

Н.М. Можаренко, А.А. Параносенков

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МЕХАНИЗМА ГОРЕНИЯ КОКСА В ДОМЕННОЙ ПЕЧИ

Обоснована возможность управления ровности схода материалов по окружности доменной печи путем соответствующего распределения природного газа по фурмам. Исследован механизм горения кокса в доменной печи.

Современное состояние вопроса. В современных условиях увеличения стоимости природного газа важной задачей доменного производства, как самого энергоемкого металлургического передела, является дальнейшее повышение степени его использования. Традиционный подход к ресурсосбережению основывался на улучшении условий сжигания природного газа в доменной плавке, где были достигнуты определенные успехи. Однако, в связи с влиянием природного газа в распределение, состав и температуру газового потока в доменной печи, существует возможность путем его распределения по окружности осуществлять управляющие воздействия на ход доменной плавки. Тогда влияние природного газа будет заключаться не только в топливно-восстановительной работе, но и его вкладе в ровность хода доменной печи.

Возможность совершенствования противотока шихты и газов распределением природного газа по фурмам, прежде всего заключается в обеспечении ровности схода материалов по окружности доменной печи, что является неперменным условием высокопроизводительной и экономичной выплавки чугуна. Современные представления о влиянии неравномерного распределения природного газа по фурмам на перекося уровня шихты были основаны на данных работы [1]:

– в секторе, где через фурмы поступает наименьшее количество природного газа, меньшая часть дутья тратится на окисления углеводородов, поэтому в фурменных очагах газифицируется больше углерода кокса, чем в других секторах печи;

– шихта в этом секторе обрабатывается газами с меньшей концентрацией водорода, поэтому она приходит в область прямого восстановления менее подготовленной, следовательно, за счет кислорода оксидов в этом секторе газифицируется больше углерода кокса, чем в других.

Таким образом, и в области прямого восстановления и в зонах горения в районе уменьшенного поступления природного газа через фурмы газифицируется больше кокса, и, следовательно, освобождается больший объем, что и обусловило быстрый сход шихты и перекося ее уровня на доменной печи.

Подтверждение связи ровности схода шихты по окружности доменной печи с распределением природного газа было осуществлено по ре-

зультатам исследований [2] и [3], в которых в ручном режиме устанавливались равные соотношения расходов природного газа и дутья по фурмам. Данное технологическое мероприятие стало возможным благодаря контролю распределения дутья по фурмам, а также контролю и регулированию расходов по фурмам природного газа. При этом происходило выравнивание параметров работы фурменных очагов – расхода дутья, скорости его истечения из фурм, количества углерода кокса, сгорающего у фурм, теоретической температуры горения на 7–15% и 20–30% соответственно в вышеприведенных работах. Такое технологическое воздействие вызвало повышение ровности работы доменной печи по окружности. Так, в работе [2] наблюдалось уменьшение разброса параметров окружного газораспределения: температуры периферии и колошникового газа, скорости схода шихты на 10–20%. В работе [3] неравномерность уровня засыпи шихты, контролируемая по четырем механическим уровнемерам, уменьшилась на 30–40%, колеблемость массовой доли кремния и серы в чугуна по леткам снизилась на 35%, а температуры периферийных газов (16 термопар) и колошникового газа в газоотводах (8 термопар) на 25%.

Таким образом, в отмеченных исследованиях была выявлена зависимость ровности схода материалов по окружности доменной печи от равномерности теплового и газодинамического режима фурменных очагов, объяснение которой целиком основывалось на уменьшении неравномерности окисления углерода кокса по окружности доменной печи.

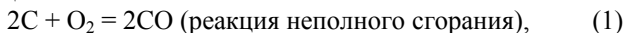
Эти представления заложены в общепринятые способы расчетов количества углерода кокса, сгорающего у фурм, основанных на стехиометрических соотношениях полного горения природного газа и углерода кокса до монооксида углерода и водорода. Далее определяется высвобождаемый объем через количество золы и плотность кокса. При данном подходе вдувание природного газа способствует уменьшению количества сгоревшего кокса и, соответственно, снижет скорость опускания шихтовых материалов в доменной печи. Обнаруженное в действительности увеличение производительности доменных печей при вдувании природного газа объяснялось увеличением рудной нагрузки [4]. Но при этом не учитывается то, что также должно происходить уменьшение скорости плавления железорудных материалов благодаря снижению коэффициента теплоотдачи в нижней части печи и уменьшению скорости горения кокса.

