar{c}_{H_2O} t_d + \omega + \varphi \bar{c}_C t_u}{1 + \omega + 2\varphi}.$$

В качестве примера примем следующие исходные данные для расчета: $\omega = 0,21 \text{ м}^3 \text{ O}_2/\text{м}^3$ сухого дутья; $f = 7,9 \text{ г}/\text{м}^3$ влажного дутья (относительная

* Теплоемкость двухатомных фурменных газов приравнена здесь к теплоемкости сухого воздуха \bar{c}_0 .

влажность 60 %); $t_d = 15 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_C = t_u = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ (перегрев шлака над температурой плавления около $150 \text{ }^\circ\text{C}$); $J_C^{1300} = t_u \left(5,27 + 3,01 t_u \cdot 10^{-3} \right)$, Дж/моль. Тогда $J_d = \bar{c}_0 t_d = 436,1$ Дж/моль; $J_{\text{H}_2\text{O}} = \bar{c}_{\text{H}_2\text{O}} t_d = 506,4$ Дж/моль;

$$J_C^{1300} = 24\,940 \text{ Дж/моль}; \quad \varphi = \frac{0,00124f}{1 - 0,00124f} = 0,01 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ сухого дутья};$$

$$J_\phi = \frac{235000 \cdot 0,21 - 124300 \cdot 0,01 + 436 + 0,01 \cdot 506 + \left(\cdot 0,21 + 0,01 \right) 24940}{1 + 0,21 + 2 \cdot 0,01} =$$

$= 48190$ Дж/моль. В справочной литературе энтальпии газов даны в килоджоулях на кубический метр (кДж/м³), поэтому удобнее выражение

$$(2.2) \text{ привести к этим единицам измерения: } i_\phi = \frac{J_\phi}{22,4} = 2151 \text{ кДж/м}^3.$$

Отсюда $t_T = 1475 \text{ }^\circ\text{C}$.

Максимально возможная температура фурменных газов оказалась ниже температуры плавления железа ($1539 \text{ }^\circ\text{C}$). Отсюда становится понятно, почему железо в сыродутном горне находится в твердом виде.

Входящие в зависимость (2.2) величины можно отнести к 1 кг сгорающего на фурмах углерода топлива C_ϕ . Тогда

$$i_\phi = \frac{w_C + i_C + i_d v'_d}{v'_r},$$

где $w_C = 9790$ кДж/кг C_ϕ – тепловой эффект окисления С до СО;

$v'_d = \frac{1,8667}{2\omega + \varphi}$ – расход сухого дутья, м³/кг C_ϕ ; $v'_r = v'_d (1 + \omega + 2\varphi)$ – выход

фурменных газов, м³/кг C_ϕ ; $i_d = c_0 t_d - \varphi (10800 - c_{\text{H}_2\text{O}} t_d)$ –

теплосодержание дутья, кДж/м³ сухого дутья, за вычетом теплоты разложения влаги; $i_d v'_d$ – тепло, вносимое дутьем, кДж/кг C_ϕ , за вычетом

теплоты разложения влаги дутья; $i_C = t_u \left(2,73 + 0,251 t_u \cdot 10^{-3} \right)$ –

энтальпия углерода топлива, кДж/кг C_ϕ , при $t_C = t_u$.

$$\text{В нашем примере } i_\phi = \frac{9790 + 2080 + 4,34 \left[9,5 - 0,01 \left(0\,800 - 22,6 \right) \right]}{5,34}$$

$= 2151$ кДж/м³. Отсюда $t_T = 1475 \text{ }^\circ\text{C}$.

При $t_T \approx 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ в сыродутном горне крица и шлак, тем не менее, нагреваются не более чем до $1300 \text{ }^\circ\text{C}$. Разность $\Delta t = t_T - t_u$ зависит от соотношения теплоемкостей взаимодействующих потоков газа и шихты (от отношения их водяных чисел). Теплоемкость потока газов в сыродутном горне намного превосходит теплоемкость нагреваемой шихты, отсюда и высокие температуры покидающих горн газов ($700 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), и небольшая разность $\Delta t = t_T - t_u$ (примерно $200 \text{ }^\circ\text{C}$).

Сыродутный горн – агрегат периодического действия, поэтому в теплоемкость шихты входят не только затраты на ее нагрев и компенсация эндотермических эффектов химических превращений ее железорудной части, но и затраты тепла на нагрев огнеупорной кладки горна, тепловые потери через эту кладку.

Для классического противоточного теплообменника, к которому можно отнести доменную печь, разность температур газа и шлака, достигнутую в сыродутном горне, считают минимально допустимой.

Важно вчерне оценить значение разности температур $\Delta t = t_T - t_u$, чтобы правильно соотносить значение теоретических температур горения с реальным нагревом продукта. Железная крица буквально купается в шлаке, пропитана им и, естественно, принимает температуру шлака $t_e = t_u$.

2.2. Оценка богатства железных руд, используемых в сыродутном горне

Пустая порода железных руд подавляющего числа месторождений представлена кварцем SiO_2 , а орудиняющими минералами являются чаще всего гематит (Fe_2O_3 – гематитовые руды) или магнетит (Fe_3O_4 – магнетитовые руды). Руды Криворожского бассейна (Украина) и Курской магнитной аномалии (КМА, Россия) как раз и относятся к таким рудам.

Кремнезем SiO_2 руд в сыродутном горне шлакуется закисью железа, кроме того, в шлаке растворяется часть Fe_3O_4 (см. рис. 2.2).

Состав сложного вещества обычно выражают в массовых или объемных процентах. Однако в расчетах следует использовать не проценты, а доли единицы, имеющие ту же размерность, что и выбранная единица, например

килограмм на килограмм, кубический метр на кубический метр и т. д. В таблицах состав того или иного вещества (чугун, шлак, руды, воздух, фурменный газ и т. п.) будем выражать в привычных нам процентах (5 % углерода в чугуне, 21 % кислорода в сухом атмосферном воздухе и т. д.), а в формулах – в долях выбранной единицы массы или объема (0,05 кг С/кг чугуна, 0,21 м³ O₂/м³ сухого дутья и т. д.). Таким образом, числа, выражающие состав в процентах, в 100 раз больше, чем именованные в долях выбранных единиц измерения. Чтобы не было недопонимания в этом вопросе, достаточно вспомнить, что процент (*от лат. pro centum* – на сотню) по определению есть сотая доля какого-либо числа. Вот почему иногда в качестве такового числа выбирают не единицу, а число 100, например, составляют материальный баланс плавки в расчете на 100 кг чугуна, тогда процент совпадает к приспособленному к нему именованному числу 100. При составлении материального баланса плавки в расчете на 1 т чугуна раньше использовали тысячную долю, равную 0,1 %, – промиллю (*от лат. pro mille* – на тысячу), обозначаемую знаком ‰ и соответствующую удобной размерности массы килограмм на тонну (5 % С ≡ 50 ‰ ≡ 50 кг/т чугуна). Мы лишь изредка будем прибегать к этим приемам.

Во всех дальнейших расчетах компоненты шлака будем заключать в круглые скобки, руд – в угловые и, наконец, крицы (и чугуна) – в квадратные скобки. В некоторых случаях (для удобства) компоненты чугуна выделим индексом *e*, а шлака – *и*, например Fe_{*e*}, Si_{*e*}, C_{*e*} и SiO_{2*i*}, CaO_{*i*}.

Эвтектический шлак состоит из 83 % фаялита Fe₂SiO₄ и 17 % магнетита Fe₃O₄ и содержит железа $\frac{56 \cdot 2}{204} 0,83 + \frac{56 \cdot 3}{232} 0,17 = 0,5788$, или

57,88 %, и кремнезема $\frac{60}{204} 0,83 = 0,2441$, или 24,41 %. Отношение Fe к

SiO₂ в шлаке: $\frac{\langle \text{Fe} \rangle}{\langle \text{SiO}_2 \rangle} = \frac{57,88}{24,41} = 2,371$. Очевидно, что в используемых

рудах отношение Fe к SiO₂ должно быть больше 2,37.

Для гематитовой руды $\langle \text{Fe}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{SiO}_2 \rangle = 100\%$ при $\frac{\langle \text{Fe} \rangle}{\langle \text{SiO}_2 \rangle} = \frac{x_1}{1 - \xi_1 x_1} = 2,37$, где $\xi_1 = \frac{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{Fe}}} = \frac{160}{112} = 1,429$, содержание железа $x_1 = \langle \text{Fe} \rangle = 0,5403$, или 54,03 %, то есть для использования в сыродутной плавке гематитовая руда должна содержать более 54 % железа.

Для магнетитовой руды $\langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle + \langle \text{SiO}_2 \rangle = 100\%$ при $\frac{\langle \text{Fe} \rangle}{\langle \text{SiO}_2 \rangle} = \frac{x_2}{1 - \xi_2 x_2} = 2,37$, где $\xi_2 = \frac{M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{3M_{\text{Fe}}} = \frac{232}{168} = 1,381$, минимальное содержание железа $x_2 = \langle \text{Fe} \rangle = 0,5547$, или 55,47 %.

Чтобы оценить реальные концентрации железа в рудах, необходимо учесть (задаться) приемлемый для практики выход из руд железной крицы.

Составим баланс плавки по железу в расчете на единицу руды (например, на 1 кг руды):

$$\langle \text{Fe} \rangle = e_p + U_p(\text{Fe}), \quad (2.3)$$

где $\langle \text{Fe} \rangle$ – содержание железа в руде, кг/кг руды; e_p – выход крицы из руды, кг/кг руды; U_p – выход шлака из руды, кг/кг руды; (Fe) – содержание железа в шлаке, кг/кг шлака.

При этом считаем, что крица состоит из чистого железа*, то есть $[\text{Fe}] = 1$ кг/кг крицы.

