

Resource Saving Processes in Water Circulation Systems with Silver and Copper

**Bayrachny B.I., Borsuk O.N., Mishina E.B.,
Semkina E.V., Kovalenko Yu.I.**

National Technical University «KhPI», Kharkov

Kinetic characteristic and mechanism of copper and silver ions cathode reduction from dilute solutions with Cu_2^+ concentration that do not exceed 1 g/dm^3 , Ag^+ of $0,1 \text{ g/dm}^3$ are investigated. The technological parameters of copper and silver ions recovery, threshold concentrations for electrolysis and the ions adsorption by the KU-2 cationite are established. The scheme for copper and silver complex extraction from manufacture wastewater by electrochemical reduction and cationite adsorption exchange resin for metal ions contents decrease to maximum concentration limit and repeated use is proposed.

Key words: copper ions, silver ions, decontamination, cationic exchanger.

Received October 11, 2011

УДК 669.181.42

Показатель качества восстановительного газа в процессе прямого получения железа

**Котов В.Г., Святенко А.М.,
Филоненко Д.С., Небесный А.А.**

Институт газа НАН Украины, Киев

В роли показателя качества восстановительного газа предложено использовать численное значение его предельно-минимального расхода, необходимого для получения 1 т губчатого железа. Выведено расчетное уравнение для определения предельно-минимального расхода восстановительного газа в зависимости от его состава и температуры процесса восстановления. Проанализировано влияние различных факторов на предельно-минимальный расход восстановительного газа. Показаны преимущества использования водорода как восстановителя в сравнении с оксидом углерода в процессах прямого получения железа.

Ключевые слова: оксид железа, закись железа, восстановление железа, оксид углерода, водород.

У ролі показника якості відновлювального газу запропоновано використовувати чисельне значення його гранично-мінімальної витрати, необхідної для одержання 1 т губчастого заліза. Виведено розрахункове рівняння для визначення гранично-мінімальної витрати відновлювального газу в залежності від його складу та температури процесу відновлювання. Проаналізовано вплив різноманітних факторів на гранично-мінімальну витрату відновлювального газу. Показано переваги використання водню як відновника порівняно з оксидом вуглецю у процесах прямого отримання заліза.

Ключові слова: оксид заліза, закис заліза, відновлення заліза, оксид вуглецю, водень.

В металлургической промышленности, в частности, в процессах прямого получения железа восстановителями окисленных металлосодержащих руд являются, главным образом, оксид углерода и водород. Восстановительные газы получают различными способами, при этом сырь-

евыми источниками для их получения являются в основном кокс и природный газ. В зависимости от вида сырья и способа получения содержание восстановителей в газе может меняться в очень широких пределах. При этом в нем могут содержаться, кроме балластных компонентов, в

основном азота, также и продукты восстановления: углекислый газ и водяной пар.

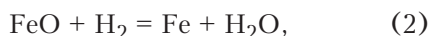
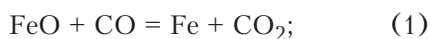
Для оценки качества восстановительного газа чаще всего пользуются показателями, которые рассчитываются по его составу: CO/CO_2 ; $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2)$; $\text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O})$; $(\text{CO} + \text{H}_2)/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$; $(\text{CO} + \text{H}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O})$. Эти показатели не обладают большой информативностью и не всегда могут точно служить мерилем восстановительной способности газа. Так, из двух газов, несмотря на одинаковое соотношение, например, CO/CO_2 в каждом из них, лучшим будет тот, в котором процентное содержание оксида и диоксида углерода больше, так как в этом случае удельный расход этого газа на восстановление при прочих равных условиях будет меньшим.

Одним из наиболее представительных показателей качества восстановительного газа является его восстановительный потенциал, представляющий собой разность между равновесной и действительной окисленностью газовой фазы [1]. Однако этот показатель не нашел широкого практического применения из-за сложности его расчета.

В связи с вышеизложенным представляет интерес разработка такого показателя качества восстановительного газа, который позволял бы спрогнозировать его восстановительную способность, был бы не очень сложным при его расчете и в то же время обладал достаточно высокой информативностью.