Очевидно, что процессы горения углерода кокса и природного газа протекают по более сложному механизму, чем принимается в расчетах. Поэтому особенности движения шихтовых материалов при вдувании природного газа остаются недостаточно изученными, что не позволяет использовать распределение природного газа по фурмам для задач управления ровностью схода материалов по окружности доменной печи.

Цель работы. Первоочередной задачей изучения особенностей схода материалов при использовании природного газа является установление влияния вдувания газа и свойств образующегося газового потока на зако-

номерности горения углерода кокса в доменной печи, что и явилось главной задачей настоящего исследования.

Методика исследования. При взаимодействии твердого углерода с газообразным окислителем O_2 возможно одновременное протекание следующих реакций:



С точки зрения термодинамических условий горение углерода кокса при использовании природного газа в доменной плавке может затрудняться за счет уменьшения количества и снижения температуры газоокислителя (кислорода), повышения содержания в газовой фазе продуктов реакции и увеличения количества восстановительных газов (водорода). Главным показателем термодинамической вероятности протекания реакции является стандартное изменение энергии Гиббса, расчет которых для уравнений (1) и (2) был выполнен по следующим зависимостям, Дж/моль [5]:

$$\Delta G^\circ_{(7)} = -221\,120 - 108 \cdot T; \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ_{(8)} = -393\,260 - 2,3 \cdot T. \quad (4)$$

Результаты расчета приведены на рис.1, из которого следует, что взаимодействие кислорода с углеродом топлива протекает при отрицательных значениях стандартного изменения энергии Гиббса до предельно возможных температур доменной печи. Это показывает благоприятные термодинамические условия и необратимость горения углерода кокса в доменной печи кислородом дутья. Следовательно, протекание взаимодействия углерода кокса с кислородом в доменной печи может затрудняться только по кинетическим причинам.

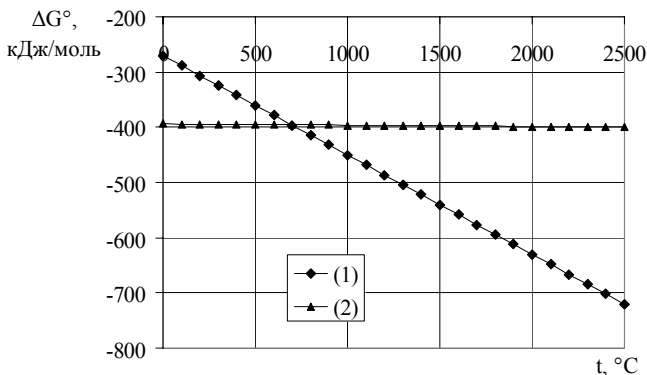


Рис.1. Зависимость стандартного изменения энергии Гиббса (ΔG°) реакций горения углерода от температуры (t , °C) для реакций (1) и (2).

При условии постоянства (стационарности) протекания взаимодействия газообразного окислителя с углеродом скорость гетерогенной реакции будет определяться следующим уравнением [5]:

$$\omega = \frac{c_0}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}}, \quad (5)$$

где: c_0 – содержание окислителя в объеме газовой фазы (и на внешней границе диффузионного слоя), кг/м³;

k – константа скорости химической реакции, м/с;

β – коэффициент переноса окислителя через пограничный слой, м/с.

Зависимости для определения k и β при турбулентном движении газа [6]:

$$k = k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)}, \quad (6)$$

где: k_0 – предэкспоненциальный множитель, м/с;

E – энергия активации реакции, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура, К.

$$\beta = \frac{0,031 \cdot v}{\text{Re}^{0,2}}, \quad (7)$$

где: v – скорость газового потока, м/с;

Re – число Рейнольдса, ед.

Подставляя в уравнение (5) зависимости (6) и (7), получим:

$$\omega = \frac{c_0}{\frac{1}{k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)}} + \frac{1}{\frac{0,031 \cdot v}{\text{Re}^{0,2}}}}. \quad (8)$$

Данное уравнение является общим и содержит две основные части взаимодействия газообразного окислителя с углеродом.

Расчет по данной зависимости, проведенный в работе [6] для условий фурменного очага – турбулентное движение газа и высокие значения числа Рейнольдса – показал, что скорость химической реакции окисления углерода может лимитировать процесс горения только при температурах ниже 1173К (900⁰С), а при температурах выше 1873К (1600⁰С) лимитирующим звеном этой реакции является скорость диффузионного процесса. Данный вывод стал общепринятым в теории доменного процесса.