Выход шлака из руды U_p определим по балансу кремнезема:

$$\langle \text{SiO}_2 \rangle = U_p(\text{SiO}_2).$$

Отсюда
$$U_p = \frac{\langle \text{SiO}_2 \rangle}{(\text{SiO}_2)}. \quad (2.4)$$

Подставив (2.4) в (2.3) и учитывая, что $\frac{\langle \text{Fe} \rangle}{\langle \text{SiO}_2 \rangle} = 2,37$, а $\langle \text{SiO}_2 \rangle = 1 - \xi \langle \text{Fe} \rangle$, получим $\langle \text{Fe} \rangle = \frac{e_p + 2,37}{1 + 2,37\xi}$, или, например, для гематитовой руды ($\xi_1 = 1,429$) $\langle \text{Fe} \rangle = 0,228 e_p + 0,54$.

У металлургов принято относить расход руды и выход шлака к единице готовой продукции: удельный расход руды $P = \frac{1}{e_p}$, кг/кг крицы;

удельный выход шлака $U = P \frac{\langle \text{SiO}_2 \rangle}{(\text{SiO}_2)}$, кг/кг крицы.

* Крица содержит до 0,1 % С и буквально следы других примесей.

Введем, кроме того, показатель, характеризующий степень утилизации руды, но назовем его степенью металлизации руды в процессе

$$\text{плавки: } \eta_{\text{Fe}} = \frac{e_p}{\langle \text{Fe} \rangle} 100 \%$$

Задаваясь выходом крицы из руды, определим состав руды и другие показатели плавки (табл. 2.2.).

Т а б л и ц а 2. 2

Показатели плавки сыродутного горна

e_p , кг/кг руды	Состав руды, %			η_{Fe} , %	P , кг/кг крицы	U , кг/кг крицы
	Fe	Fe_2O_3	SiO_2			
0,1	56,3	80,4	19,6	17,8	10,0	8,03
0,3	60,8	86,9	13,1	49,3	3,3	1,79
0,4	63,1	90,2	9,8	63,4	2,5	1,00
0,5	65,4	93,4	6,6	76,5	2,0	0,54
0,7	70,0	100,0	0,0	100,0	1,43	0,00

При загрузке в сыродутный горн «чистого» гематита ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 100\%$) шлак не образуется вообще. При этом крица оказалась бы не защищенной от науглероживания. В результате получилась бы не крица, а чугун, причем в жидком состоянии. Тот же результат был бы и у древних металлургов при попытке расплавить крицу, загрузив ее повторно (без руды) в сыродутный горн. Именно так, по-видимому, древние металлурги и познакомились с новым продуктом – чугуном, хотя история получения чугуна в кричных горнах излагается обычно по-другому.

Железистый шлак предохранял железную крицу не только от науглероживания, но и от перехода в нее вредной примеси – фосфора. Примеси фосфора содержатся обычно в бурых железняках, орудиняющим минералом которых является гетит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Отсутствие фосфора в сыродутном железе стало причиной сохранения в Швеции в XVIII веке, а в Финляндии даже в XIX веке, сыродутных печей для плавки фосфористых озерных и болотных руд. Пятиокись фосфора прочно удерживалась железистым шлаком сыродутных печей в виде соединения $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

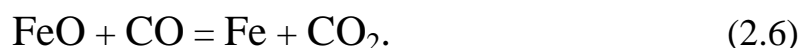
Естественно, что в сыродутных горнах металлурги использовали богатые руды ($\text{Fe} > 60\%$) с выходом шлака 500 – 1000 кг/т крицы, выборочно разрабатывая найденные месторождения железных руд.

2.3. Восстановление оксидов железа

Восстановление оксидов железа руды в сыродутном горне протекает непосредственно над очагом горения одновременно с плавлением руды, то есть при высоких температурах. При этом подавляющая масса оксидов восстанавливается прямым путем, а именно с расходом твердого углерода, когда газообразный продукт восстановления – оксид углерода. Например, реакция



является реакцией прямого восстановления. Механизмы протекания реакции (2.5) различны. Расплавившаяся закись железа в составе железистого шлака может контактировать с углем непосредственно, и тогда запись реакции (2.5) будет отражать и ее механизм. Однако большая часть FeO контактирует непосредственно не с углеродом угля, а с оксидом углерода, полученным при сжигании углерода в кислороде дутья перед фурмой:



Эта стадия представляет собой типичный вариант непрямого (косвенного) восстановления, когда в процессе восстановления расходуется оксид углерода, а газообразным продуктом восстановления является диоксид углерода. Таким образом, если диоксид углерода, присоединившись к печному газу, покидает горн и уходит с отходящими (колошниковыми) газами, то реализуется процесс непрямого восстановления. Однако при высоких температурах ($t > 900\text{ }^\circ\text{C}$) диоксид углерода реагирует с углеродом угля и вновь переходит в оксид углерода:



Просуммировав реакции (2.6) и (2.7), получим типичную реакцию прямого восстановления (2.5), но протекающую по иному механизму:

$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ – реакция косвенного восстановления;

$\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ – реакция Будуара

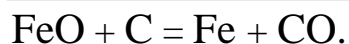
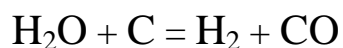
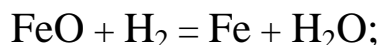
$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ – реакция прямого восстановления.

Таким образом, при взаимодействии оксидов железа с восстановительным газом (CO или H_2) реакция (2.7) является своеобразным фильтром, разделяющим реакции косвенного (2.6) и прямого (2.5) восстановления: если реакция (2.7) реализуется, происходит процесс прямого восстановления (2.5).

При участии в реакции (2.6) не оксида углерода, а водорода реакция (2.7) будет также несколько иной:

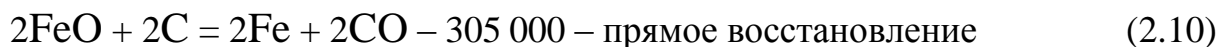
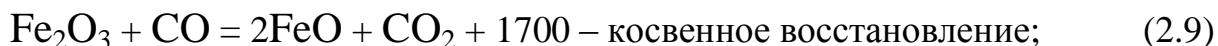


а реакция (2.5) будет представлять собой сумму реакций



При температурах больших, чем 900°C , реакции (2.7) и (2.8) протекают практически необратимо, поэтому область горна (печи) с $t > 900^\circ\text{C}$ будем относить к области, где протекают только реакции прямого восстановления.

Сыродутный процесс получения железной крицы – процесс периодический. Поэтому в процессе разогрева кладки горна и загруженной руды часть оксидов успеет восстановиться косвенным путем. Особенно легко реализуется стадия косвенного восстановления гематита до магнетита. Приняв в расчете схему восстановления $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ косвенным путем, а $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ – прямым, запишем реакции с их стандартными тепловыми эффектами, рассчитанными по теплотам образования исходных и конечных продуктов:

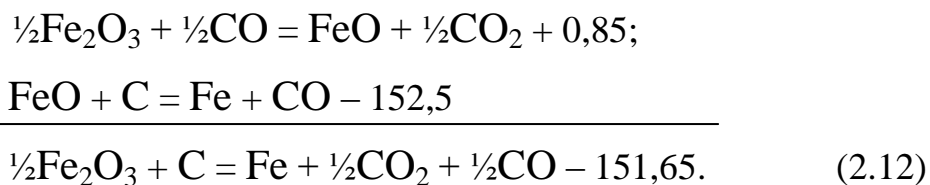


Представим теплоты образования оксидов железа и углерода кокса:

Оксид	Теплоты образования оксидов из элементов, кДж/моль
Fe ₂ O ₃	821,3
Fe ₃ O ₄	1116,7
FeO	269,9
CO	117,5
CO ₂	400,5

Ранее было отмечено, что в реакциях косвенного восстановления участвует оксид углерода, полученный при окислении углерода угля в кислороде дутья. Однако, и это очевидно, и оксид углерода, полученный в реакциях прямого восстановления, может и действительно участвует в реакциях косвенного восстановления, что и отражено в записи реакции (2.11) – реакции смешанного восстановления.

Реакции (2.9 – 2.11) удобнее записывать в расчете на 1 моль железа и использовать округленные значения тепловых эффектов, выраженных к тому же не в джоулях на моль, как обычно, а в килоджоулях на моль, то есть уменьшенных в 10³ раз:



Расчет тепловых эффектов реакций включает в себя погрешности определения теплот образования участвующих в ней реагентов, и округление значений эффектов в пределах 1 % вполне оправданно.

В реакции (2.12) углерод расходуется только на процесс восстановления оксидов железа. Эндотермический эффект реакции и нагрев участвующих в реакции реагентов осуществляются за счет сжигания углерода угля в кислороде дутья. Уже здесь четко разграничим две функции углерода топлива – как химического реагента (восстановителя) и как источника тепла. В связи с этим, реакция (2.12) в действительности протекает с гораздо большим избытком оксида углерода:



где $\text{C}_\text{ф}$ – количество углерода угля, сгоревшего у фурмы и генерирующего столько же оксида углерода, моль/моль Fe; C_d – количество углерода прямого восстановления, моль/моль Fe (этот углерод сгорает в кислороде оксидов железа и не доходит до фурм).

Казалось бы, ничего не изменилось, так как в правую и левую части уравнения (2.12) мы добавили $\text{C}_\text{ф}\text{CO}$ (2.13). Однако только запись уравнения (2.12) в виде (2.13) позволяет, во-первых, учесть действительный расход углерода и, во-вторых, оценить степень его химического недожога.

В реакциях прямого восстановления углерод окисляется до CO, реализуя лишь 30 % своей теплотворной способности ($\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$). В реакциях косвенного восстановления оксид углерода, окисляясь до CO_2 , реализует оставшиеся 70 % теплотворной способности углерода.

