

УДК 669.162.16

**И.Г.Товаровский, А.С.Нестеров, М.Г.Болденко, А.Е.Меркулов,
А.М.Кузнецов**

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕЙ И УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ В ДОМЕННОЙ ПЕЧИ

Проведено лабораторное исследование смолы выделения углей в стационарных условиях и при наличии потока газов. Показана необходимость использования «охлаждателей», дающих в зоне расплавления шлаки с повышенным содержанием монооксидов железа и марганца для «промывки» угольной насадки в ходе разрушения кусков угля.

Введение.

По мере совершенствования доменной плавки и повышения степени использования газов в доменных печах сокращается количество доменного газа и уменьшается его теплотворность, что осложняет работу цехов и агрегатов, потребляющих доменный газ в качестве топлива. Изложенное обусловило поиск способов получения газообразных энергоносителей из менее дорогих видов первичного топлива. Другим стимулом решения указанной проблемы является необходимость замены природного газа более дешевыми восстановительными газами. В качестве альтернативы используемым в настоящее время энергоносителям предлагаются продукты газификации некоксуемых углей, а в качестве агрегатов для газификации – доменные печи [1, 2], выводимые из эксплуатации по балансу металла.

Постановка задачи.

Перевод технологии доменной плавки в режим газификации углей и утилизации металлургических отходов вносит существенные особенности в ход основных процессов. В верхней части (шахте) печи происходит выделение летучих и смол, характер превращений которых зависит от условий взаимодействия с газовым потоком. При медленном нагреве угля в условиях противотока с газом выделение смол максимальное, что определяет в случае использования битуминозных углей необходимость организации смолоочистки за пределами печи.

При использовании нетрадиционного приема быстрого охлаждения газа при выходе из столба шихты путем подачи по окружности колошника рециркулирующего охлажденного газа загружаемый уголь подвергается тепловому «удару», вследствие чего условия выделения смол изменяются и могут способствовать торможению процесса. В случае применения для газификации коксика, антрацита, тощего угля или продуктов полукоксования углей проблема смолоотделения теряет актуальность в виду незначительного количества выделяющихся смол. Тем не менее, изучение этой проблемы представляет познавательный и практический интерес.

В нижней части печи в области плавления материалов и фильтрации расплавов через угольную насадку осложняются условия противотока в связи с худшими прочностными свойствами углей в сравнении с коксом, особенно при высоких температурах. В этих условиях решающее значение имеют свойства образующихся расплавов и возможности управления ими. Изучение этого вопроса также представляет теоретический и практический интерес.

Изучение превращений материалов в шахте.

Одной из специфических особенностей разрабатываемого нового процесса газификации некоксуемых углей в доменной печи является своеобразное пространственное расположение температурного поля в объеме доменной печи. В случае работы с подачей рециркулирующего охлаждающего газа над уровнем засыпи материалов характерным отличием температурного поля является повышенный температурный уровень газов в области загрузки материалов. Вследствие этого загружаемый в печь уголь попадает сразу в зону интенсивного прогрева, процесс которого можно рассматривать как вариант скоростного нагрева угля. В связи с этим представляет интерес изучение свойств углей в процессе скоростного нагрева при загрузке на колошник. Скорость нагрева играет очень важную роль в направлении протекания реакций деструкции органической массы угля при термическом воздействии на высокомолекулярные соединения. Реакции разрыва связей всегда характеризуются значительно большими величинами энергии активации, чем реакции образования новых связей. Поэтому при медленном нагреве высокомолекулярных соединений реакции образования новых связей преобладают над реакциями деструкции, а обратная картина наблюдается при скоростном нагреве.

Поскольку важным параметром поведения углей в разрабатываемом процессе является смолывыделение, связанное с выходом летучих веществ, то главным исследуемым на данном этапе показателем изменения состава и свойств углей при их скоростном нагреве являлся выход летучих веществ. В работе [3] изучали поведение длиннопламенных углей, так как в составе антрацитов содержится незначительное количество смол и летучих веществ. Эксперименты проводили при двух скоростях нагрева 2 и 120⁰С/мин с длиннопламенным углем Западного Донбасса (зольность 10,7 %, выход летучих веществ 41,2 %, смолы 14,9 %). Определялась разница в выходах летучих веществ и смолы из исходных и нагретых с различной скоростью углей, отражающие степень деструкции органической массы угля. В пробах нагретого с различной скоростью и быстро охлажденного угля определялся выход летучих веществ и выход смолы. Зная выход летучих веществ и смолы из исходного угля, рассчитывали количество выделившихся летучих веществ и смолы в процессе нагрева. Результаты представлены в табл.1.