В процессах прямого получения железа в шахтных печах восстановление его из оксидов протекает преимущественно в интервале температур от 600–700 до 900–1000 °С. При низких температурах процесс замедляется по кинетическим причинам, верхний температурный уровень ограничен опасностью нарушения технологического режима работы печи из-за спекания железорудного материала. Оценим предельно минимальный расход восстановительного газа, необходимый для восстановления железорудного сырья.

Равновесный состав газовой фазы реакций восстановления железа из его закиси оксидом углерода и водородом, протекающих по уравнениям



определяется значениями констант равновесия этих реакций, которые можно определить по выражениям [2]:

$$\begin{aligned} \lg K_{p1} &= \lg (P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2})_P = \\ &= 1,14 - 949/T; \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \lg K_{p2} &= \lg (P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}})_P = \\ &= (977/T) - 0,64, \end{aligned} \quad (4)$$

где P — парциальное давление соответствующего компонента в равновесной газовой фазе; T — температура процесса восстановления, К.

Реакции (1) и (2) протекают без изменения объема газовой фазы, поэтому вместо парциальных давлений в уравнениях (3) и (4) можно использовать объемные проценты соответствующих газообразных компонентов.

Принимаем, что количество оксида углерода, которое расходуется на восстановление при условии достижения равновесия реакции (1) в расчете на каждые 100 м³ исходного восстановительного газа, равно A (м³), а водорода по реакции (2) — B . Тогда можно записать:

$$(\text{CO} - A)/(\text{CO}_2 + A) = K_{p1}; \quad (5)$$

$$(\text{H}_2 - B)/(\text{H}_2\text{O} + B) = K_{p2}, \quad (6)$$

где CO , CO_2 , H_2 и H_2O — содержание восстановительных и окислительных компонентов в исходном восстановительном газе, % (об.).

Решая уравнения (5) и (6) относительно A и B , получим:

$$A = (\text{CO} - \text{CO}_2 K_{p1})/(1 + K_{p1}); \quad (7)$$

$$B = (\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} K_{p2})/(1 + K_{p2}). \quad (8)$$

При восстановлении чистого гематита стехиометрические затраты восстановительного газа на этапе восстановления $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ в 3 раза выше, чем на этапе $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, и в 6 раз выше, чем на этапе $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. С другой стороны, равновесное состояние в газовой фазе на этапах восстановления $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ (и тем более на этапе $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$) наступает при достаточно низких соотношениях CO/CO_2 и $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$. Поэтому в изотермических условиях протекания процесса восстановления в газе, покидающем зону восстановления на этапе $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ и находящемся даже в равновесном состоянии, содержание восстановителя обычно достаточно с избытком для осуществления процесса восстановления железа из более высоких оксидов Fe_3O_4 и Fe_2O_3 до FeO и Fe_3O_4 соответственно. Принимаем, что для получения 1 т губчатого железа (ГЖ) от закиси железа на этапе восстановления $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ требуется отобрать кислород в количестве Δm_{O_2} (кг), или в пере-

счете на объем — $22,4 \Delta m_{O_2} / 32$ (м³). Тогда минимально возможное количество восстановительного газа, расходуемого на этапе восстановления железа из закиси (FeO → Fe) и на весь процесс восстановления в целом (Fe₂O₃ → Fe), составит, м³/т ГЖ:

$$V_{\min} = \frac{22,4 \Delta m_{O_2} \cdot 2 / 32}{0,01(A + B)} = \frac{140 \Delta m_{O_2}}{\frac{CO - CO_2 \cdot K_{p1}}{1 + K_{p1}} + \frac{H_2 - H_2O \cdot K_{p2}}{1 + K_{p2}}} \quad (9)$$