Металлургов всегда интересовала степень использования в агрегатах теплотворной способности углерода, и они предложили ряд показателей, прямо или косвенно характеризующих долю реализуемой в печи теплотворной способности углерода:

$$K_\text{C} = \frac{\Delta H_{\text{C} \rightarrow \text{CO}}^0 + \eta_{\text{CO}} \Delta H_{\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2}^0}{\Delta H_{\text{C} \rightarrow \text{CO}_2}^0} = 0,3 + 0,7\eta_{\text{CO}}; \quad \eta_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}_2 + \text{CO}}; \quad m = \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}.$$

Все эти показатели характеризуют теплотворную способность только газифицированного кислородом дутья или кислородом оксидов углерода топлива и не учитывают углерод, растворившийся в железе или вынесенный из печи потоками газов и шлака.

Показатель K_C непосредственно оценивает использование теплотворной способности углерода в долях единицы.

Показатель степени использования оксида углерода η_{CO} , как самостоятельный критерий, характеризует степень окисления CO в CO_2 , то есть охватывает только вторую ступень окисления углерода, в которой реализуется 70 % полной теплотворной способности углерода ($\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$), при этом, естественно, подразумевается, что первая ступень окисления углерода ($\text{C} \rightarrow \text{CO}$) всегда полностью реализована.

Показатели η_{CO} и m^* определяются по составу печных газов, указанному обычно в процентах по объему.

Показатель m удобен для оценки совершенства использования восстановительной способности газа в процессах восстановления оксидов, то есть он дублирует константу равновесия реакций. Например, для реакции

$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ константа равновесия $K_p = \frac{f_{\text{CO}_2} a_{\text{Fe}}}{f_{\text{CO}} a_{\text{FeO}}}$. Заменяв летучесть

парциальным давлением и учтя, что активности чистых компонентов равны единице, окончательно получим $K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{PN_{\text{CO}_2}}{N_{\text{CO}}} = \frac{\text{CO}_2^*}{\text{CO}^*}$. Сравнивая показатель m с K_p , можно оценить степень приближения процесса косвенного

восстановления к равновесию: $\xi = \frac{m}{K_p}$; $m \leq K_p$; $\xi \leq 1$.

Аналогично рассуждая, для этих же целей используют и показатель η_{CO} :

$$\eta_{\text{CO}} \leq \eta_{\text{CO}}^*, \quad \eta_{\text{CO}}^* = \frac{\text{CO}_2^*}{\text{CO}_2^* + \text{CO}^*} = \frac{K_p}{K_p + 1}; \quad \xi = \frac{\eta_{\text{CO}} / \left(1 - \eta_{\text{CO}}\right)}{\eta_{\text{CO}}^* / \left(1 - \eta_{\text{CO}}^*\right)},$$

где CO_2^* и CO^* – концентрации CO_2 и CO в условиях равновесия реакции косвенного восстановления оксида, % по объему.

Возвращаясь к записи реакции (2.11) в виде (2.13), отметим, что $C_{\text{ф}}$ – это расход сгоревшего у фурмы углерода, покрывающий все статьи расхода тепла в сыродутном горне:

$$C_{\text{ф}} = Y C_y - C_d - C_e,$$

где Y – расход сухого древесного угля, кг/кг крицы; C_y – содержание нелетучего углерода в угле, кг/кг угля; C_d – расход углерода на прямое восстановление оксидов, кг/кг крицы; C_e – расход углерода, растворенного в железе, кг/кг крицы.

Для расчета $C_{\text{ф}}$ примем расход сухого угля 4,0 кг/кг, содержание нелетучего углерода угля 0,83 кг/кг и $C_e = 0$.

* Показатель m ввел в практику расчетов Л. Грюнер, используя, однако, состав отходящих газов в весовых процентах. Далее CO_2 и CO в отношении CO_2/CO будем выражать только через объемные доли или проценты.

$$\text{Тогда } C_{\phi} = 4 \cdot 0,83 - \frac{12}{56} = 3,106 \text{ кг/кг крицы, или } C_{\phi} = 3,106 \frac{56}{12} =$$

$$= 14,49 \text{ моль/моль Fe, или } C_{\phi} = 14,49 \frac{100}{56} = 25,90 \text{ кмоль / 100 кг Fe.}$$

Реакция (2.13) окончательно будет иметь вид
 $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 + 14,49\text{CO} + C_d = \text{Fe} + 14,99\text{CO} + \frac{1}{2}\text{CO}_2 - 151,7 \text{ кДж/моль. (2.14)}$

Из записи (2.14) следует, что расход углерода как источника тепла в 15 раз превышает его расход как химического реагента (см. (2.12)). Степень использования оксида углерода в сыродутном горне чрезвычайно

низка: $\eta_{\text{CO}} = \frac{0,5}{14,99 + 0,5} = 0,03$, то есть всего 3 %!

Однако мы не учли косвенное восстановление Fe_2O_3 до Fe_3O_4 и FeO , перешедших в шлак в виде Fe_3O_4 и Fe_2SiO_4 . Для более точного расчета всех показателей необходимо определить условия плавки, что мы и сделаем при составлении материального и теплового балансов.

2.4. Материальный баланс сыродутного процесса

Исходные данные для расчета:

- гематитовая руда при выходе крицы 0,4 кг/кг руды имеет следующий состав, % по массе (см. разд. 2.2):

$\langle \text{Fe}_2\text{O}_3 \rangle$	$\langle \text{SiO}_2 \rangle$	$\langle \text{Fe} \rangle$	W
90,23	9,77	63,16	5

- расход сухой руды на 1 кг крицы – 2,5 кг;
- состав шлака, % по массе (см. диаграмму эвтектики на рис. 2.2):

$(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)$	(Fe_3O_4)	(Fe)
83	17	57,88

- выход шлака – 1 кг/кг крицы (см. разд. 1.2);
- состав древесного угля (в расчете на сухую массу), %:

A^C	Л. в.	$C_{\text{нел}}$	W
1,0	16,0	83,0	10,0

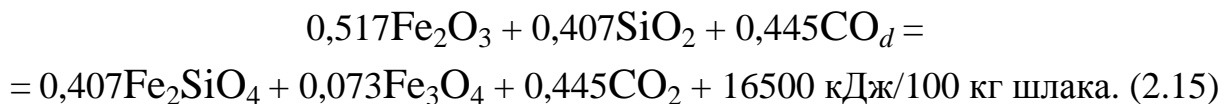
Здесь A^C – содержание золы угля; Л. в. – содержание летучих веществ; $C_{\text{нел}}$ – содержание нелетучего углерода угля; W – влажность угля;

- расход сухого угля – 4 кг/кг крицы;
- состав, % по объему, и выход летучих угля, м³/кг угля:

CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	Л. в.
4,6	15,7	18,4	60,5	0,8	0,332

- состав крицы – 100 % Fe;
- дутье – атмосферный воздух влажностью $f = 7,9$ г/м³, или 60 % насыщения при $t_d = + 15$ °С.

Перед сведением материального баланса плавки необходимо рассчитать (более точно, чем это мы делали до сих пор) показатели η_{CO} и K_C , учитывая и восстановление оксидов железа, перешедших в шлак. Выделим реакцию образования шлака (с учетом косвенного восстановления Fe₂O₃ до Fe₃O₄ и частично до FeO и взаимодействия образовавшейся закиси железа с кремнеземом руды) в расчете на 100 кг шлака (для удобства нахождения стехиометрических коэффициентов):



Стехиометрические коэффициенты при фаялите и магнитной окиси железа уравнения реакции (2.15) определяем делением их содержания в

шлаке (%!) на их молекулярные массы: $\frac{(Fe_2SiO_4)}{M_{(Fe_2SiO_4)}} = \frac{83}{204} = 0,407;$

$\frac{(Fe_3O_4)}{M_{(Fe_3O_4)}} = \frac{17}{232} = 0,073.$ Коэффициент при Fe₂O₃ определяем по балансу

железа по реакции (2.15): $0,407 + 0,073 \cdot \frac{3}{2} = 0,517.$

Если представить фаялит как 2FeO·SiO₂, то баланс SiO₂ будет соблюден, когда в левой части реакции (2.15) при SiO₂ будет тот же стехиометрический коэффициент, что и при фаялите, то есть 0,407.

Коэффициенты при CO и CO₂ определяем по дебалансу кислорода, связанного с железом: $0,517 \cdot 3 - (0,407 \cdot 2 + 0,073 \cdot 4) = 0,445.$ С учетом того, что восстановление Fe₂O₃ до Fe₃O₄ и до FeO, содержащегося в фаялите, происходит косвенным путем, то есть без изменения объема газовой фазы, этот коэффициент будет и при CO, и при CO₂.

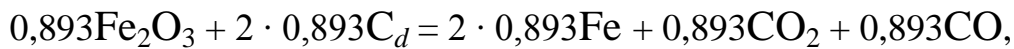
Для расчета теплового эффекта реакции (2.15) необходимо знать тепловой эффект реакции образования фаялита из FeO и SiO₂:



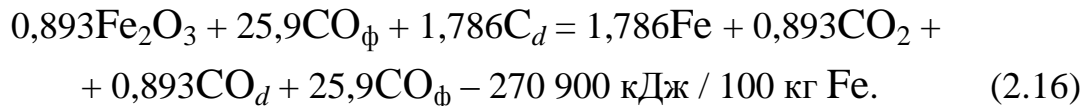
$$Q_{(2.15)} = [0,407 (2 \cdot 269,9 + 34,3) + 0,073 \cdot 1116,7 + 0,445 \cdot 400,5 - 0,517 \cdot 821,3 - 0,445 \cdot 117,5] 10^3 \approx 16 500 \text{ кДж/100 кг шлака}.$$

По исходному условию задачи 100 кг шлака образуется при получении 100 кг крицы (выход шлака 1 кг/кг крицы). Для восстановления

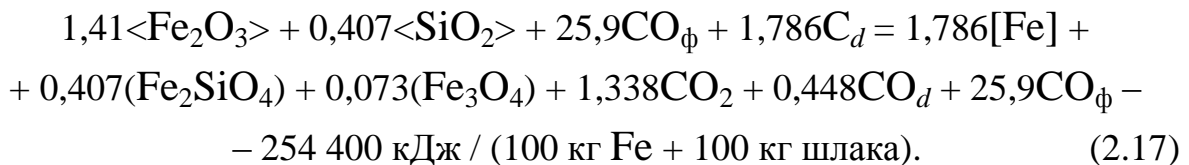
100 кг Fe по принятой схеме (2.11) потребуется $\frac{100}{112} = 0,893$ кмоль Fe₂O₃:



или, с учетом генерации CO при сжигании углерода угля в кислороде дутья (C_ф, см. (2.13)),



Просуммировав реакции (2.16) и (2.15), получим окончательную запись реакции восстановления гематитовой руды в сыродутном горне с образованием 100 кг Fe (крицы) и 100 кг эвтектического шлака:



В уравнении реакции (2.17) учитывается (заданный) общий расход газифицированного угля, что и позволяет точно рассчитать степень

использования оксида углерода: $\eta_{\text{CO}} = \frac{1,338}{27,686} = 0,048$, то есть 4,8 %, и

показатель K_C для нелетучего углерода угля (летучие угля мы не учитывали): $K_C = 0,3 + 0,7 \cdot 0,048 = 0,333$, или 33,3 %.

