

ЗНАЧЕННЯ ЯКОСТІ КОКСУ В ЕЛЕКТРИЧНІЙ ПЕЧІ З ЗАНУРЕНОЮ ДУГОЮ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ФЕРОСПЛАВІВ

Ісаєв А.С.¹, Крамар І.А.¹, Мянговська Я.В.², Камкіна Л.В.²

¹УДУНТ ДМетІ, аспірант Україна

²УДУНТ ДМетІ, проф., д.т.н., Україна

Анотація. При виробництві феросплавів в умовах виробництва треба мінімізувати питомі витрати електричної енергії. Її споживання залежить головним чином від реакцій, що відбуваються в зоні попереднього відновлення, тоді як стабільна робота визначається розміром коксового шару та хімічними реакціями, що там відбуваються. Схематично можна розділити піч на чотири зони та представити основні хімічні реакції, які там відбуваються.

Гетерогенні (газ-тверді) реакції, що відбуваються в зоні попереднього відновлення печі, мають великий вплив на загальне споживання коксу та електроенергії при виробництві марганцевих сплавів. Відновлення Mn_3O_4 до MnO може відбуватися паралельно з реакцією Будуара, тоді як відновлення MnO_2 до Mn_3O_4 відбувається при температурах нижче порогу газифікації коксу.

Реакційна здатність коксу є дуже важливим критерієм для вибору відновника для використання в електропечі для виробництва феросплавів, оскільки вона впливає на питому кількість вуглецю та енергоємність процесу. Найпоширенішим тестом у промисловій практиці є японський тест під назвою CRI/CSR (індекс реактивності коксу та міцність коксу після реакції). Внутрішні властивості вуглецевого матеріалу мають великий вплив на реакційну здатність.

Ключові слова: рудовідновлювальна піч, кокс, будова печі, зони печі, реакційна здатність коксу.

Металургійний кокс відіграє три дуже важливі ролі в електропечі: як відновник, він забезпечує вуглець для відновлення оксидів металів, присутніх у шихті; створює коксовий шар –це шлях, де проходить електричний струм, і значна частина енергії, необхідної для хімічних реакцій і процесу синтезу шихти, виробляється завдяки ефекту Джоуля; єдиний матеріал, який залишається в твердому стані по всій висоті печі, він сприяє проникності шихти.

При виробництві феросплавів в умовах виробництва треба мінімізувати питомі витрати електричної енергії. Її споживання залежить головним чином від реакцій, що відбуваються в зоні попереднього відновлення (зони 1, 2 і 3 на

рис. 1), тоді як стабільна робота визначається розміром коксового шару та хімічними реакціями, що там відбуваються. На основі даних наведених в [1], ми можемо розділити піч на чотири зони та схематично представити основні хімічні реакції, які там відбуваються, як показано на рисунку 1. Різні зони визначаються як:

– зона 1: відбувається сушіння завантаженої шихти, у цій області також відбувається низькотемпературне відновлення MnO_2 ;

– зона 2: відбувається частина непрямого відновлення вищих оксидів марганцю до MnO ;

– зона 3: непряме відновлення оксидів марганцю відбувається одночасно з реакцією Будуара; можливе повне відновлення оксидів заліза в твердому стані, відбувається розкладання доломіту;

– зона 4: MnO розчиняється в рідкому шлаку та частково відновлюється до рідкого Mn ; невелика кількість кремнезему відновлюється, а частина вуглецю з коксу також розчиняється в рідкому металі.

Існування зони попереднього відновлення та коксового шару було відзначено під час розкопок феромарганцевої електричної печі відновлення потужністю 75 МВт [2]. Схематично це наведено на рисунку 1. Коксове ліжко відповідає зоні 4, в якій відбуваються хімічні реакції прямого відновлення оксидів, в зонах 5 та 6 руда та флюси знаходяться в рідкому стані, змішані з коксом. Очевидно, що межі між різними зонами досить нечіткі.