Уравнение (9) можно использовать не только для расчета теоретически минимального расхода восстановительного газа на процесс восстановления железорудных материалов, но и для оценки качества восстановительного газа. Для этого примем, что восстанавливаемый материал не содержит пустой породы, тогда для получения 1 т ГЖ на стадии FeO → Fe от закиси железа необходимо отобрать $\Delta m_{O_2} = 285,7$ кг O₂. Подставив это значение в уравнение (9), получим, м³/т ГЖ:

$$V_{\text{пм}} = \frac{40000}{\frac{CO - CO_2 \cdot K_{p1}}{1 + K_{p1}} + \frac{H_2 - H_2O \cdot K_{p2}}{1 + K_{p2}}} \quad (10)$$

0)

Назовем рассчитываемый по уравнению (10) минимально возможный расход восстановительного газа, требуемый для получения 1 т ГЖ, предельно-минимальным расходом, который может служить показателем качества сравниваемых между собой восстановительных газов. Согласно уравнению (10), качество восстановительного газа определяется не только его составом, то есть содержанием в нем восстановительных и окислительных компонентов, но также и температурой, при которой протекает процесс восстановления. Влияние температуры сказывается в неявной форме через константы равновесия K_{p1} и K_{p2}.

В реальных условиях шахтной печи процесс восстановления протекает не в изотермических условиях, а при постепенно снижающейся температуре газа по мере прохождения его к верхним горизонтам печи. Проанализируем влияние снижения температуры газа равновесного состава, образовавшегося на этапе восстановления FeO → Fe в нижних горизонтах шахтной печи, на его способность восстановления железа из Fe₃O₄ и Fe₂O₃ в верхних, более холодных горизонтах печи.

Стехиометрический расход оксида углерода при восстановлении 1 т чистого гематита на завершающем этапе восстановления FeO → Fe составляет 280 м³. С учетом обеспечения необходимого избытка восстановителя его потребность существенно возрастает, и при 850 °С минимальный расход оксида углерода составляет около 832 м³ (при условии, что в исходном газе отсутствует диоксид углерода). В этом случае соотношение CO/CO₂ в газовой фазе после завершающего этапа восстановления железа из закиси составит $(832 - 280) / 280 = 1,97$, что соответствует равновесному состоянию при данной температуре (таблица).

Отработанный на завершающем этапе восстановления газ поступает в расположенные выше горизонты шахтной печи на восстановление Fe₃O₄ до FeO. Так как на этом этапе восстановления стехиометрические затраты оксида углерода в 3 раза меньше, чем на предыдущем (завершающем), то они составят $280 / 3 = 93,3$ м³ в расчете на восстановление 1 т Fe₂O₃. Тогда соотношение CO/CO₂ в газе после окончания этого этапа восстановления понизится до значения $(832 - 280 - 93,3) / (280 + 93,3) = 1,23$. Равновесное соотношение CO/CO₂ в газовой фазе на этапе восстановления Fe₃O₄ → FeO при любой температуре ниже значения 1,23. Например, соотношение (CO/CO₂)_p, рассчитанное по уравнению Шенка [2], при 570 °С составляет 0,95.

Содержание оксида углерода в отходящем газе после этапа восстановления Fe₃O₄ → FeO всегда будет с избытком для восстановления исходного оксида железа до Fe₃O₄, так как на

Значения констант равновесия реакций восстановления FeO при разных температурах

Параметр	700 °С	750 °С	800 °С	850 °С	900 °С	950 °С	1000 °С
FeO + CO = Fe + CO ₂							
lgK _{p1}	0,165	0,212	0,256	0,295	0,331	0,364	0,395
K _{p1} = (CO/CO ₂) _p	1,461	1,631	1,801	1,972	2,143	2,312	2,480
FeO + H ₂ = Fe + H ₂ O							
lgK _{p2}	0,364	0,315	0,271	0,230	0,193	0,159	0,127
K _{p2} = (H ₂ /H ₂ O) _p	2,313	2,066	1,864	1,698	1,559	1,442	1,341

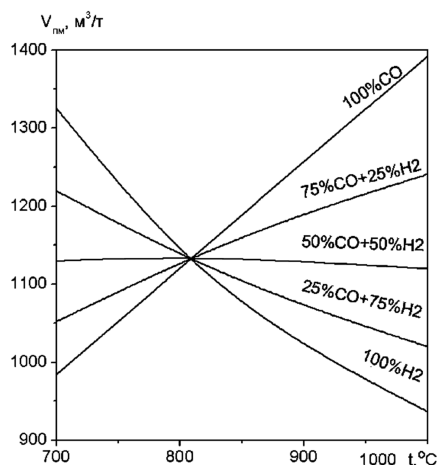


Рис.1. Изменение предельно-минимального расхода восстановительного газа, состоящего из CO, H₂ и их смесей, в зависимости от температуры процесса восстановления.