Это позволило в работе [4] также заключить, что в условиях фурменного очага, в который с высокой скоростью постоянно поступает окислитель, имеющий температуру 1100–1250⁰С, а в самом фурменном очаге

температура газа не менее $1600\text{--}1800^{\circ}\text{C}$, скорость горения лимитируется диффузионными процессами поступления окислителя к поверхности реакции и скоростью поступления углерода кокса в струю окислителя. Эта скорость зависит от механизма поступления кокса в фурменный очаг и от физических свойств кокса.

Для выявления начальных условий зависимости (8) был проведен расчет при следующих начальных условиях:

- содержание окислителя в газовой фазе – $0,30\text{ кг/м}^3$;
- энергия активации процесса горения – $121,21\text{ кДж/моль}$ (29000 ккал/моль) [7];
- предэкспоненциальный множитель – $10,6 \cdot 10^4$ [7];
- скорость газового потока – 50 м/с ;
- число Рейнольдса – $12\ 000$.

Расчет показал, что при температуре менее 1123K (850°C) $1/k > 1/\beta$, при 1123K отношение $(1/\beta)/(1/k)$ равно 1ед. , а при температуре 1873K (1600°C) отношение $(1/\beta)/(1/k)$ равно 183ед. Результаты расчета удовлетворительно совпали с полученными в работе [6]. Однако при этом сам расчет имеет следующие ограничения:

- не раскрыт механизм взаимодействия газообразного окислителя с твердым топливом и его особенности при различных температурах;
- не учитывается увеличение энергии активации горения углерода кокса при температурах более $1500\text{--}1600^{\circ}\text{C}$ [7];
- скорость газового потока и число Рейнольдса определяются приближенно;
- не учтены вторичные процессы в газовой фазе – догорание CO , особенно интенсивно развивающееся у кормовой части куска при $700\text{--}1000^{\circ}\text{C}$, и газификация углерода при $1000\text{--}1200^{\circ}\text{C}$.

Для изучения влияния распределения газового потока на закономерности горения кокса в доменной печи следует подробно рассмотреть вопросы, вытекающие из вышеприведенных ограничений.

1. Механизм горения кокса в доменной печи

Горение твердого топлива является типичным гетерогенным процессом. Взаимодействие при этом протекает по следующим ступеням [5]:

- 1) Доставка окислителя из ядра газового потока к поверхности раздела фаз.
- 2) Адсорбцией окислителя на поверхности углерода.
- 3) Образованием абсорбированных продуктов реакции на поверхности.
- 4) Десорбцией продуктов в газовую фазу.
- 5) Отводом газообразных продуктов от поверхности.

При химической абсорбции кислород, диоксид углерода и водяного пара происходит растяжение и разрыв внутримолекулярных связей и образование поверхностных абсорбированных комплексов. Для этого необходимо, чтобы молекула газа обладала достаточной энергией для тесного

сближения с атомами углерода и перестройки электронного облака. Она должна преодолеть развивающиеся при этом силы отталкивания. Колебательная энергия ее атомов и групп должна быть достаточной и концентрироваться в области той связи, которая будет разорвана или сильно деформирована при химической адсорбции. Это требует значительных энергий активации адсорбции, например, для адсорбции кислорода с диссоциацией молекул на атомы до 154 кДж/моль, ненасыщенности и направленности действующих сил (связей).

Однако найденные опытным путем энергии активации горения углерода составляют при различных исследованиях 12,57–188,50 кДж/моль [7]. Горение углерода твердого топлива при энергиях активации ниже, чем уровень энергетического барьера разрыва связей в молекуле O_2 , могло бы происходить, если протекало по радикально–цепному механизму, сродни горению газообразного топлива. В пользу этого предположения свидетельствуют данные о воспламеняемости твердых топлив, температура которой увеличивается со снижением количества водорода в органической массе топлива [8]. При этом с увеличением температуры воспламеняемости твердого топлива ухудшается его горючесть, что, с учетом радикально–цепного механизма горения, объясняется увеличением количества водородных радикалов, имеющих первостепенное значение во взаимодействии с углеродом топлива.