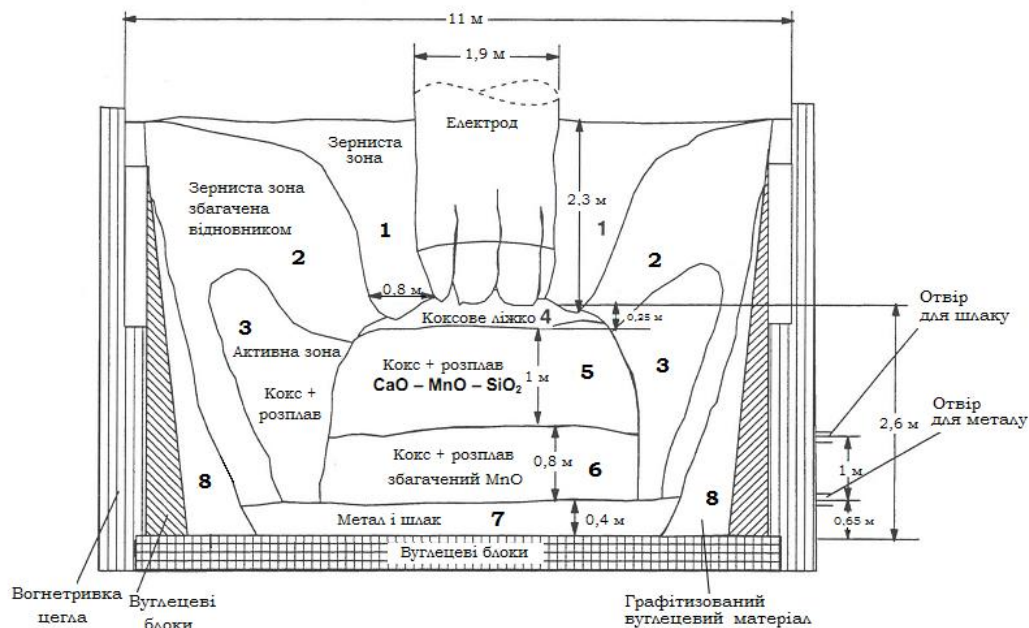
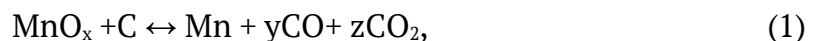


Рисунок 1 - Зони (ділянки) навколо електрода рудовідновної електричної печі для виробництва феромарганцю потужністю 75 МВт [2]

За даними [3], гетерогенні (газ-тверді) реакції, що відбуваються в зоні попереднього відновлення печі, мають великий вплив на загальне споживання коксу та електроенергії при виробництві марганцевих сплавів. Точніше, відновлення Mn_3O_4 до MnO може відбуватися паралельно з реакцією Будуара, тоді як відновлення MnO_2 до Mn_3O_4 відбувається при температурах нижче порогу газифікації коксу. Це пряме відновлення Mn_3O_4 вуглецем (непряме відновлення та реакція газифікації вуглецю) є ендотермічним і призводить до надмірного споживання відновника та енергії. Очевидно, це явище безпосередньо пов'язане з відновлюваністю руди та реакційною здатністю коксу до CO_2 . Мінімальне стехіометричне споживання вуглецю становить 1 моль С/моль утвореного Mn:



де $1 \leq x \leq 2$ та $y + z = 1$. Приблизно 70 кг вуглецю розчиняється в металі на тонну виробленого сплаву.

У рудовідновній електропечі ідеальний хід непрямого відновлення оксидів відбувається за умови достатнього часу перебування твердої шихти і відповідає наступній послідовності: повне перетворення MnO_2 , Mn_2O_3 і Mn_3O_4 в MnO . MnO не відновлюється опосередковано при звичайних температурах. Якщо припустити миттєву декарбонізацію приблизно при $900^\circ C$, на рівні,

відповідному цій температурі, газ збагачується CO_2 . Співвідношення CO/CO_2 у рівновазі з Mn_3O_4 становить близько $8 \cdot 10^{-5}$ при 1000°C . Після декарбонізації газ продовжує підніматися і окислюватися при контакті з оксидами металів. Дегідратація марганцевих руд відбувається при температурі від 300 до 400°C .