Для составления материального баланса плавки необходимо рассчитать расход (массу) сухого дутья:

$$G_d = v'_d C_\phi \rho_{\text{возд}} = \frac{1,8667}{2\omega + \varphi} C_\phi \frac{(1-\omega)M_{\text{N}_2} + \omega M_{\text{O}_2}}{22,4} = 4,341 \cdot 310,6 \cdot 1,2875 = 1736 \text{ кг / 100 кг крицы}$$

и вносимую дутьем влагу:

$$G_{\text{вл.д}} = \varphi v'_d C_{\phi} \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{22,4} = 0,01 \cdot 4,341 \cdot 310,6 \frac{18}{22,4} = 10,8 \text{ кг / 100 кг крицы.}$$

Представим материальный баланс в виде таблицы (табл. 2.3).

Т а б л и ц а 2.3

Материальный баланс сыродутной плавки, кг / 100 кг крицы

Поступило в горн		Получено	
Компонент	Масса	Компонент	Масса
Руда влажная	263,2	Крица	100,0
Уголь влажный	444,4	Шлак	100,0 (104,0)
Дутье влажное	1746,8	Колошниковый газ	2254,4 (2250,4)
Σ	2454,4	Σ	2454,4

П р и м е ч а н и е. Выход влажного колошникового газа определен по разности между суммой расхода и суммой первых двух статей прихода, но можно (и нужно) его рассчитать, чтобы свести баланс. В колошниковый газ переходит вся масса влажного дутья, масса влаги, углерода и летучих угля, часть кислорода оксидов железа руды и влага руды:

$$G_{\text{к.г}} = 1746,8 + (0,99 \cdot 400 + 44,4) + (1,338 \cdot 32 + 0,45 \cdot 16)^* + 13,2 = 2250,4 \text{ кг / 100 кг крицы.}$$

«Невязка» массы газа строго соответствует массе золы угля, которую не учли в выходе шлака, рассчитав последний по выходу его только из руды. Уточнение массы колошникового газа позволило обнаружить ошибку в расчете выхода шлака. Уточненные цифры расходной части баланса показаны в скобках.

Этот пример иллюстрирует необходимость расчета всех статей баланса, а использование принципа «остаточного обеспечения» той или иной статьи может быть оправдано лишь при отсутствии необходимой информации, и мы им воспользуемся при определении потерь тепла в тепловом балансе сыродутной плавки.

* См. уравнение реакции (2.17); разделение CO на CO_φ и CO_d было необходимо для учета кислорода, перешедшего в колошниковый газ.

Точное сведение материального баланса плавки свидетельствует о проведении точных расчетов, но вовсе не означает адекватности полученных расчетом величин реальным материальным характеристикам плавки. В нашем примере это относится к определению расхода дутья и выхода колошниковых газов. Расход дутья был определен по расходу дошедшего до фурмы углерода угля, который (при заданном общем расходе угля) зависит от развитости в горне процесса прямого восстановления оксидов железа руды. В принятой в расчете схеме восстановления только 43 % кислорода оксидов железа участвует в косвенном восстановлении. Это допущение принято исходя из общих представлений о сыродутном процессе. Насколько верны такие допущения, настолько же и «верны» расчеты. Можно, разумеется, варьировать долей кислорода оксидов железа, отнятого косвенным путем, и, выполнив серию расчетов, указать разумные границы возможных величин расхода дутья и выхода газа. Мы, подобно археологам, пытаемся мысленно воссоздать давно забытый очаг древнего производства железа, но не для того, чтобы продемонстрировать этот экспонат в музее истории технической культуры как вполне достоверный, а для того, чтобы познакомиться с методами «реставрации» ушедшего в прошлое процесса прямого получения железа непосредственно из руд, используя современный арсенал знаний в данной области.

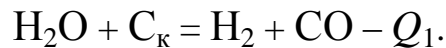
2.5. Тепловой баланс сыродутного процесса

Допущения, принятые в материальном балансе плавки (выбранная степень развития реакций косвенного и прямого восстановления оксидов железа), естественно отражаются в ее тепловом балансе.

Единственным источником тепла сыродутного процесса является теплота горения углерода угля в кислороде дутья ($C_f \rightarrow CO$). Но нас интересует реально выделившееся в горне тепло. Поэтому в теплоту неполного окисления углерода, сгоревшего у фурмы, необходимо включить энтальпию дутья и теплоту разложения его влаги. Различие знаков слагаемых приходной (как и расходной) части теплового баланса нас не должно смущать, так как отрицательное слагаемое лишь

корректирует общий приход тепла, которым действительно располагает плавка. В расходной части теплового баланса также используются и с той же целью различные слагаемые: нельзя рассматривать, например, энтальпию загружаемой в горн шихты или теплоту шлакообразования как источник тепла. Эти слагаемые лишь смягчают общий расход тепла и позволяют более точно оценить его в целом. Поэтому в приходной части баланса будет учтена теплота разложения влаги дутья, а в расходной – энтальпия загружаемых в горн материалов и теплота шлакообразования (в нашем примере – теплота образования фаялита $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$).

Может возникнуть вопрос: почему мы учитываем теплоту разложения влаги, а не эндотермический тепловой эффект взаимодействия паров воды с углеродом? Действительно, в горне протекает реакция



Вспомним, как подсчитывают ее эндотермический эффект: $Q_1 = q_{\text{CO}} - q_{\text{H}_2\text{O}}$, где q_{CO} – теплота образования CO из элементов (ΔH_{298}^f); $q_{\text{H}_2\text{O}}$ – теплота образования паров H_2O из элементов, а со знаком «минус» – теплота диссоциации H_2O .

Удобнее учитывать q_{CO} и $q_{\text{H}_2\text{O}}$ отдельно, используя вслед за Н. де Ватером (1864) принцип начального и конечного состояния, то есть принцип независимости теплового эффекта реакции от пути (механизма) превращения (закон Гесса, 1840 г.), разнося теплоты образования сложных веществ по разным статьям теплового баланса. Поскольку влага дутья участвует в окислении углерода, то она и учитывается при расчетах расхода дутья на окисление, например, 1 кг углерода топлива:

$$v'_\text{д} = \frac{1,8667}{2\omega + \varphi} \text{ (см. разд.2.1).}$$

Углерод топлива окисляется как бы в чистом кислороде со стандартным эффектом 9790 кДж/кг $\text{C}_\text{к}$, а влага дутья разлагается на водород и кислород также со стандартным эффектом, который указан в любом справочнике по термохимии (ΔH_{298}^f).

Аналогично рассуждая, можно то же сказать и о затратах тепла на восстановление. Например, восстановление закиси железа углеродом



где $Q_2 = q_{\text{CO}} - q_{\text{FeO}}$ (q_{CO} – теплота образования CO из элементов или теплота окисления C до CO, Дж/моль, q_{FeO} – теплота образования FeO из элементов, а со знаком «минус» – теплота диссоциации FeO на элементы, Дж/моль).

Поэтому тепловой эффект реакции либо учитывают в целом, либо раскладывают на два слагаемых: теплота диссоциации оксида (–) и теплота окисления C до CO (+).

Именно так и использовал закон Гесса Н. де Ватер, а, по его же словам, «после него и лучше него» Л. Белл и Л. Грюнер. Последний разделил теплоты диссоциации оксидов и теплоты окисления C до CO в реакциях прямого восстановления и CO до CO₂ в реакциях косвенного восстановления и разнес их по разные стороны теплового баланса, то есть в расходную и приходную части баланса, сознательно исказив картины прихода и расхода тепла (в доменной плавке), но выделив важную, по его мнению, своеобразную константу (для заданных условий плавки) *полезного расхода тепла*, формально не зависящую от принятой схемы восстановления оксидов (от степени прямого и косвенного восстановления).

Почти одновременно с Л. Грюнером в 70-х годах XIX века шведский металлург Р. Окерман предложил схему составления теплового баланса. Р. Окерман, опираясь на расчеты теплового эффекта реакций косвенного восстановления, выполненные еще в 1841 году Ж. Эбельманом, показавшим их термонеutralность, учитывал в расходной части баланса тепловой эффект только реакций прямого восстановления оксидов. Необходимо согласиться с мнением Эбельмана о малости теплового эффекта косвенного восстановления оксидов железа, но для полноты картины не следует все же полностью исключать его из теплового баланса, и даже не из-за точности расчета, а из-за удобства записи реакций по схеме смешанного восстановления.