Таблица 1. Выделение летучих и смол при разной скорости нагрева угля [3]

Температура нагрева угля, °С	Скорость нагрева 2 град/мин		Скорость нагрева 120 град/мин	
	Выход летучих, %	Выход смолы, %	Выход летучих, %	Выход смолы, %
360	6,0	1,4	3,0	0,2
380	11,6	5,1	5,0	1,5
390	14,2	7,4	6,8	2,1
400	16,7	9,0	8,2	3,1
410	19,5	10,8	9,4	4,0
420	21,4	12,4	10,4	5,0
440	24,0	14,5	13,0	7,2

Приведенные данные показывают, что по мере повышения температуры нагрева увеличивалось количество выделившихся летучих веществ и смолы. Однако при скорости нагрева 120⁰С/мин потеря летучих веществ в два раза меньше, а потеря смолы почти в три раза меньше, чем при скорости нагрева 2⁰С/мин до тех же температур. С повышением температуры нагрева различия в степени деструкции быстро и медленно нагреваемого угля увеличиваются, достигая максимальных значений при температуре >400⁰С.

Закономерное резкое уменьшение выходов летучих веществ и смолы при увеличении скорости нагрева угля и температуры нагрева указывает на развитие реакций поликонденсации, то есть происходит интенсивное образование твердой фазы, а жидкой фазы образуется мало. При этом, образующаяся уплотненная пластическая масса угля, не оказывая сопротивления удалению низкомолекулярных (легких) продуктов термического распада органической массы, активно препятствует выделению в газовую фазу тяжелых жидких углеводородов. Эти обстоятельства могут способствовать снижению смолывыделения в верхних горизонтах доменной печи и соответственно деструкции смол при высоких температурах. В исследованиях [4], проведенных при других температурах (450 – 550⁰С) и скоростях нагрева (2,7 – 13 град/мин) получены результаты, противоположные изложенным.

В связи с существенной зависимостью процесса смолывыделения от условий нагрева, выполнили исследования в условиях приближенных к наблюдаемым в предлагаемой технологии в доменной печи. В лабораторных условиях термогравиметрическим методом изучен характер пиролиза угля марки «Г». На рис.1 представлены результаты термического анализа в координатах разность температур – время. В качестве эталона использовался Al₂O₃.

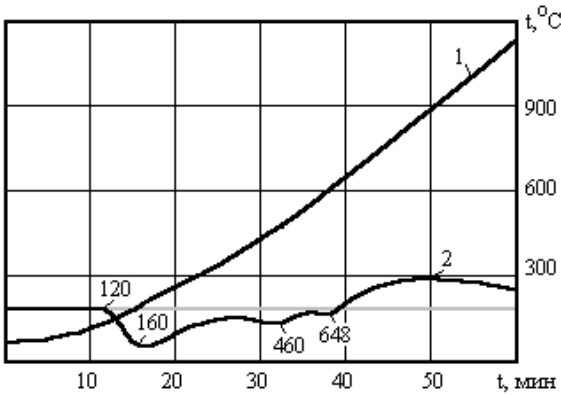


Рис. 1 Термограмма угля:

1 – температура нагрева; нулевая линия разности температур между эталоном и образцом; 2 – разность температур между эталоном и образцом.

Из термограммы угля следует, что при нагревании образца

в интервале температур 100–700⁰С в нем происходят физико–химические процессы, связанные с поглощением тепла. К ним, в первую очередь относятся удаление гигроскопической пиролитической воды и образование жидких и газообразных продуктов деструкции в результате разрушения макромолекул вещества. При температурах более 700⁰С преобладающими являются процессы синтеза и роста конденсированных структур, происходящие в условиях выделения тепла. Термические эффекты различных процессов перекрываются, что приводит к плавному изменению термограмм.

Определение жидких продуктов пиролиза проводили на установке, схема которой приведена на рис.2.

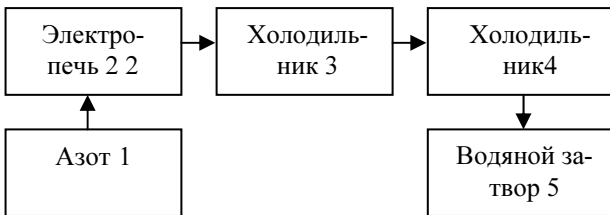


Рис.2 Схема установки для определения жидких продуктов пиролиза

Установка состояла из баллона с азотом, электропечи, двух холодильников и водяного затвора. Стрелкой показано направление движения газов. Навеска угля (20 г) в кварцевой лодочке помещалась в электропечь 2. Холодильники и соединительные трубки перед экспериментом взвешивались. Азот подавался в систему для предотвращения окисления угля и продуктов пиролиза. Кроме того, при выделении большого количества летучих в процессе нагрева азот создает подпор, обеспечивающий движение летучих через холодильники, где происходит конденсация выделяющихся смол. Количество летучих определяли по разнице массы между исходной навеской угля и после его термообработки. Количество выделяющихся

