

ТЕХНОЛОГІЯ РІДКОФАЗНОЇ ВІДНОВНОЇ ПЛАВКИ¹

Л. Є. Мухіна

Національний технічний університет України

„Київський політехнічний інститут”

Наведена технологія рідкофазної відновної плавки вторинних ресурсоцінних оксидовмістких матеріалів. Проаналізовані процеси тепло- та масообміну в системі шлак-окатиш. Досліджена поведінка вуглецю в процесі плавки відвальних електросталеплавильних шлаків.

Приведена технология жидкофазной восстановительной плавки вторичных ресурсоценных оксидосодержащих материалов. Проанализированы процессы тепло- и массообмена в системе шлак-окатыш. Исследовано поведение углерода в процессе плавки отвалных электросталеплавильных шлаков.

The technology of liquid-phase reducing fusion with recycling rich resources of oxide inclusive materials is described. Process of heat- and mass exchanges in the ash-pellet system were analyzed. The behavior of carbon in melting wasted arc-furnace ashes is researched.

Робота присвячена розробленню технології рідкофазної відновної плавки вторинних ресурсоцінних оксидовмістких матеріалів. Дана технологія полягає в тому, що методом рідкофазної відновної плавки в ДСП проводять відновлення оксидів металів вуглецем, з подальшим отриманням високоякісного металу. Це дозволяє вирішити проблеми економного використання ресурсоцінних матеріалів, що утворилися в результаті виробництва металопродукції в чорній металургії, та проблеми охорони навколишнього середовища.

Залучення вторинних матеріалів в сировинний оборот дає можливість підприємствам в певній мірі вирішувати проблеми забезпечення сировиною, знизити витрати на їх вилучення і переробку. Сучасна концепція утилізації відходів на металургійних підприємствах передбачає

¹ Робота виконана під керівництвом:

– доктора технічних наук, професора Костякова В.М., ФТІМС НАН України;

– доктора технічних наук, професора Богушевського В.С., НТУУ „КПІ”

багаторазове використання вторинних ресурсоцінних матеріалів для власних потреб підприємства або за його кордонами за умови їх переробки. Однією з перспективних технологій переробки оксидовмістких матеріалів є рідкофазне відновлювання металів в процесі плавки. Ця технологія має досить переконливі дані, які підтверджують ефективність цього способу плавки.

Встановлено, що при розчиненні відновленого елемента в металевому розплаві, настає зміна величини енергії Гіббса системи і відбувається більш повне відновлення оксиду заліза за рахунок зменшення активності відновленого елемента при переході його в розчин. Зменшення загальної енергії системи при утворенні розчину знижує температуру відновлення ведучого елемента і витрат електроенергії на відновлення. При цьому більш низька активність ведучого елемента зменшує парціальний тиск пари відновленого елемента, а отже і його втрати з газовою фазою. В металевому розчині за рахунок зменшення активності компонентів знижується ступінь взаємодії елементів з монооксидом вуглецю, а скорочення вторинного карбідоутворення збільшує вилучення ведучих елементів, поліпшуючи умови протікання металургійних процесів у печі за рахунок зменшення кількості шлаку [1].

Відомо, що період плавлення шихти і, у першу чергу, окатишів та інших оксидовмістких матеріалів у дуговій печі, характеризується різноманіттям процесів масо- і теплопередачі, обумовлених дією як теплотехнічних, так і технологічних факторів. Під технологічними факторами розуміється сукупність фізико-хімічних процесів, що супроводжують плавлення: зневуглецьовування ванни, шлакоутворення, окиснення металу киснем атмосфери печі та інше.

Відомо, що оксиди металів можуть бути відновлені вуглецем. Згідно з існуючою теорією, при взаємодії вуглецю з оксидами металів важлива роль належить процесам переходу оксидів в пароподібний стан і переносу парів на поверхню відновника. У цьому випадку основним відновним агентом є вуглець, на поверхні якого і протікають реакції відновлення [2].