Кількість CO , що утворюється шляхом прямого відновлення MnO в коксовому шарі, достатня для прямого відновлення майже всіх вищих оксидів марганцю та оксидів заліза, присутніх у зоні попереднього відновлення. Таким чином, відновлюваність руди впливає на швидкість непрямого відновлення.

Реакційна здатність коксу є дуже важливим критерієм для вибору відновника для використання в електропечі для виробництва феросплавів, оскільки вона впливає на питому кількість вуглецю та енергоємність процесу. Автори [4] у своєму дослідженні поведінки коксу в електричній печі з зануреною дугою дійшли висновку, що відновник, який використовується для виробництва феросплавів, повинен бути більш реактивним, ніж той, який використовується в доменній печі, щоб забезпечити відновлення оксидів металів, присутніх у шихті.

Для цього необхідно дослідити газифікацію коксу за реакцією Будуара за трьома масштабами зростання (рис. 2):

- за масштабом хімічної реакції, що відбувається на поверхні пор шматка коксу, оцінити вплив складу газу на власну швидкість реакції та визначити кінетичні константи газифікації;

- у масштабі окремого коксового зерна зрозуміти механізми його реакції та визначити режим газифікації за певних умов, що накладаються стандартними методами вимірювання реактивності;

- в масштабі коксового шару визначити вплив окремих параметрів частинок і газу на швидкість газифікації нерухомого гранульованого шару.

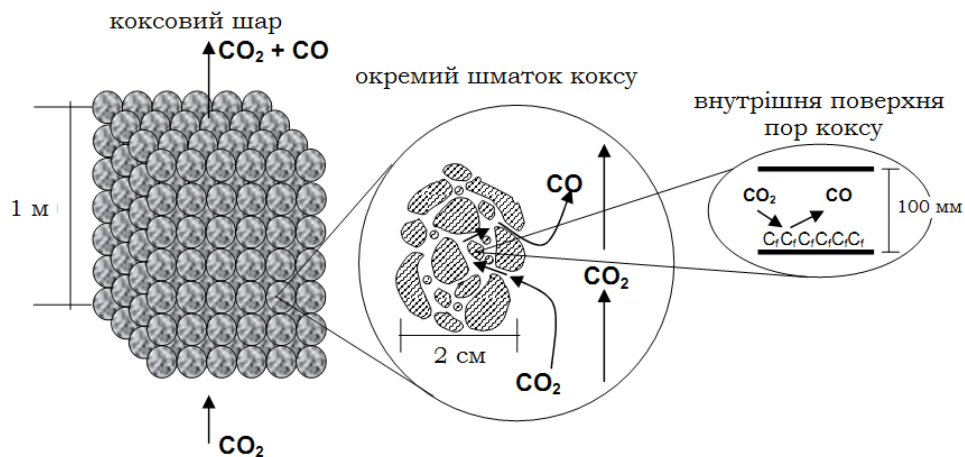


Рисунок 2 - Три ступеня газифікації коксу

Найпоширенішим тестом у промисловій практиці є японський тест під назвою CRI/CSR (індекс реактивності коксу та міцність коксу після реакції) [5]. Цей метод був представлений близько 30 років тому Nippon Steel Company і був розроблений для оцінки механічної міцності коксу для виробництва сталі після газифікації. На рисунку 3 показана шкала реакційної здатності різних видів коксу, які використовуються для виробництва марганцевих сплавів.

Діапазон реакційних здатностей відновників, які використовуються в електропечі, дуже широкий. Мікроструктура це параметр коксу, який може змінюватися, він впливає на реакційну здатність коксу. Кокс в основному має анізотропну мікроструктуру з наявністю шарів піролітичного вуглецю, що покривають внутрішню стінку деяких пор. Напівкокс має ізотропну мікроструктуру, яка включає смуги інертиніту та напівфузиніту, маленькі пори укладені в стінку великих пор. За даними [6] показано, що ізотропні мікротекстури більш реактивні, ніж анізотропні мікроструктури.