Тепловой баланс сыродутной плавки выполним по схеме Окермана и для сравнения (и иллюстрации) по схеме Грюнера. Приведем также тепловой баланс по схеме Бунзена, учитывающей полную теплотворную способность используемого топлива в приходной части и химический недожог топлива (теплотворную способность колошникового газа) в его расходной части. Охватив все схемы расчета (табл. 2.4), использовавшиеся ранее (схема Бунзена) и в настоящее время (схемы Окермана и Грюнера), рекомендуем в дальнейшем применять схему Окермана как адекватно отражающую действительный приход и расход тепла, позволяющую правильно оценить тепловой КПД печи и K_T и коэффициент использования в ней топлива (КИТ), введенные теплотехниками, занимающимися вопросами сжигания топлива в различных нагревательных агрегатах.

Если бы мы располагали информацией о температуре и составе колошниковых газов, покидающих сыродутный горн, то можно было легко определить (рассчитать) степень прямого восстановления железа и потери тепла через кладку отдельной статьей. Это позволило бы, в свою очередь, достаточно точно рассчитать тепловой КПД горна.

Действительно использование тепла в печи контролируется коэффициентом K_T , представляющим собой отношение полезного затраченного тепла ко всему развиваемому в горне теплу:

$$K_T = \frac{Q_{\text{пол}}}{Q_{\Sigma}} = \frac{Q_{\Sigma} - Q_{\text{пот}}}{Q_{\Sigma}} = 1 - \frac{Q_{\text{пот}}}{Q_{\Sigma}}. \quad (2.18)$$

Чтобы коэффициент K_T одинаково характеризовал плавку, представленную по любой схеме теплового баланса, необходимо строго установить условия расчета Q_{Σ} . Источником тепла в горне является только углерод кокса, окислившийся в кислороде дутья до СО ($C_{\text{ф}} \rightarrow \text{СО}$). При этом необходимо учесть теплосодержание дутья за вычетом теплоты разложения влаги. Это учитывается в тепловом балансе, составленном по

схеме Окермана: $K_T = \frac{Q_{\text{пол}}}{Q_{\Sigma}} = 1 - \frac{22960}{29220} = 0,214$, или 21,4 %.

Если бы мы располагали информацией хотя бы о температуре колошниковых газов, то можно было выделить потери тепла через кладку, представив их в долях от общего прихода тепла z :

Т а б л и ц а 2.4

Тепловой баланс сыродутной плавки, кДж/кг крицы

Статья баланса	Схема Окермана	Схема Грюнера	Схема Бунзена
<i>Приход тепла</i>			
Теплотворная способность нелетучего углерода древесного угля (без учета летучих) $Y C_{\text{нел}} Q_{C \rightarrow CO_2} = 4,0 \cdot 0,83 \cdot 33375$	–	–	110 810
Неполное горение углерода топлива в кислороде дутья $w_C C_{\phi} = 9790 \cdot 3,106$	30 410	30 410	–
Теплосодержание дутья за вычетом теплоты разложения влаги дутья $i_d v_d C_{\phi} =$ $= [c_0 t_d - \varphi (10800 - c_{H_2O} t_d)] \frac{18667}{2\omega + \varphi} \times$ $\times (Y C_{\text{нел}} - C_d - C_e) = -88,3 \cdot 4,341 \cdot 3,106$	–1190	–1190	–1190
Окисление углерода прямого восстановления до CO $C_d Q_{C \rightarrow CO_2} = 1,786 \cdot 12 \cdot 9790 \cdot 10^{-2}$	–	2100	–
Окисление CO до CO ₂ в реакциях косвенного восстановления оксидов железа $C_i Q_{CO \rightarrow CO_2} = 1,338 \cdot 12 \cdot 23580 \cdot 10^{-2}$	–	3780	–
Итого	29 220	35 100	109 620
<i>Расход тепла</i>			
Восстановление оксидов железа за вычетом теплоты шлакообразования по реакции (2.17)	2550	–	–
Диссоциация оксидов железа за вычетом теплоты шлакообразования	–	8430	8430
Испарение влаги шихты $(0,444 + 0,132) 2450$	1410	1410	1410
Теплосодержание шихты ($t_{\text{ш}} = 15 \text{ }^\circ\text{C}$)	–10	–10	–10
Теплосодержание крицы ($t_e = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$)	850	850	850
Теплосодержание шлака ($t_{\text{ш}} = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$)	1460	1460	1460
Полезный расход тепла	6260	12 140	12 140
Тепловые потери	22 960	22 960	22 960
Химический недожог колошникового газа (его низшая теплотворная способность в расчете на 1 кг Fe без учета летучих)	–	–	74 520
Итого	29 920	35 100	109 620

$$K_T = \frac{Q_\Sigma - zQ_\Sigma - Q_{к.г}}{Q_\Sigma} = \left(-z \right) \frac{Q_{к.г}}{Q_\Sigma} \cong \left(-z \right) \frac{T_{к.г}}{T_T},$$

где z – потери тепла через кладку горна (в долях от общего прихода тепла); $Q_{к.г}$ – потери тепла с колошниковыми газами, кДж/кг крицы; $T_{к.г}$ – температура колошниковых газов, К; T_T – теоретическая температура горения углерода угля в горне, К.

Если принять $t_{к.г} = 900$ °С ($T_{к.г} = 1173$ К), то $K_T = (1 - 0,124) - \frac{1173}{1773} = 0,214$, или 21,4 %.

Задавшись $T_{к.г}$, значение z определим обратным пересчетом. Ошибка в определении K_T обусловлена достоверностью принятой в расчете степенью прямого восстановления железа в сыродутном горне. Если степень прямого восстановления железа завышена и действительное значение $r_d < 1^*$, то до фурм дойдет большее количество углерода и выделится большее количество тепла при его окислении на фурмах Q_Σ , а полезный расход тепла $Q_{пол}$ уменьшится в связи с более высоким эндотермическим эффектом реакций прямого восстановления железа. В результате значение K_T также уменьшится (см. (2.18)), и наоборот.

Введенный теплотехниками коэффициент использования топлива в различных агрегатах (КИТ) представляет собой произведение коэффициентов K_C и K_T :

$$\text{КИТ} = K_C K_T.$$

В нашем примере расчета сыродутной плавки $\text{КИТ} = 0,333 \cdot 0,214 = 0,071$, или 7 %. Наши пращурь были бы приятно удивлены, если бы узнали, что сыродутный горн имел КПД выше, чем паровозы их потомков. Впрочем, их потомки – современные доменщики также могут гордиться своими агрегатами, имеющими КИТ выше, чем в самых современных теплоэлектростанциях.

* По определению М. А. Павлова $r_d = \frac{\text{Fe}_d^{2+}}{\text{Fe}_0}$, то есть степень прямого восстановления железа равна отношению двухвалентного железа, восстановленного прямым путем, ко всему восстановленному железу.

3. ПРИМЕР РАСЧЕТА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПЛАВКИ В СЫРОДУТНОМ ГОРНЕ

Необходимо:

1. определить:

- состав руды;
- выход шлака;
- степень утилизации железа;
- теоретическую температуру горения топлива t_T ;
- степень использования оксида углерода η_{CO} ;
- степень использования теплотворной способности углерода K_C ;
- коэффициент использования тепла в горне K_T ;
- коэффициент использования топлива в горне КИТ;
- состав фурменных газов;
- удельную массу (плотность) летучих веществ угля, кг/м³ л. в.;

2. составить материальный и тепловой баланс плавки (тепловой баланс – по схемам Грюнера и Окермана).

Исходные данные расчета:

- руда – магнетитовая;
- выход крицы – 0,4 кг/кг руды;
- расход сухого угля – 5,0 кг/кг крицы;
- температура колошниковых газов – $t_{к.г} = 900$ °С;
- температура дутья – $t_d = 25$ °С;
- влажность дутья – $f = 20$ г/м³;
- температура крицы – $t_e = 1250$ °С;
- влага руды – $W_p = 5$ % по массе;
- состав древесного угля (в расчете на сухую массу), %:

A^C	Л. в.	$C_{\text{нел}}$	W_y
1,0	16,0	83,0	10,0

Здесь A^C – содержание золы угля; Л. в. – содержание летучих веществ;
 $C_{\text{нел}}$ – содержание нелетучего углерода угля; W_y – влажность угля;

- состав, % по объему, и выход летучих угля, м³/кг угля:

CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	Л. в.
4,6	15,7	18,4	60,5	0,8	0,332

Допущения, принимаемые в расчете:

- степень прямого восстановления – $r_d = 1$;
- пустая порода руды – 100 % SiO₂;
- углерод топлива, шлак и крица имеют одинаковую температуру – $t_e = t_u = t_c$;
- температура загружаемой шихты – $t_{ш} = 15$ °С;
- крица состоит из чистого железа – [Fe] = 1 кг/кг крицы;
- состав шлака, % по массе:

(Fe ₂ SiO ₄)	(Fe ₃ O ₄)	(Fe)
83	17	57,88

3.1. Оценка богатства железной руды

Необходимо найти состав руды: $\langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle$, $\langle \text{SiO}_2 \rangle$ и $\langle \text{Fe} \rangle$, кг/кг руды.

Состав руды определен двумя компонентами – магнетитом $\langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle$ и кремнеземом (100 % $\langle \text{SiO}_2 \rangle$):

$$\langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle + \langle \text{SiO}_2 \rangle = 1. \quad (3.1)$$

Уравнение (3.1) можно также записать в следующем виде*:

$$\langle \text{SiO}_2 \rangle = 1 - \langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle = 1 - \xi_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \langle \text{Fe} \rangle, \quad (3.2)$$

где $\xi_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{\langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle}{\langle \text{Fe} \rangle} = \frac{M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{3M_{\text{Fe}}} = \frac{232}{168} = 1,381.$

Кремнезем руды полностью переходит в шлак, следовательно, его содержание в руде равно его содержанию в шлаке и баланс SiO₂ будет выглядеть так:

* Для гематитовой руды расчет аналогичен.

$$\langle \text{SiO}_2 \rangle = U_p (\text{SiO}_2), \quad (3.3)$$

где U_p – выход шлака из руды, кг/кг руды; (SiO_2) – содержание кремнезема в шлаке, кг/кг шлака.