При рідкофазній відновній плавці фізико-хімічні процеси, що протікають в рідкій ванні, включають в себе термічний розклад складних сполук; відновлення оксидів металів; плавлення шихти і утворення рідких фаз; розділення металічної і шлакової фаз.

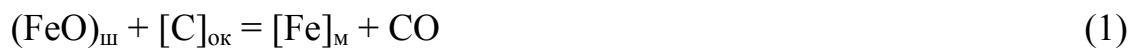
За аналогією з плавкою металізованих окатишів в дугових печах процес розчинення шихти із оксидовмістких матеріалів в рідкій ванні має підпорядковане значення у порівнянні з плавленням. Розчинення у чистому вигляді проходить у тому випадку, коли температура плавлення шихти перевищує температуру рідкої ванни. В умовах рідкофазної відновної плавки оксидовмісткої шихти спостерігається зворотне

співвідношення температур. Температура ванни зазвичай перевищує 1673 – 1753 К – це інтервал температур, в якому знаходяться температури плавлення оксидовміщуючої шихти.

Кінетика нагріву і плавлення одиничного брикету або окатиша зазвичай розглядається на основі моделі передачі тепла теплопровідністю в тілі сферичної форми з граничними умовами третього роду при постійній температурі навколишнього середовища.

При завантаженні холодної шихти на її поверхні може утворюватись шар намерзлого металу або шлаку.

Нагрів і плавлення перших порцій руднопаливних окатишів, що завантажуються на поверхню рідкого металу, здійснюється на поверхні металічної фази через велику різницю їх густин. По мірі нагріву та розплавлення окатишів, що завантажуються в піч, збільшується кількість утворюваного шлаку, і подальші процеси нагріву і плавлення окатишів протікають переважно в шлаковій фазі. Відразу ж після потрапляння окатишів в шлак починається взаємодія вуглецю, що міститься в поверхневих шарах окатиша, з оксидами заліза шлаку за реакцією:



Це призводить до спінування шлаку і флотації плаваючих в ньому окатишів. По мірі прогріву окатишу починається відновлення оксидів заліза вуглецем окатиша за реакціями:



Металізація окатишів супроводжується виділенням монооксиду вуглецю, що обумовлює кипіння шлаку і, як наслідок, інтенсифікацію процесів тепло- та масообміну в системі шлак-окатиш. Враховуючи те, що теплообмін з бокової поверхні окатиша залежить від швидкості його переміщення в шлаці, зміна швидкості визначається у відповідності з рівнянням:

$$\frac{dT}{d\tau} \cdot (m \cdot \vec{u}) = \vec{F} \quad (4)$$

де \bar{u} – швидкість руху окатиша; m – маса окатиша; τ – поточний час; \bar{F} – вектор результуючої сили, що діє на окатиш ($\bar{F} = F_1 + F_2 + F_3$). Тут $F_1 = \gamma_{ш} V_0 g$ – архімедова сила, що діє на частку в рідині; $F_2 = \gamma_0 V_0 g$ – гравітаційна сила; $F_3 = \gamma_{ш} u^2 / 2 \cdot b \cdot S_0$ – лобовий опір; $\gamma_{ш}$, γ_0 – щільність шлаку і окатишу, V_0 – об’єм окатишу, S_0 – бокова поверхня окатишу, b – коефіцієнт аерогідродинамічного опору; g – сила тяжіння.

Теплофізичні характеристики матеріалів наведені в таблиці 1.

В результаті плавки на рідкій ванні оксидопаливних окатишів проходить їх нагрівання і плавлення в шлаковому шарі, а також часткове розплавлення в рідкому металі. Монооксид вуглецю, що утворюється, в результаті відновлення оксиду металу спінує шлак і утворюється твердо-рідка фаза. Інтенсивне перемішування цієї фази обумовлює значне збільшення швидкості протікання теплообмінних процесів між твердою фазою (окатишем) і рідким шлаком і приводить до того, що в момент розплавлення шихти відновні процеси повністю закінчуються.