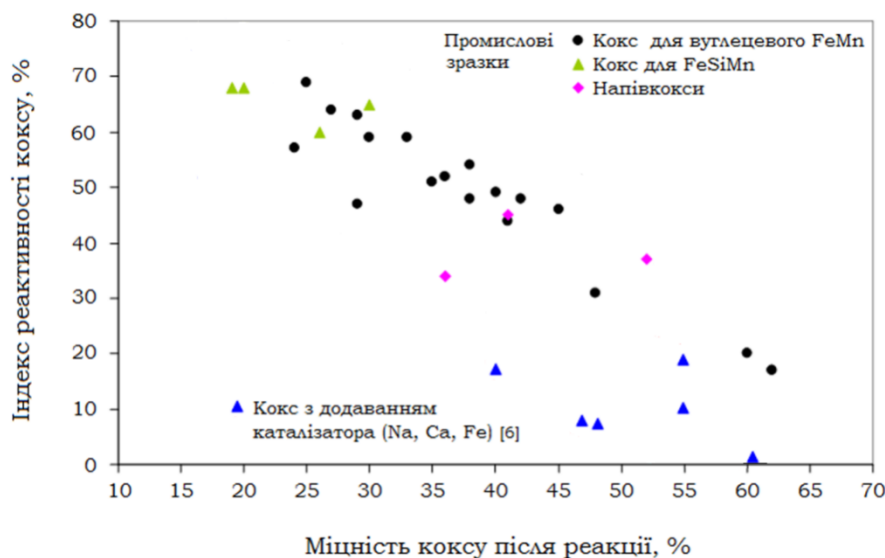


Рисунок 3 - Різновиди коксів, що використовуються для виробництва марганцевих сплавів в електропечі

Напівкокс відрізняється від спеціального металургійного коксу за вмістом залишкових летких речовин, пористістю, мікротекстурою та реакційною здатністю. Напівкокс має вищий вміст залишкових летких речовин, ніж звичайний кокс. Вища реакційна здатність напівкоксу пов'язана з його ізотропною мікроструктурою, яка є більш реакційно здатною, ніж анізотропна, яка переважає в коксі.

Таким чином, внутрішні властивості вуглецевого матеріалу мають великий вплив на реакційну здатність великого зразка навіть за високої температури. Низька реакційна здатність відновника може бути компенсована каталітичним ефектом лужних металів, які завжди присутні в шихті феромарганцевої електропечі, особливо калію. Для подальших досліджень необхідно оцінити якість електропічного коксу за показником початкової швидкості його газифікації, виміряної в хімічному режимі.

Висновки. При виробництві феросплавів в умовах виробництва необхідно мінімізувати питомі витрати електричної енергії. Її споживання залежить головним чином від реакцій, що відбуваються в зоні попереднього відновлення, тоді як стабільна робота визначається розміром коксового шару та хімічними реакціями, що там відбуваються.

Пряме відновлення оксидів вуглецем та реакція газифікації вуглецю є ендотермічним і призводять до надмірного споживання відновника та енергії, що безпосередньо пов'язане з відновлюваністю руди та реакційною здатністю коксу до CO₂.