Железо руды $\langle \text{Fe} \rangle$ переходит в крицу и шлак, поэтому баланс железа будет выглядеть следующим образом, кг/кг руды:

$$\langle \text{Fe} \rangle = e_p + U_p (\text{Fe}), \quad (3.4)$$

где (Fe) – содержание железа в шлаке, кг/кг шлака; e_p – выход крицы из руды, кг/кг руды.

Запишем уравнение (3.3) в виде $U_p = \frac{\langle \text{SiO}_2 \rangle}{(\text{SiO}_2)}$ и подставим его в уравнение (3.4):

$$\langle \text{Fe} \rangle = e_p + \langle \text{SiO}_2 \rangle \frac{(\text{Fe})}{(\text{SiO}_2)}. \quad (3.5)$$

Таким образом, для нахождения неизвестных $\langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle$, $\langle \text{SiO}_2 \rangle$ и $\langle \text{Fe} \rangle$ имеем два уравнения: (3.2) и (3.5).

По условию дан эвтектический шлак, состоящий из 83 % Fe_2SiO_4 и 17 % Fe_3O_4 . Рассчитаем концентрации железа и кремнезема в шлаке:

$$\frac{2M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}} 0,83 + \frac{3M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} 0,17 = 0,5788, \text{ или } 57,88 \% \text{ Fe}; \quad \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}} 0,83 = 0,2441, \text{ или } 24,41 \% \text{ SiO}_2.$$

Отношение Fe к SiO_2 в шлаке $\frac{\langle \text{Fe} \rangle}{\langle \text{SiO}_2 \rangle} = \frac{57,88}{24,41} = 2,371$. Подставив в уравнение (3.5) полученное значение и значение $\langle \text{SiO}_2 \rangle$ из уравнения (3.2), получим $\langle \text{Fe} \rangle = e_p + 2,371(1 - \langle \text{Fe} \rangle \xi_{\text{Fe}_3\text{O}_4})$, далее, $\langle \text{Fe} \rangle = \frac{e_p + 2,371}{1 + 2,371 \xi_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} = \frac{0,4 + 2,371}{1 + 2,371 \cdot 1,381} = 0,6483$, или 64,83 %; $\langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle = \xi_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \langle \text{Fe} \rangle = 1,381 \cdot 0,6483 = 0,8953$, или 89,53 %; $\langle \text{SiO}_2 \rangle = 1 - 0,8953 = 0,1047$, или 10,47 %.

Удельный расход руды $P = \frac{1}{e_p} = \frac{1}{0,4} = 2,5$ кг/кг крицы. Удельный
 выход шлака $U = P U_p = P \frac{\langle \text{SiO}_2 \rangle}{(\text{SiO}_2)} = 2,5 \frac{0,1047}{0,2441} = 1,0723$ кг/кг крицы.

Степень металлизации руды в процессе плавки $\eta_{\text{Fe}} = \frac{e_p}{\langle \text{Fe} \rangle} 100 = 61,69 \%$.

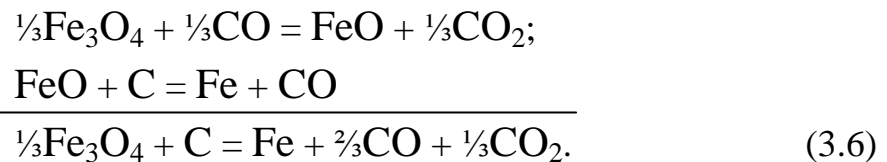
Показатели плавки сыродутного горна:

e_p , кг/кг руды	Состав руды, %			η_{Fe} , %	P , кг/кг крицы	U , кг/кг крицы
	Fe	Fe ₃ O ₄	SiO ₂			
0,4	64,83	89,53	10,47	61,69	2,5	1,0723

3.2. Восстановление оксидов железа

Сыродутный процесс получения железной крицы – процесс периодический. Поэтому в процессе разогрева кладки горна и загруженной руды часть оксидов успеет восстановиться косвенным путем. Принимаем в расчете следующую схему восстановления: косвенным путем Fe₃O₄ → FeO, а прямым – FeO → Fe.

Запишем реакции восстановления в расчете на 1 моль железа:



В результирующей реакции (3.6) углерод расходуется только на процесс восстановления оксидов железа. Эндотермический эффект реакции и нагрев участвующих в реакции реагентов осуществляется за счет сжигания углерода угля в кислороде дутья. Это и есть две функции углерода топлива – как химического реагента (восстановителя) и как источника тепла. Поэтому реакция (3.6) в действительности протекает с гораздо большим избытком оксида углерода:



где C_d – количество углерода прямого восстановления (этот углерод сгорает в кислороде оксидов железа и, естественно, не доходит до фурм),

моль/моль Fe; C_{ϕ} – количество углерода угля, сгоревшего у фурмы и генерирующего столько же оксида углерода, моль/моль Fe,

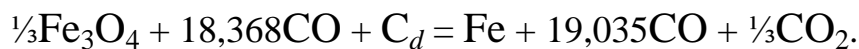
$$C_{\phi} = Y C_{\text{нел}} - C_d - C_e,$$

где Y – расход сухого древесного угля, кг/кг крицы; $C_{\text{нел}}$ – содержание нелетучего углерода в угле, кг/кг угля; C_d – расход углерода на прямое восстановление оксидов, кг/кг крицы; C_e – расход углерода, растворенного в железе, кг/кг крицы.

По условию задачи $r_d = 1$, следовательно, на прямое восстановление расходуется $\frac{12}{56}$ кг C_d / кг крицы. Расход сухого угля 5,0 кг/кг руды, содержание нелетучего углерода угля 0,83 кг/кг, и $C_e = 0$.

$$\begin{aligned} \text{Тогда } C_{\phi} &= 5 \cdot 0,83 - \frac{12}{56} = 3,936 \text{ кг/кг крицы, или } C_{\phi} = 3,936 \frac{56}{12} = \\ &= 18,368 \text{ моль / моль Fe, или } C_{\phi} = 18,386 \frac{100}{56} = 32,832 \text{ кмоль / 100 кг Fe.} \end{aligned}$$

Запишем реакцию (3.7) в окончательном виде:



3.3. Материальный баланс сыродутной плавки

Исходные данные для расчета:

- магнетитовая руда при выходе крицы 0,4 кг/кг руды имеет следующий состав, % по массе (см. разд. 3.1):

$\langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle$	$\langle \text{SiO}_2 \rangle$	$\langle \text{Fe} \rangle$	W
89,53	10,47	64,83	5

- расход сухой руды на 1 кг крицы $P = 2,5$ кг;
- выход шлака – 1,0723 кг/кг крицы (см. разд. 3.1).

Перед сведением материального баланса плавки необходимо рассчитать показатели η_{CO} и K_C , учитывая восстановление оксидов железа, перешедших в шлак. Выделим реакцию образования шлака (с учетом косвенного восстановления Fe_3O_4 до FeO и взаимодействия

образовавшейся закиси железа с кремнеземом руды) в расчете на 100 кг шлака (для удобства нахождения стехиометрических коэффициентов):



Стехиометрические коэффициенты при Fe_2SiO_4 и Fe_3O_4 определяем

по балансу железа: $\frac{(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)}{M_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}} = \frac{83}{204} = 0,407$ кмоль / 100 кг шлака;

$\frac{(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} = \frac{17}{232} = 0,073$ кмоль / 100 кг шлака; $\frac{2}{3} \cdot 0,407 + 0,073 = 0,344$ кмоль / 100 кг шлака. Отсюда

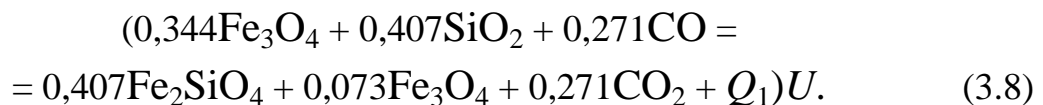


Поскольку Fe_2SiO_4 представляет собой $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, то для соблюдения баланса по SiO_2 необходимо иметь при SiO_2 тот же стехиометрический коэффициент, что и при Fe_2SiO_4 (то есть 0,407).

Коэффициенты при CO и CO_2 (они будут одинаковы, поскольку восстановление Fe_3O_4 до FeO идет косвенным путем и объем газовой фазы не меняется) находим по балансу кислорода, связанного с железом: $0,344 \cdot 4 - 0,407 \cdot 2 + 0,073 \cdot 4 = 0,271$ кмоль / 100 кг шлака.

По исходному условию задачи при получении 100 кг крицы образуется 107,23 кг шлака (выход шлака $U = 1,0723$ кг/кг крицы), поэтому все стехиометрические коэффициенты и тепловой эффект реакции умножаем на выход шлака.

Окончательно получаем:



Тепловой эффект реакции (3.8), кДж/100 кг шлака:

$$Q_1 = U \left[\begin{aligned} & 0,407 (\Delta H_{\text{FeO}}^0 + \Delta H_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^0) + 0,073 \Delta H_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 + 0,271 \Delta H_{\text{C} \rightarrow \text{CO}_2}^0 - \\ & - 0,344 \Delta H_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 - 0,271 \Delta H_{\text{C} \rightarrow \text{CO}}^0 \end{aligned} \right] 10^3;$$

$$Q_1 = 1,0723 \left[\begin{aligned} & 0,407 \cdot 269,9 + 34,2 + 0,073 \cdot 1116,7 + 0,271 \cdot 400,5 - \\ & - 0,344 \cdot 1116,7 - 0,271 \cdot 117,5 \end{aligned} \right] 10^3;$$

$$Q_1 = 8256,71 \text{ кДж} / 107,2 \text{ кг шлака.}$$

Для восстановления 100 кг Fe по принятой нами схеме потребуется:

$$\frac{100}{3M_{\text{Fe}}} = \frac{100}{168} = 0,595 \text{ кмоль } \text{Fe}_3\text{O}_4 / 100 \text{ кг крицы. Стехиометрический}$$

коэффициент при Fe: $3 \cdot 0,595 = 1,785$ кмоль / 100 кг крицы.