Высказанное предположение о пароокислительном механизме реакции восстановления диоксида углерода [9] позволяет сделать вывод о том, что окисление углерода твердого топлива диоксидом углерода и парами воды также протекает по радикально–цепному механизму. Данный вывод подтверждается тем, что в области температур 950–1000 $^{\circ}C$ происходит внезапное возрастание реакционной способности кокса [7]. Это может быть объяснено разветвлением цепей благодаря взаимодействию радикалов с неустойчивой молекулой воды, так как при температурах выше 1000 $^{\circ}C$ водяной пар начинает разлагаться на водород и кислород [10].

Образование радикалов и развитие цепей может происходить за счет горения летучих веществ топлива, в значительной мере содержащих водород. Уголь содержит 20–40% летучих веществ, которые уже при нагреве до 250–350 $^{\circ}C$ и выше начинают выделяться (особо бурно у некоксуемых углей), разрывая куски самого прочного угля с образованием угольной пыли [4]. Следовательно, температура начала выделения летучих веществ находится еще ниже, так как при этом еще не происходит видимого разрушения кусков кокса. Сами летучие вещества угля, образующие при его высокотемпературном разложении коксовый газ, за вычетом смол, аммиака, бензола и др. ценных составляющих состоят из 60% H_2 , 26% CH_4 , 2,7% N_2 , 2,6% CO_2 , 2,2% C_mH_n , 0,5% O_2 .

При этом нижний предел температуры воспламенения угля находится на уровне 280 $^{\circ}C$ и выше, что вполне допускает возможность воспламенения угля путем возгорания от горения водорода летучих веществ.

Взаимодействие водорода с кислородом до 300⁰С протекает слабо, при 700⁰С протекает со взрывом. Однако при применении катализаторов, например платинированного асбеста CaO·3MgO·4SiO₂, взаимодействие настолько ускоряется, что за короткое время происходит взрыв [10]. Соединения, подобно асбесту содержащие оксиды кальция, магния и кремния, могут образовываться из золы углей, представляющей собой смесь оксидов, сульфатов и др. соединений.

Данный вывод согласуется с приведенным в работе [7] предположением, что летучие вещества твердого топлива являются зачинателями процесса горения: выделяясь при сравнительно умеренных температурах и смешиваясь с потоком воздуха, они первыми проходят все предварительные стадии и воспламеняются.

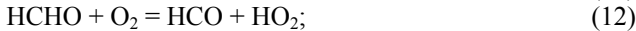
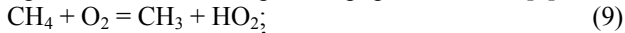
С учетом высказанного предположения о радикально–цепном механизме горения твердого топлива, при вдувании в доменную печь природного газа горение углеводородов приводит к образованию радикалов, ускоряющих горение углерода топлива.

Следствиями цепного механизма протекания реакции горения твердого топлива являются:

– влияние состава реагирующей смеси, не соответствующее формальной кинетике;

– тесно взаимосвязанное протекание взаимодействия твердого и газообразного топлива с окислителями в фурменном очаге доменной печи.

Реакции образования активных центров (реакции зарождения цепей) в объеме смеси происходит за счет горения природного газа [5]:



Очевидно, что пероксид водорода распадается при соприкосновении с твердым телом (стенкой) по следующей реакции:



а монооксид углерода догорает по следующему механизму:

1) реакция продолжения цепи:



2) реакции разветвления цепи:



3) реакции обрыва цепей в объеме газовой фазы:



где M – нейтральная молекула;

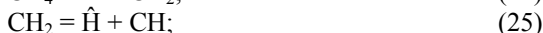


В работе [1] термоокислительный пиролиз природного газа описан так:

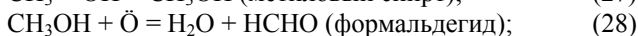


После реакции (19) возможны два варианта:

Вариант 1:



Вариант 2:



Таким образом, при горении и термоокислительном пиролизе природного газа, а в последующем и при горении образующихся CO и H₂, образуются радикалы HO₂, OĤ, Ĥ, и Ö, способные взаимодействовать с углеродом твердого топлива по реакциям:



В связи с этим, скорость горения углерода твердого топлива является функцией активности углерода топлива, содержания углеводородов и паров воды в газовой фазе:

$$\omega = f(k, a_C, (CH_4), (H_2O)), \quad (34)$$

где a_C – активность углерода твердого топлива.

Кроме того, учитывая радикально–цепной механизм горения твердого топлива в доменной плавке, следует:

1) При увеличении количества природного газа по отношению к расходу дутья уменьшается число сопутствующих молекул азота и др., что уменьшает количество обрыва цепей.