Реакційна здатність коксу є дуже важливим критерієм для вибору відновника для використання в електропечі для виробництва феросплавів, оскільки вона впливає на питому кількість вуглецю та енергоємність процесу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Tangstad M. The High Carbon Ferromanganese Process - Coke Bed Relations. Ph.D. Thesis. The Norwegian Institute of Technology, Trondheim, 1996.
2. In The "dig-out" of a 75 MVA High Carbon Ferromanganese Electric Smelting Furnace / Barcza N. A., Koursaris A., See J. B., Gericke W. A. // 37th Electric Furnace Conference Proceedings. Detroit, 1979. - AIME: Detroit. – P. 19-33.
3. Ishak R., Tangstad M. In Degree of prerelution without coke consumption in industrial furnaces. // Proceedings of the Eleventh International Ferroalloys Congress. 18 – 21 February 2007. New Delhi, India. – P. 268-280.
4. Kamalpour S., Rankin W.J. In The behaviour of coke in submerged arc furnace smelting of ferromanganese. // Proceedings of the Tenth International Ferroalloys Congress. 1-4 February 2004. Cape Town, South Africa. – P. 381-391.
5. ISO-18894. Coke - Determination of coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR). International Organization for Standardization, 2006. - 20 p.
6. New Trends In Blast-Furnace Coke Characterization. / Vogt D., Steiler J.M., Duchene J.M. // Rev. Metall.-Cah. Inf. Techn. 1988, 85 (8-9), 651-660.

THE IMPORTANCE OF COKE QUALITY IN A SUBMERGED ARC ELECTRIC FURNACE FOR THE PRODUCTION OF FERROALLOYS

Isaiev A., Kramar I., Kamkina L., Mianovska Y.

Abstract. *In the production of ferroalloys under production conditions, it is necessary to minimize the specific consumption of electrical energy. Its consumption depends mainly on the reactions occurring in the pre-reduction zone, while stable operation is determined by the size of the coke bed and the chemical reactions occurring there. Schematically, the ferroalloy furnace is divided into four zones and the main chemical reactions occurring there are shown. In the coke bed zone, chemical reactions of direct reduction of oxides occur, in the zones below - ore and fluxes are in a liquid state, mixed with coke. The amount of CO formed by direct reduction of MnO in the coke bed is sufficient for direct reduction of almost all higher manganese oxides and iron oxides present in the pre-reduction zone. Thus, the reducibility of the ore affects the rate of indirect reduction.*

Heterogeneous (gas-solid) reactions occurring in the pre-reduction zone of the furnace have a large impact on the total consumption of coke and electricity in the production of manganese alloys. The reduction of Mn₃O₄ to MnO can occur in parallel with the Boudoir reaction, while the reduction of MnO₂ to Mn₃O₄ occurs at temperatures below the gasification threshold of the coke.

The reactivity of the coke is a very important criterion for the selection of a reducing agent for use in an electric furnace for the production of ferroalloys, as it affects the specific carbon content and energy intensity of the process. The most common test in industrial practice is the Japanese test called CRI/CSR (coke reactivity index and coke strength after reaction). The reducing agent used for the production of ferroalloys should be more reactive than that used in the blast furnace. The intrinsic properties of the carbon reducing agent have a large influence on its reactivity, the isotropic microtextures of semi-coke being more reactive.

Keywords: ore reduction furnace, coke, furnace structure, furnace zones, coke reactivity.

REFERENCE

1. Tangstad M. The High Carbon Ferromanganese Process - Coke Bed Relations. Ph.D. Thesis. The Norwegian Institute of Technology, Trondheim, 1996.
2. In The "dig-out" of a 75 MVA High Carbon Ferromanganese Electric Smelting Furnace / Barcza N. A., Koursaris A., See J. B., Gericke W. A. // 37th Electric Furnace Conference Proceedings. Detroit, 1979. - AIME: Detroit. – P. 19-33.
3. Ishak R., Tangstad M. In Degree of prerelution without coke consumption in industrial furnaces. // Proceedings of the Eleventh International Ferroalloys Congress. 18 – 21 February 2007. New Delhi, India. – P. 268-280.
4. Kamalpour S., Rankin W.J. In The behaviour of coke in submerged arc furnace smelting of ferromanganese. // Proceedings of the Tenth International Ferroalloys Congress. 1-4 February 2004. Cape Town, South Africa. – P. 381-391.
5. ISO-18894. Coke - Determination of coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR). International Organization for Standardization, 2006. - 20 p.
6. New Trends In Blast-Furnace Coke Characterization. / Vogt D., Steiler J.M., Duchene J.M. // Rev. Metall.-Cah. Inf. Techn. 1988, 85 (8-9), 651-660.