Окончательно получаем:

$$\begin{aligned} & 0,595\text{Fe}_3\text{O}_4 + (\text{C}_\phi - 0,271U)\text{CO} + 1,785\text{C}_d = \\ & = 1,785\text{Fe} + 0,595\text{CO}_2 + (\text{C}_\phi - 0,271U + 1,785 - 0,595)\text{CO} + Q_2. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Тепловой эффект реакции (3.9), кДж/100 кг крицы:

$$Q_2 = \left[\begin{aligned} & 0,595\Delta H_{\text{C} \rightarrow \text{CO}_2}^0 + (\text{C}_\phi - 0,271U + 1,785 - 0,595) \Delta H_{\text{C} \rightarrow \text{CO}}^0 - \\ & - (\text{C}_\phi - 0,271U) \Delta H_{\text{C} \rightarrow \text{CO}}^0 - 0,595\Delta H_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 \end{aligned} \right] 10^3;$$

$$Q_2 = \left[\begin{aligned} & 0,595 \cdot 400,5 + (2,832 - 0,271 \cdot 1,0723 + 1,785 - 0,595) \cdot 17,5 - \\ & - (2,832 - 0,271 \cdot 1,0723) \cdot 17,5 - 0,595 \cdot 1116,7 \end{aligned} \right] \cdot 10^3;$$

$$Q_2 = -286\,620 \text{ кДж/100 кг крицы.}$$

Просуммировав реакции (3.8) и (3.9), получим окончательную запись реакции восстановления гематитовой руды в сыродутном горне с образованием 100 кг Fe (крицы) и 100 кг эвтектического шлака (14):

$$\begin{aligned} & (0,595 + 0,344U)\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0,407U \text{SiO}_2 + \text{C}_\phi\text{CO} + 1,786\text{C}_d = \\ & = 1,786\text{Fe} + 0,407U \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 0,073U \text{Fe}_3\text{O}_4 + \\ & + (0,595 + 0,271U)\text{CO}_2 + (\text{C}_\phi - 0,271U + 1,786 - 0,595)\text{CO} + Q_3, \end{aligned}$$

где $Q_3 = Q_1U + Q_2 = -278\,363$ кДж / (100 кг крицы + 107,23 кг шлака).

Окончательно получим:

$$\begin{aligned} & 0,964 \langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle + 0,436 \langle \text{SiO}_2 \rangle + 32,832\text{CO} + 1,786\text{C}_d = \\ & = 1,786[\text{Fe}] + 0,436(\text{Fe}_2\text{SiO}_4) + 0,078(\text{Fe}_3\text{O}_4) + 0,886\text{CO}_2 + 33,732\text{CO} - \\ & \qquad \qquad \qquad 278\,363. \end{aligned} \quad (3.10)$$

В уравнении реакции (3.10) учитывается (заданный) общий расход газифицированного угля, что и позволяет точно рассчитать степень

использования оксида углерода $\eta_{\text{CO}} = \frac{0,886}{0,886 + 33,732} = 0,0256$ (то есть

2,56 %) и показатель K_{C} для нелетучего углерода угля (без учета летучих веществ угля): $K_{\text{C}} = 0,3 + 0,7 \cdot 0,0256 = 0,3179$, или 31,79 %.

Представим материальный баланс в виде таблицы (табл. 3.1).

Т а б л и ц а 3.1

Материальный баланс сыродутной плавки, кг / 100 кг крицы

Поступило в горн		Получено	
Компонент	Масса	Компонент	Масса
Руда влажная	263,2	Крица	100,0
Уголь влажный	555,5	Шлак	112,23
Дутье влажное	2157,47	Колошниковый газ	2763,93
Σ	2976,17	Σ	2976,16

Массу влаги руды находим из пропорции:

$$250 \text{ кг руды} + x \text{ кг влаги} = 100 \%;$$

$$x \text{ кг влаги} = 5 \%,$$

где x – масса влаги руды, кг / 100 кг крицы.

Отсюда масса влажной руды: $13,2 + 250 = 263,2$ кг / 100 кг крицы. Массу влажного угля находим аналогично: $500 + 55,5 = 555,5$ кг / 100 кг крицы.

$$\text{Влажность дутья } \varphi = \frac{0,00124f}{1 - 0,00124f} = 0,0254 \text{ м}^3/\text{м}^3. \text{ Расход (масса)}$$

$$\text{сухого дутья } G_{\text{д}} = v'_{\text{д}} C_{\text{ф}} \rho_{\text{возд}} = \frac{1,8667}{2\omega + \varphi} C_{\text{ф}} \frac{(1 - \omega)M_{\text{N}_2} + \omega M_{\text{O}_2}}{22,4} =$$

$$= 4,191 \cdot 393,6 \cdot 1,2875 = 2123,8 \text{ кг / 100 кг крицы. Вносимая дутьем влага}$$

$$G_{\text{вл.д}} = \varphi v'_{\text{д}} C_{\text{ф}} \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{22,4} = 0,0254 \cdot 4,191 \cdot 393,6 \frac{18}{22,4} = 33,67 \text{ кг / 100 кг крицы.}$$

В кричном горне зола угля полностью переходит в шлак, поэтому необходимо уточнить выход шлака с учетом зольности топлива: $107,23 + 500 \cdot 0,01 = 112,23$ кг / 100 кг крицы.

В колошниковый газ переходит влажное дутье (2157,47 кг / 100 кг крицы), загруженный уголь со всеми его составляющими компонентами,

кроме золы $(0,99 \cdot 500 + 55,5)$, часть кислорода оксидов железа руды $(0,886 \cdot 32 + 0,9 \cdot 16)^*$ и влага руды (13,2):

$$G_{к.г} = 2157,47 + (0,99 \cdot 500 + 55,5) + (0,886 \cdot 32 + 0,9 \cdot 16) + 13,2 = 2763,93 \text{ кг / 100 кг крицы.}$$

3.4. Тепловой баланс сыродутной плавки

Представим тепловой баланс в виде таблицы (табл. 3.2).

Т а б л и ц а 3.2

Тепловой баланс сыродутной плавки, кДж/кг крицы

Статья баланса	Схема Окермана	Схема Грюнера
<i>Приход тепла</i>		
Неполное горение углерода топлива в кислороде дутья	38 533	38 533
Теплосодержание дутья за вычетом теплоты разложения влаги дутья	-3974	-3974
Окисление углерода прямого восстановления до СО	–	2098
Окисление СО до СО ₂ в реакциях косвенного восстановления оксидов железа	–	2507
Итого	34 559	39 164
<i>Расход тепла</i>		
Восстановление оксидов железа за вычетом теплоты шлакообразования по реакции (3.10)	2784	–
Диссоциация оксидов железа за вычетом теплоты шлакообразования (3.10)	–	7389
Испарение влаги шихты $(0,555 + 0,132) \cdot 2450$	1683	1683
Теплосодержание шихты ($t_{ш} = 15 \text{ }^\circ\text{C}$)	-10	-10
Теплосодержание крицы ($t_e = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$)	850	850
Теплосодержание шлака ($t_u = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$)	1460	1460
<i>Полезный расход тепла</i>	<i>6767</i>	<i>11 372</i>
Тепловые потери	27 792	27 792
Итого	34 559	39 164

* По уравнению (3.10) весь кислород дутья находится в составе СО (левая часть уравнения), поэтому кислород оксидов железа находим по дебалансу кислорода, связанного с углеродом $(33,732 - 32,832) \cdot 16 + 0,886 \cdot 2 \cdot 16$.

Неполное горение углерода топлива в кислороде дутья дает $w_C C_\phi = 9790 \cdot 3,936 = 38533,44$ кДж/кг крицы, где w_C – теплота окисления углерода кокса до CO, кДж/кг.

Теплосодержание дутья, за вычетом теплоты разложения влаги дутья:

$$i_d v'_d C_\phi = [i_0 t_d - \varphi (10800 - c_{H_2O} t_d)] \frac{1,8667}{2\omega + \varphi} (C_{\text{нел}} - C_d - C_e) =$$

$$= [1,296 \cdot 25 - 0,0254(10800 - 1,493 \cdot 25)] \frac{1,8667}{2 \cdot 0,21 + 0,0254} 3,936 =$$

$$= -3974,07 \text{ кДж/кг крицы,}$$

где 10800 – расход тепла на разложение влаги дутья, кДж/м³.

Окисление углерода прямого восстановления до CO (3.10)

$$C_d Q_{C \rightarrow CO} = 1,786 \cdot 12 \cdot 9790 \cdot 10^{-2} = 2098 \text{ кДж/кг крицы.}$$

Окисление CO до CO₂ в реакциях косвенного восстановления оксидов железа $C_i Q_{CO \rightarrow CO_2} = 0,886 \cdot 12 \cdot 23580 \cdot 10^{-2} = 2507$ кДж/кг крицы.