этом этапе вообще не требуется избытка восстановителей (CO и H₂).

Несколько сложнее складывается ситуация в случае восстановления оксидов железа водородом. Восстановительный газ равновесного состава, образовавшийся на этапе восстановления FeO → Fe, может восстанавливать Fe₃O₄ до FeO лишь до того момента, пока понижающаяся температура процесса восстановления не станет соответствовать равновесному значению (H₂/H₂O)_p. Пусть, например, этап восстановления FeO → Fe с достижением равновесного состояния в газовой фазе завершился при температуре 850 °C. В этом случае расход водорода составляет 755,4 м³ на 1 т Fe₂O₃, тогда соотношение H₂/H₂O в газе будет равняться (755,4

– 280)/280 = 1,698, что соответствует равновесному значению (см. таблицу). На этапе восстановления Fe₃O₄ → FeO стехиометрический расход водорода такой же, как и оксида углерода, то есть равен 93,3 м³ на 1 т Fe₂O₃, тогда соотношение H₂/H₂O в газе понизится до значения (754,4 – 280 – 93,3)/(280 + 93,3) = 1,02, что соответствует равновесному значению (H₂/H₂O)_p при температуре газа 670 °C. Таким образом, рассматриваемый этап восстановления должен успеть завершиться в диапазоне температур от 850 до 670 °C, так как при более низких температурах протекание реакции Fe₃O₄ + H₂ = 3 FeO + H₂O становится термодинамически невозможным.

Исходя из проведенного анализа, можно заключить, что без учета необходимости нагрева материала минимально возможный, по крайней мере теоретически, расход восстановительного газа на процесс восстановления равен такому его количеству, при котором его состав после этапа восстановления FeO → Fe достигает равновесного состояния.

На рис.1 представлены рассчитанные по уравнению (10) зависимости влияния температуры на предельно-минимальный расход восстановительных газов, состоящих из чистых CO, H₂ и их смесей. Значения констант равновесия K_{p1} и K_{p2} определены по выражениям (3), (4) и представлены в таблице. Из рис.1 следует, что при температуре около 810 °C восстановительная способность всех газов независимо от соотношения содержания в них H₂ и CO одинакова и предельно-минимальный расход для каждого из них составляет 1133 м³/т ГЖ.

При температуре ниже 810 °C лучшим газом-восстановителем является оксид углерода; добавка к нему водорода приводит к последовательному увеличению предельно-минимального расхода смеси газов. Прямо противоположная картина наблюдается в области температур выше 810 °C; здесь лучшим восстановителем является водород. При одинаковом содержании в смеси CO и H₂ значение V_{пм} практически не зависит от температуры, то есть восстановительная способность газа такого состава одинакова во всем рассматриваемом температурном интервале.

На рис.2 представлено рассчитанное по уравнению (10) влияние на предельно-минимальный расход восстановительного газа добавок окислителей: CO₂ к CO и H₂O к H₂. Видно, что эти добавки приводят к последовательному повышению значений предельно-минимального расхода восстановительного газа при любой температуре процесса восстановления. Особенно

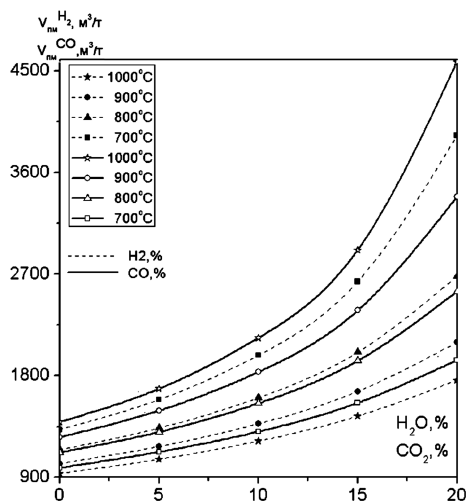


Рис.2. Влияние содержания углекислого газа в оксиде углерода и водяного пара в водороде на предельно-минимальный расход восстановительного газа при разных температурах.