смола определяли по разнице массы холодильников и соединительных трубок до и после эксперимента. Время и температура для полного разложения угля в условиях эксперимента определяли экспериментально по взвешиванию твердого остатка по достижению температур 700°C , 800°C , 900°C . По достижению температуры $850 - 900^{\circ}\text{C}$ выделение летучих полностью заканчивается. Полнота конденсации смол в холодильниках контролировалась по отсутствию последних на выходе установки в водяном затворе. Термообработка угля проводилась в двух режимах: а) медленный нагрев вместе с печью со скоростью около $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$; б) «термоудар», когда проба помещалась в предварительно нагретую до 900°C печь и находилась там 20 мин (время установлено экспериментально по стабилизации веса твердого остатка).

Эксперименты показали, что в описанных условиях при медленном нагреве и «термоударе» потеря массы угля одинакова и составляет около 34,5 %, в том числе смолы ~9 %. Остальные 25,5 % приходятся на гигроскопическую влагу, пиролитическую влагу и различные газы (CH_4 , CO_2 и др.). Конденсация смол в холодильниках 3 и 4 происходит по разному: при медленном нагреве в холодильнике №3 конденсируется ~60 % смолы, а в холодильнике № 4 – 40 % от общего ее количества; при быстром нагреве 23 % смол конденсируются в холодильнике № 3 и 77 % – в холодильнике № 4. Это обусловлено тем, что при скоростном нагреве вследствие выделения большого количества газа за более короткое время скорость прохождения его через холодильники увеличивается, смола «не успевает» сконденсироваться в холодильнике № 3 в той степени, как при медленном нагреве, и основная конденсация происходит в холодильнике № 4. Твердый остаток спекается в пористую массу, что указывает на наличие жидкой фазы в процессе газовыделения. Само спекание объясняется тем, что в условиях эксперимента часть смолы закоксовывается.

Таким образом, в отличие от результатов, полученных для стационарных условий в работах [3, 4], в условиях сносщего потока газа на колошнике доменной печи торможения смолывыделения при ускорении нагрева угля не наблюдается. Это объясняется соизмеримостью скоростей образования твердой фазы при ускорении нагрева угля и уноса жидких фракций газовым потоком. Поэтому в случае использования битумиозных углей требуется сооружение смолоочистки, а наиболее рациональный путь организации технологии – использование тощих углей, антрацитов, а также продуктов полукоксования и коксовой мелочи.

Изучение процессов в высокотемпературной зоне

Под высокотемпературной зоной понимается зона коксовой (угольной) насадки, где происходит плавление материалов и фильтрация продуктов плавки через насадку. При этом часть материалов остаются в насадке и в реальной доменной плавке потребляет дополнительную теплоту при перемещении в нижележащие зоны формирования расплавов.

Для изучения изменений состояния материалов в ходе нагрева с последующей фильтрацией расплавов через коксовую насадку использовали установку, в которой предварительно восстановленные по ГОСТ 21707–76 материалы загружались между слоями кокса фракции 7 – 10 мм. [1] и нагревались со скоростью 30 град./мин до 1000⁰С, затем – 7 град./мин до 1600⁰С. Установка позволяет регистрировать усадку железорудного материала по мере нагрева, наблюдать характер формирования и отделения от коксовой насадки жидких фаз, фиксировать их количество и затем исследовать состав и свойства. По изменению ситового состава кокса возможно объективно оценивать разрушаемость кокса под воздействием химической и механической нагрузок высокотемпературного расплава. Для определения количества и состава жидкой фазы, протекающей через коксовый слой при определенных температурах, в нижней части установки расположен вращающийся графитовый секционированный поддон, позволяющий относить вытекшие жидкости к соответствующим температурам и интервалам времени. Поддон расположен в герметичной камере.

При исследовании различных шихтовых материалов установлено, что в процессе фильтрации расплавов через коксовую насадку происходит сегрегация компонентов, в ходе которой часть расплава вытекает, другая остается в насадке в виде тугоплавкой массы, причем обе части гетерогенны. Остаток в насадке (6 – 48 % по массе) включает шлаковую и железоуглеродистую составляющие и характерен наличием повышенного количества CaO, MgO, C и пониженного – FeO в отличие от профильтровавшейся части, где меньше CaO, MgO, C и больше FeO.