Таблиця 1

Теплофізичні характеристики матеріалів

Властивості	Окатиш		Шлак системи FeO–SiO ₂ –CaO–MgO–Al ₂ O ₃
	Температура, К		
	293–1273	1273–1773	
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)	1,261	2,94	2,7
Теплоємність, кДж/(кг·К)	0,77	0,2	1,1
Густина, т/м ³	2,5	7,6	2,8
Температура плавлення, К	–	1773	–
Скрита теплота плавлення, кДж/кг	–	326	–
Динамічна в’язкість, кг/(м·с)	–	–	0,036

Таким чином, спираючись на дані випробовувань і математичні розрахунки встановлено, що відновлення металу із оксидних сполук проходить в твердо-рідкій фазі спіненого шлаку. Цьому сприяють також інтенсивне перемішування рідкого металу за рахунок електромагнітних сил, що виникають при протіканні струму, і газодинамічний тиск у приелектродній області горіння дуги постійного струму.

При проведенні досліджень використовувалась лабораторна дугова піч постійного та дугова піч змінного струму місткістю 0,5 т, які розміщені на дослідно-промисловій базі ФТІМС НАН України. Дугова піч постійного струму показана на рис.1.

Досліджена поведінка вуглецю в процесі плавки відвальних електросталеплавильних шлаків, що вміщують оксиди хрому та заліза. Дослідні плавки проведені в двох напрямках: в рідкому болоті чавуну та шлаку [3].



Рис. 1. – Лабораторна дугова піч постійного струму

В якості шихтових матеріалів використовували чавун, відвальний шлак, що вміщує (%): 26,76 SiO_2 ; 3,94 Al_2O_3 ; 2,7 Fe_2O ; 10,84 CaO ; 9,6 MgO ; 8,76 MnO ; 28,36 Cr_2O_3 і коксик марки КЗ.

Проведені раніше дослідження поведінки хрому в процесі переплавки шлаку показали, що при плавці в рідкому болоті чавуну ступінь відновлення хрому складає 96 %, а в рідкому болоті шлаку вона не перевищує 90 %. Це свідчить про те, що технологічні параметри плавки впливають на характер протікання відновних процесів, а відповідно й на поведінку вуглецю.

При рідкофазній відновній плавці відновлення оксидів проходить в твердо-рідкій фазі спіненого шлаку, де має місце інтенсивний теплообмін між частинкою оксиду і шлаком внаслідок перемішування розплаву. В результаті цього швидкість протікання масообмінних процесів між частинкою коксу і киснем атмосфери печі збільшується, що і підвищує угар вуглецю. В усіх плавках частина вуглецю йде на науглецьовування металічного розплаву і втрати зі шлаком внаслідок спливання коксу на поверхню рідкої ванни.

Слід відмітити, що при плавці шлаку в рідкому чавуні при підвищеній витраті вуглецю ступінь відновлення хрому вищий ніж при плавці в рідкому

шлаку. Це свідчить про те, що при плавці в рідкому чавуні відновні процеси проходять більш повно.

Таким чином, проведені дослідження показали, що механізм процесів, що протікають при плавці в шлаку та в рідкому чавуні і шлаку, ідентичний. Однак при великому надлишку вуглецю спостерігається підвищена його витрата на вигар.

При рідкофазній відновній плавці нагрів і плавлення перших порцій, що завантажуються на поверхню рідкого металу оксидовміщуючого матеріалу, здійснюється на поверхні металевої фази через велику різницю їх густин.

По мірі нагріву і розплавлення шматків шихти, які завантажені в піч, збільшується кількість шлаку. Подальші процеси нагріву і плавлення шихти протікають переважно в шлаковій фазі. По мірі нагріву шматків шихти починається відновлення оксидів металів вуглецем. Причому, цей процес може бути завершений до розплавлення шихти, що включає оксидовмісткі матеріали. Процеси відновлення супроводжуються виділенням монооксиду вуглецю, що обумовлює спінення шлаку і, як наслідок, інтенсифікацію процесів масо- та теплообміну в рідкій ванні печі.