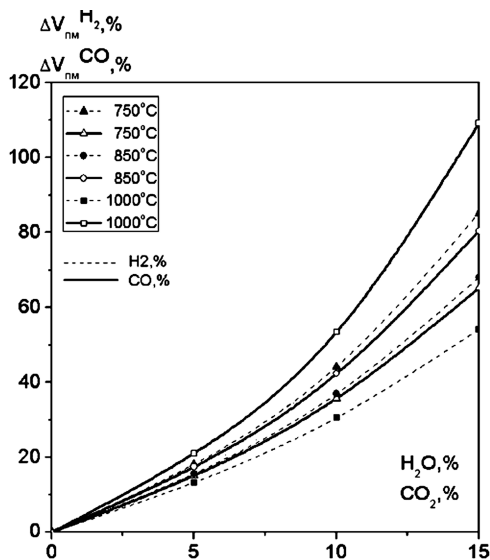


Рис.3. Относительное увеличение предельно-минимального расхода оксида углерода и водорода в зависимости от содержания в них соответственно углекислого газа и водяного пара при разных температурах.

сильно ухудшается качество восстановительного газа при наличии окислителей свыше 10–15 %. При этом отрицательное влияние добавок CO₂ усиливается с повышением температуры, а добавок H₂O — с ее понижением.

Обычно в исходном газе практически всегда присутствует некоторое количество окислителей, поэтому представляет интерес вывод аналитического выражения по их влиянию на относительное изменение предельно-минимального расхода восстановительного газа. С этой целью рассмотрим два газа, один из которых состоит из 100 % CO, а второй — из а % CO₂ и (100 – а) % CO. В этом случае показатель предельно-минимального расхода газа для первого газа составит

$$\Delta V'_{\text{пм}} = 400 (1 + K_{p1}), \quad (11)$$

а для второго

$$V''_{\text{пм}} = \frac{40000 (1 + K_{p1})}{100 - a (1 + K_{p1})}. \quad (12)$$

Используя выражения (11) и (12), находим относительное изменение показателя предельно-минимального расхода газа на процесс восстановления:

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{пм}}^{\text{CO}} &= \frac{V''_{\text{пм}} - V'_{\text{пм}}}{V'_{\text{пм}}} \cdot 100 = \\ &= \left[\frac{100}{100 - a (1 + K_{p1})} - 1 \right] \cdot 100 \%. \end{aligned} \quad (13)$$

Аналогичное выражение имеет место и для расчета изменения V_{пм} при появлении водяного пара в водороде:

$$\Delta V_{\text{пм}}^{\text{H}_2} = \left[\frac{100}{100 - b (1 + K_{p2})} - 1 \right] \cdot 100 \%, \quad (14)$$

где b — содержание водяного пара в водороде, % (об.).

Рассчитанные по выражениям (13) и (14) изменения значений предельно-минимальных расходов восстановительных газов в случае добавки к оксиду углерода CO₂ и к водороду H₂O представлены на рис.3. Видно, что при температурах свыше 810 °С водород является лучшим восстановителем не только из-за меньшего его удельного расхода на процесс восстановления, но и по причине более слабого влияния водяного пара на ΔV_{пм}^{H₂} по сравнению с влиянием углекислого газа на восстановительную способность оксида углерода.

Таким образом, можно заключить, что водород является более предпочтительным восстановителем, чем оксид углерода. Термодинамическое преимущество оксида углерода в области температур менее 810 °С можно считать малосущественным, так как оно слабо реализуется по кинетическим причинам вследствие невысоких скоростей протекания реакций восстановления оксидов железа при пониженных температурах. Именно по этой причине на практике с целью повышения производительности шахтных печей процессы восстановления, как правило, ведут при максимально возможной температуре, граничащей с опасностью спекания материала и его подвисанием в печи. В этих условиях предельно-минимальный расход водорода на процесс восстановления ниже, чем оксида углерода. Например, если предельно-минимальный расход водорода при 850 °С составляет 1080 м³/т ГЖ, то расход оксида углерода — 1190 м³/т (см. рис.1), то есть выше на 10,2 %.