Исходные данные и результаты.

Предварительно определены характеристики плавкости материалов, используемых в разрабатываемой технологии в качестве «охладителей»: конвертерных шлаков, шлаков силикомарганца, а также их смесей с золой угля. Результаты приводятся в табл. 2 – 4.

Таблица 2. Химический состав исходных материалов

Наименование материала	Fe	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	Влаж.
Конвертерный шлак низкоосновный КШно	16,3	3,26	38,7	25,8	5,6	6,2	0,5	3,2
Шлак SiMn Никопольского 3-да ф – сплавов	–	–	27,3	48,7	20,9	–	–	–
Зола угля марки "Г" Добропольской ЦОФ	–	29,91	9,45	31,08	–	2,56	22,92	–

Таблица 3. Зависимость состава и температуры плавления Кино от количества введенной золы угля «Г».

Наименование материала	CaO	SiO ₂	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	t пл., °C
КШно + 5% золы	37,26	26,13	6,02	5,89	1,84	4,59	1300
КШно + 10% золы	35,81	26,49	5,85	5,85	3,18	5,92	1262
КШно + 15% золы	34,37	26,79	5,67	5,27	4,52	7,27	1228
КШно + 20% золы	32,93	26,88	5,49	4,96	5,986	2,60	1198
КШно + 40% золы	27,16	37,06	4,79	3,72	11,22	13,92	929

Таблица 4. Зависимость состава и температуры плавления шлака SiMn от количества введенной золы угля марки «Г»

	CaO	SiO ₂	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	t пл., °C
Шлак SiMn + 5 % золы	26,43	47,88	0,13	19,86	1,67	1,5	1223
Шлак SiMn + 10% золы	25,55	47,07	0,27	18,81	2,83	2,99	1220
Шлак SiMn + 15% золы	24,68	46,25	0,4	17,76	4,0	4,49	1217
Шлак SiMn + 20% золы	23,81	45,44	0,53	16,72	5,18	5,98	1213
Шлак SiMn + 40% золы	20,32	42,16	1,07	12,54	9,85	11,96	1201

Полученные результаты показали снижение температуры плавления конвертерного шлака и шлака силикомарганца по мере растворения в них золы угля, причем в случае конвертерного шлака – более сильное, чем в случае шлака силикомарганца.

Сравнительные испытания фильтрации расплавов проводили на коксовой и угольной насадках. Результаты приведены в таблице 5. Из результатов следует, что при одинаковых материалах на угольной насадке температура начала фильтрации жидких фаз и остаток расплава в насадке больше, чем на коксовой. Это связано с процессами коксования угля и его разрушения в ходе высокотемпературной обработки. При этом растворение в тугоплавких расплавах золы угля улучшает характеристики фильтрации, а добавка руды (или другого легкоплавкого материала) позволяет

получить расплавы с требуемыми свойствами и управлять процессом фильтрации и состоянием насадки.

Таблица 5. Высокотемпературные характеристики ($T_{НФ}$ – температура начала фильтрации, остаток расплава в насадке) конвертерных шлаков низкой основности ($KШ_{НЮ}$), высокой основности ($KШ_{ВО}$) и их смесей с железной рудой (Р) и золой угля (ЗУ) на коксовой и угольной насадках

Показатели	1· $KШ_{НЮ}$	0,9 $KШ_{НЮ}$ + 0,1·Р	0,8 $KШ_{НЮ}$ + 0,1·Р + 0,1·ЗУ	1· $KШ_{ВО}$	0,9 $KШ_{ВО}$ + 0,1·Р	0,8 $KШ_{ВО}$ + 0,1·Р+ 0,1·ЗУ
Содерж-е, %: CaO	38,7	35,3	32,7	40,1	36,5	33,9
SiO ₂	25,8	25,5	26,1	12,3	13,4	15,1
MgO	6,2	5,6	5,3	9,2	8,3	7,7
Al ₂ O ₃	0,5	0,5	2,7	1,8	1,6	3,8
FeO	0,5	1,2	1,1	17,0	16,0	14,5
$T_{НФ}$, °C:						
в коксовой насадке	1410	1410	1400	1580	1500	1480
в угольн. насадке	1420	1410	1410	1600	1520	1500
Остаток, %:						
в коксовой насадке	32	31	30	60	38	36
в угольн. насадке	34	32	32	65	45	40

Дополнительно изучили характер фильтрации расплавов через коксовую (угольную) насадку при разном количестве продуктов разрушения топлива («мусора»), которое изменяли путем добавления к основной фракции кокса 7 – 10 мм. некоторой доли мелкой его фракции 0,5 – 1,0 мм, имитировавшей «замусоренность» насадки (Замус.,%). Эксперименты провели на коксовой насадке (случай работы на коксовом «орехе»). В качестве основного критерия фильтрации расплавов через коксовую насадку разной «замусоренности» приняли массу остатка в насадке $M_{ост}$. Ниже приведены численные результаты экспериментов:

Замусоренность, %	0	3	5	10	12	15
$M_{ост}$, %	12	13	15	22	24	26

На рис. 3 дается графическая интерпретация результатов.