В Фізико-технологічному інституті металів і сплавів НАН України вивчено вплив режимів відновної плавки відвальних шлаків на основні показники процесу [4].

Метою даного дослідження є вияв впливу тривалості відновного періоду на енерговитрати при веденні процесу розплавлення шлаку в рідкому чавуні і рідкому шлаці.

Плавки відвальних електросталеплавильних шлаків, що вміщують 28,36 % Cr_2O_3 і 2,7 % Fe_2O_3 , проведені в дуговій сталеплавильній печі постійного струму з основною футерівкою. В якості відновника виступає коксик марки КЗ.

Аналіз показує, що режим плавки шлаку суттєво впливає на показники процесу. Так, тривалість відновного періоду при плавці в рідкому шлаці склала 76,15 % від загального часу плавки, що перевищує в 2 рази показники плавки в рідкому чавуні. Це можна пояснити деякими особливостями протікання тепло- та масообмінних процесів, що мають місце в досліджуваних режимах плавки. Так, при плавці шлаку в рідкому чавуні внаслідок особливостей протікання теплових процесів у ванні печі взаємодія оксидів металів з вуглецем практично починається вже з моменту завантаження першої порції шихти. Внаслідок цієї взаємодії виділяється монооксид вуглецю, який спінює рідкий шлак, і над поверхнею металевої ванни утворюється шар твердо-рідкої фази.

Перемішування твердо рідкої фази монооксидом вуглецю, що виділяється, і потоком газу в приелектродній області горіння дуги в зоні інтенсивного теплообміну забезпечує протікання відновних процесів з

більшою швидкістю [5]. В результаті цього тривалість відновного періоду при плавці в рідкому чавуні скорочується в порівнянні з плавкою в рідкому шлаці. Це підтверджується отриманими експериментальними даними дослідження.

Висновки

1. Дослідження показують, що тривалість відновного періоду суттєво впливає на витрати енергії в цьому періоді плавки на відновлення оксидів.

2. При плавці в рідкому шлаці на відновлення оксидів витрачається 55,88 % енергії від сумарної її витрати на всі періоди плавки, в той час як при плавці в рідкому чавуні витрата енергії в 3,2 рази менша. Збільшення тривалості відновного періоду плавки шлаку суттєво впливає на питому витрату електроенергії. Так при плавці у рідкому чавуні витрата становила 2,95 кВт·год/кг, а для плавки у рідкому шлаці склала в середньому 12,44 кВт·год/кг. Режим плавки не впливає на вихід металічної основи зі шлаку, але впливає на ступінь відновлення хрому. Для плавки в рідкому шлаці вона не перевищує 90 %,

3. Таким чином, встановлено, що при плавці шлаку в рідкому чавуні тривалість відновного періоду значно менша в порівнянні з плавкою у рідкому шлаці. Це пояснюється особливостями протікання масообмінних процесів в зоні інтенсивного теплообміну. В результаті питома витрата електроенергії в цьому режимі плавки значно менша в порівнянні з плавкою в рідкому шлаці .

Література

1. Карботермическое восстановление металлов из электролитного шлака в плазменной печи / В.Н.Костяков, Е.В.Полетаев, Г.М.Григоренко и др. // Проблемы СЭМ. – 2000. – № 1. С. 32 – 37.
2. Плавка в жидкой ванне / А.В.Ванюков, В.П.Бистров, А.Д.Васкевич и др. – М.: Металлургия, 1988. – 208 с.
3. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.Н.Елютин, Ю.А.Павлов, В.П.Поляков, Б.М. Шеболдаев. – М.: Металлургия, 1976. – 360 с.
4. Механизм восстановительной плавки / В.Н.Костяков, В.Л.Найдек, Н.И.Тарасович и др. // Процессы литья. – 2005. – № 2. – С. 3 – 10.
5. Лойцянский Л.Г. Механика жидкостей и газов. – М.: Наука, 1973. – 904 с