По сравнению с оксидом углерода водород имеет также и кинетические преимущества, проявляющиеся даже при температурах ниже 810 °С [3], в особенности при восстановлении трудновосстановимых железорудных материалов [4]. К тому же при восстановлении водородом не развивается реакция разложения оксида углерода 2 CO → CO₂ + C, ведущая к ухудшению восстановительной способности газа.

Для повышения экономичности процесса производства губчатого железа широко используется рециркуляция отходящих колошниковых газов. В этом случае использование в качестве восстановителя водорода также дает преимущество, так как очистка колошниковых газов от

водяных паров требует меньших капитальных и эксплуатационных затрат по сравнению с очисткой газов от диоксида углерода.

К недостаткам использования водорода можно отнести то обстоятельство, что тепловой эффект реакции восстановления железа на этапе $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}$ для него является отрицательным ($-28,0$ кДж на 1 атом Fe), а для оксида углерода — положительным ($13,2$ кДж на 1 атом Fe).

Предложенный расчетный показатель предельно-минимального расхода восстановительного газа характеризует лишь его восстановительную способность. Действительный удельный расход восстановительного газа в шахтной печи может быть значительно выше, так как в реальных условиях, кроме восстановительной, газ выполняет и тепловую работу, заключающуюся в нагреве материала, а также обеспечении теплом протекания эндотермических реакций восстановления железа.

Выводы

Для сравнительной оценки качества восстановительного газа, использующегося в процессе прямого получения железа, предложено использовать численное значение его предельно-минимального расхода, который необходим для получения 1 т губчатого железа в изотермических условиях. Предлагаемый показатель имеет простой и понятный физический смысл, несложен в расчете, обладает полезной информативно-

стью. Предельно-минимальный расход восстановительного газа зависит от концентраций восстановительных (CO , H_2) и окислительных (CO_2 , H_2O) компонентов, а также от температуры процесса восстановления. С термодинамической точки зрения в области температур до 810 °С лучшим восстановителем является оксид углерода, а в области температур свыше 810 °С — водород. Для обеспечения высокой производительности процесс восстановления ведут, как правило, при максимально возможных температурах (до 900 – 1000 °С). В этих условиях повышение содержания водорода в восстановительных газах взамен оксида углерода может обеспечить снижение их удельного расхода на процесс восстановления.

Список литературы

1. Бондаренко Б.И., Курганский Н.П., Безуглый В.К. Восстановительный потенциал сложных газовых систем // Физикохимия прямого получения железа. — М.: Наука, 1977. — С.114–118.
2. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургиздат, 1956. — 516 с.
3. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч.1. — М.: Металлургиздат, 1962. — 510 с.
4. Руденко Л.Н., Ростовцев С.Т. Восстановление окислов железа окисью углерода, водородом и их смесями // Изв. вузов. Черн. металлургия. — 1959. — № 4. — С. 3–12.

Поступила в редакцию 02.10.11

Quality Index of Reducing Gas in Direct Iron Production Process

*Kotov V.G., Svyatenko A.M.,
Filonenko D.S., Nebesniy A.A.*

The Gas Institute of NASU, Kiev

It is proposed to apply numerical value of limit-minimum flow rate of reducing gas required for 1 tone of sponge iron production in the role of quality index of reducing gas. The calculation equation for limit-minimum flow rate of reducing gas determination depending of the gas composition and reduction process temperature is introduced. The influences of various factors on the limit - minimum flow rate of reducing gas are analyzed. The advantages of hydrogen use as reducing agent in comparison with carbon monoxide in direct iron production processes.

Key words: iron oxide, ferrous oxide, reduction, carbon oxide, hydrogen, shaft furnace.

Received October 2, 2011