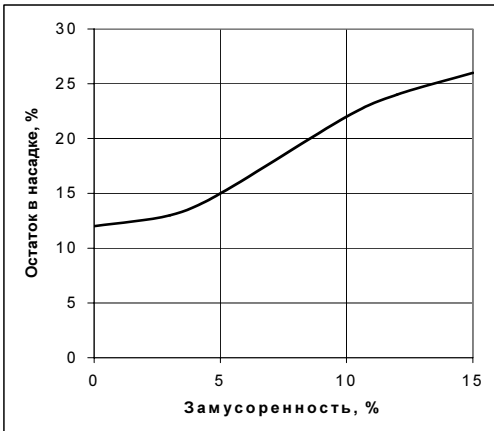


Рис. 3. Зависимость остатка в насадке от замусоренности

Из результатов экспериментов следует, что процесс загромождения развивается ускоренно. Начальная стадия «замусорения» (в данных экспериментах – до 4 – 5 %) оказывает небольшое влияние на величину остатка в насадке. По мере увеличения «замусоренности» (в данных опытах – до 10 – 12 %) скорость возрастания величины остатка в насадке увеличивается. Это можно объяснить тем, что образованные в начальной стадии мелкие и малоустойчивые скопления вязких масс при последующем «замусорении» насадки становятся центрами крупных устойчивых образований, включающих повышенное количество CaO и MgO – содержащих компонентов в смеси с зольными частицами и углеродом кокса. Присутствие указанных образований в насадке существенно ухудшает противоток материалов и газов, оказывая непосредственное влияние на ход, показатели и состояние процессов плавки, которое диагностируется как загромождение горна. Для разрушения этих образований требуется значительное повышение количества монооксидов железа и марганца в первичных и промежуточных шлаках, что квалифицируется как «промывка» горна. Гораздо проще и эффективнее предупредить формирование загромождений на начальной стадии образования мелких малоустойчивых скоплений вязких масс.

Результаты выполненных исследований показали, что принципиально это возможно за счет подбора состава загружаемых материалов. Возможна также периодическая подача «промывочных» материалов (содержащих повышенное количество монооксидов железа и марганца) в начальный момент загромождения, диагностируемый эмпирически на основе опыта.

Заключение

1. При изучении на лабораторной установке выделения смол установили, что по мере увеличения скорости нагрева угля в стационарных условиях смоловыделение тормозится, однако при наличии сносящего потока газов оно увеличивается. Скорости указанных процессов соизмеримы и процесс управляем, однако ожидать существенного сокращения выноса смол не следует. Показано, что для газификации в доменной печи необходимо использовать тощие угли, антрацит и их смеси с небольшим количеством других углей, а также продукты полукоксования.

2. При изучении на лабораторной установке высокотемпературных процессов в угольной насадке установлено, что для компенсации разрушения кусков угля при нагреве возможно использование «охладителей», дающих в зоне расплавления шлаки с повышенным содержанием монооксидов железа и марганца для «промывки» угольной насадки в ходе разрушения кусков угля. Рациональное дозирование в шихту сварочного шлака, шлаков силикомарганца и ферромарганца решает эту задачу.

1. *Товаровский И.Г.* Доменная плавка. Эволюция, ход процессов, проблемы и перспективы. – Днепропетровск: «Пороги», –2003.– 596 с.

2. *Товаровский И.Г., Меркулов А.Е.* Перестройка доменной печи в газогенератор кускового угля // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии.* – Выпуск 6.– 2003.– С. 41–45.

3. *Научные основы производства формованного металлургического кокса из слабоспекающихся углей / Г.В.Сперанская, Ю.Б.Тютюнников, Л.И.Еркин и др.* – М.: Металлургия,1987.– 272 с.

4. *Исследование влияния технологических параметров процесса полуккоксования бурых углей на выход смолы / М.П.Зборщик, М.А.Остапенко, М.М.Савинов и др.*// *Наукові праці ДонНТУ, серія Хімія і хімічна технологія.*– вип. 33.– 2001.– С.65 – 71.

*Статья рекомендована к печати чл.-корр.НАН Украины
В.И.Большаковым*