3.5. Определение теоретической температуры горения топлива и КИТ

По нашему заданию $\omega = 0,21 \text{ м}^3/\text{м}^3$ сухого дутья. Тогда $\varphi = \frac{0,00124f}{1 - 0,00124f} = 0,0254 \text{ м}^3/\text{м}^3$ сухого дутья. Поскольку $t_C = t_u = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_d = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, то $J_C^{1250} = t_u (5,27 + 3,01 t_u \cdot 10^{-3}) = 1250 (15,27 + 3,01 \cdot 1,25) = 23790$ Дж/моль; $J_d = \bar{c}_0 t_d = 29,1 \cdot 25 = 727,5$ Дж/моль; $J_{H_2O} = \bar{c}_{H_2O} t_d = 33,52 \cdot 25 = 838$ Дж/моль. Тогда $J_\phi = \frac{235000 \cdot 0,21 - 124300 \cdot 0,0254 + 727,5 + 0,0254 \cdot 838 + (0,21 + 0,0254) 23790}{1 + 0,21 + 2 \cdot 0,0254} = 45636$ Дж/моль. Отсюда $t_T = 1402 \text{ }^\circ\text{C}$.

Использование тепла в печи контролируется коэффициентом K_T , представляющим отношение полезного затраченного тепла ко всему развиваемому в горне теплу:

$$K_T = \frac{Q_{\text{пол}}}{Q_\Sigma} = \frac{Q_\Sigma - Q_{\text{пот}}}{Q_\Sigma} = 1 - \frac{Q_{\text{пот}}}{Q_\Sigma}.$$

Чтобы коэффициент K_T одинаково характеризовал плавку, представленную по любой схеме теплового баланса, примем условия расчета Q_Σ . Источником тепла в горне является только углерод кокса, окислившийся в кислороде дутья до CO ($C_\phi \rightarrow CO$). При этом необходимо учесть теплосодержание дутья за вычетом теплоты разложения влаги, что учитывается в тепловом балансе, составленном по

$$\text{схеме Окермана: } K_T = 1 - \frac{Q_{\text{пот}}}{Q_\Sigma} = 1 - \frac{27792}{34559} = 0,1958, \text{ или } 19,58 \text{ \%}.$$

Располагая информацией о температуре колошниковых газов, покидающих сыродутный горн, определим потери тепла через кладку отдельной статьей, представив их в долях от общего прихода тепла z . Также это позволит достаточно точно рассчитать тепловой КПД горна:

$$K_T = \frac{Q_\Sigma - zQ_\Sigma - Q_{\text{к.г}}}{Q_\Sigma} = \left(-z \right) \frac{Q_{\text{к.г}}}{Q_\Sigma} \cong \left(-z \right) \frac{T_{\text{к.г}}}{T_T},$$

где z – потери тепла через кладку горна, доля от общего прихода тепла; $Q_{\text{к.г}}$ – потери тепла с колошниковыми газами, кДж/кг крицы; $T_{\text{к.г}}$ – температура колошниковых газов, К; T_T – теоретическая температура горения углерода угля в горне (≈ 1400 °С), К.

Поскольку $t_{\text{к.г}} = 900$ °С ($T_{\text{к.г}} = 1173$ К), то $K_T = (1 - 0,10) - \frac{1173}{1675} = 0,1958$, или 19,58 %. Задавись $T_{\text{к.г}}$, значение z определили обратным пересчетом.

Ошибка в определении K_T обусловлена достоверностью принятой в расчете степенью прямого восстановления железа в сыродутном горне. Если степень прямого восстановления железа завышена и действительное значение $r_d < 1$, то до фурм дойдет большее количество углерода и выделится большее количество тепла при его окислении на фурмах Q_Σ , а полезный расход тепла $Q_{\text{пол}}$ уменьшится в связи с большим эндотермическим эффектом реакций прямого восстановления железа. В результате значение K_T также понизится, и наоборот.

Коэффициент использования топлива КИТ = $K_C K_T$. В нашем случае КИТ = $0,3179 \cdot 0,1958 = 0,062$, или 6,2 %.

3.6. Определение состава фурменного газа и плотности летучих веществ угля

Уравнение реакции неполного горения углерода в кислороде дутья и окисления его влагой дутья имеет вид

$$(2\omega + \varphi)C + \omega O_2 + (1 - \omega)N_2 + \varphi H_2O = \\ = (2\omega + \varphi)CO + (1 - \omega)N_2 + \varphi H_2 + [235\omega - 124,3\varphi] \text{ кДж/моль.}$$

Отсюда состав фурменного газа, м³/м³:

$$CO = \frac{2\omega + \varphi}{1 + \omega + 2\varphi}; \quad H_2 = \frac{\varphi}{1 + \omega + 2\varphi}; \quad N_2 = \frac{1 - \omega}{1 + \omega + 2\varphi}.$$

В нашем случае $\omega = 0,21$ и $\varphi = 0,0254$ м³/м³ сухого дутья, следовательно, фурменный газ содержит: 35,3 % CO, 2,0 % H₂ и 62,7 % N₂.

Определим плотность летучих веществ угля, кг/м³:

$$\rho_{л.в} = \frac{0,046M_{CO_2} + 0,157M_{CO} + 0,184M_{CH_4} + 0,605M_{H_2} + 0,008M_{N_2}}{22,4} = \\ = 0,49 \text{ кг/м}^3 \text{ л. в.}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подробное знакомство с сыродутным процессом, а точнее, с его упрощенной моделью ставило целью сделать плавный переход к доменной плавке. В процессе знакомства с самым древним металлургическим процессом производства железа по реставрированной нами модели процесса вы ознакомились с некоторыми методиками металлургических расчетов, с показателями использования в горне тепловой и «химической» энергии газов, с коэффициентом использования топлива; научились рассчитывать расход дутья, выход и состав горновых и фурменных газов, выход, а при желании – и состав колошниковых газов, теоретическую температуру горения углерода топлива; ознакомились с методикой составления материального и теплового балансов плавки, наконец, четко разграничили процессы прямого и косвенного восстановления оксидов

железа по их тепловым эффектам и наглядно убедились в том, что расход углерода, покрывающий теплотребность сыродутного горна, во много раз превышает его расход как восстановителя, даже не уточняя последний равновесными условиями протекания, то есть не используя константы равновесия процессов косвенного восстановления оксидов железа.

Все это пригодится вам при дальнейшем изучении доменного процесса.

Библиографический список

1. **Андронов В. Н.** Экстракция черных металлов из природного и техногенного сырья. Доменный процесс / В. Н. Андронов. – Донецк : Норд-Пресс, 2009. – 377 с.
2. **Красавцев Н. И.** Очерки по металлургии чугуна / Н. И. Красавцев, И. А. Сировский. – М. : Металлургиздат, 1947. – 492 с.
3. **Черноусов П.И.** Металлургия железа в истории цивилизации : учеб. пособие / П. И. Черноусов, В. М. Мапельман, О. В. Голубев. – М. : МИСиС, 2006. – 350 с.
4. **Pleiner R.** Iron in Archeology: The European Bloomery Smelters / R. Pleiner. – Praha : Archeologický ústav AV, 2000. – 400 с.

Приложение

Теплосодержание газов ct , кДж/моль (кДж/м³),
в интервале температур $0 - t$ °С

t , °С	Воздух c_{0t}	H ₂ O	CO ₂
100	2,92 (130)	3,38 (151)	3,81 (170)
200	5,86 (261)	6,82 (304)	8,01 (357)
300	8,86 (395)	10,37 (462)	12,53 (550)
400	11,92 (532)	14,04 (626)	17,30 (772)
500	15,05 (671)	17,82 (795)	22,29 (994)
600	18,24 (814)	21,72 (969)	24,45 (1225)
700	21,51 (960)	25,75 (1149)	32,77 (1462)
800	24,82 (1107)	29,91 (1334)	38,21 (1705)
900	28,19 (1258)	34,21 (1526)	43,76 (1952)
1000	31,60 (1410)	38,62 (1723)	49,39 (2204)
1100	35,05 (1564)	43,15 (1925)	55,10 (2458)
1200	38,53 (1791)	47,49 (2132)	60,88 (2716)
1300	42,05 (1876)	52,53 (2344)	66,72 (2977)
1400	45,59 (2034)	57,36 (2559)	72,60 (3284)
1500	49,15 (2193)	62,29 (2779)	78,52 (3504)
1600	52,75 (2353)	67,28 (3002)	84,47 (3769)
1700	56,34 (2514)	72,38 (3229)	90,47 (4036)
1800	59,98 (2676)	77,52 (3459)	96,47 (4304)
1900	63,62 (2838)	82,72 (3691)	102,60 (4578)
2000	67,28 (3002)	87,99 (3926)	108,60 (4845)

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
1. Историческая справка.....	4
2. Сыродутный процесс получения кричного железа.....	15
2.1. Горение угля в слое. Теоретическая температура горения.....	17
2.2. Оценка богатства железных руд, используемых в сыродутном горне.....	24
2.3. Восстановление оксидов железа.....	28
2.4. Материальный баланс сыродутного процесса.....	33
2.5. Тепловой баланс сыродутного процесса	37
3. Пример расчета показателей плавки в сыродутном горне.....	43
3.1. Оценка богатства железной руды.....	44
3.2. Восстановление оксидов железа.....	46
3.3. Материальный баланс сыродутной плавки.....	47
3.4. Тепловой баланс сыродутной плавки.....	51
3.5. Определение теоретической температуры горения топлива и КИТ	52
3.6. Определение состава фурменного газа и плотности летучих веществ угля.....	54
Заключение.....	54
Библиографический список.....	55
<i>Приложение. Теплосодержание газов ct, кДж/моль (кДж/м³) в интервале температур $0 - t^{\circ}C$.....</i>	<i>56</i>

Лычёв Александр Владимирович
Андронов Валерий Николаевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ДОМЕННОГО ПРОЦЕССА**

Учебное пособие

Редактор *О. В. Махрова*
Технический редактор *А. И. Колодяжная*
Оригинал-макет подготовлен авторами

Директор Издательства Политехнического университета *А. В. Иванов*

Свод. темплан 2010 г.

Лицензия ЛР № 020593 от 07.08.97

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, т. 2; 95 3005 – учебная литература

Подписано в печать . Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. . Тираж 100. Заказ .

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет.
Издательство Политехнического университета,
член Издательско-полиграфической ассоциации университетов России.
Адрес университета и издательства:
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.