2) При увеличении температуры происходит появление радикалов за счет распада паров воды на атомы и радикалы. С увеличением давления происходит понижение температуры плавления льда [10], следовательно, при этом также должны понижаться температуры других фазовых превращений - парообразования и разложения воды, ускоряя образование атомов и радикалов из паров влаги.

3) Термодинамические условия горения водорода ухудшаются с повышением температуры, что может вызвать снижение количества радикалов.

Скорость цепных реакций не подчиняется классическому температурному закону Аррениуса, а определяется скоростями образования актив-

ных центров при тепловом движении молекул, взаимодействиях с образованием радикалов и диссоциацией влаги на радикалы (ω_0), образования их при разветвлении цепей (f) и скоростью обрыва этих цепей (g). В общем случае для изотермической цепной реакции скорость ω в каждый данный момент времени τ определяется уравнением [1]:

$$\omega = \frac{\alpha \cdot f \cdot \omega_0}{f - g} \cdot [e^{(f-g)\tau} - 1] \quad (35)$$

где: α – число молекул конечного продукта реакции, образующегося в каждом звене цепи, моль/с;

ω_0 – скорость образования активных центров при тепловом движении молекул, их взаимодействиях с образованием радикалов и диссоциацией влаги на радикалы, моль/с;

f – скорость образования активных центров при разветвлении цепей, моль/с;

g – скорость обрыва цепей, моль/с.

Очевидно, что, учетом размерностей и содержания зависимости (35), она записывается в следующем виде;

$$\omega = \frac{\alpha \cdot (f + \omega_0)}{f - g} \cdot [e^{(f-g)\tau} - 1] \quad (36)$$

Если скорость образования активных центров ω_0 при тепловом движении молекул определяется только температурой, то скорость зарождения цепей при взаимодействии с образованием радикалов и диссоциации влаги на радикалы, а также величины f и g зависят еще и от других, трудно учитываемых факторов.

Таким образом, скорость горения твердого топлива в доменной печи в первую очередь определяется количеством углеводородов и паров влаги в газо–воздушной смеси, от которых происходит зарождения цепей.

2. Энергия активации процесса горения твердого топлива.

В опытах Л. Мейера по горению углерода в условиях высокого вакуума были выявлены две температурные области взаимодействия с различными энергиями активации реакции. До 1200–1300⁰С она составляла 83,8–125,7 кДж/моль (20000–30000 ккал/(кг·моль)), а протекание взаимодействия осуществлялось через растворение кислорода в графите [8].

При более высоких температурах (выше 1500–1600⁰С) энергия активации составляла 293,3–377,1 кДж/моль (70000–90000 ккал/кг·моль), а протекание реакции осуществлялось через образование адсорбированного комплекса с последующим его термическим распадом. Между двумя вышеназванными температурными областями была расположена переходная зона взаимодействия.

Открытый Л. Мейером механизм горения углерода твердого топлива был признан наиболее вероятным [7], однако его данные об энергии активации горения углерода при высоких температурах противоречат теории и практике топливоиспользования. Если внести в уравнение (8) энергию

активации, полученную в опытах Л. Мейера, то скорость горения углерода твердого топлива выше 1500°C резко снизится и область взаимодействия будет кинетической, а не диффузионной, как предполагается [4], рис.2.

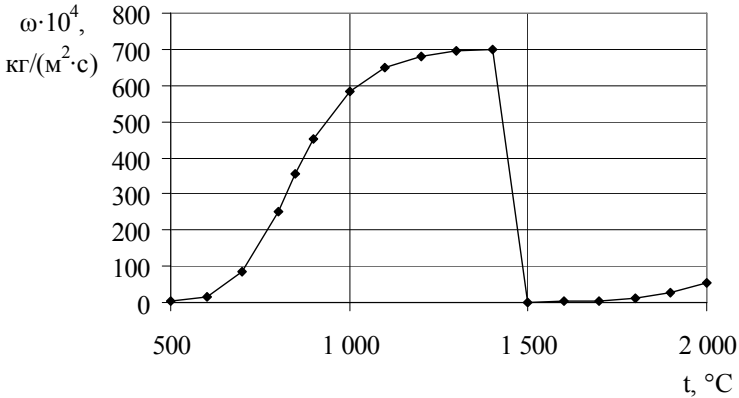


Рис.2. Зависимость скорости горения углерода твердого топлива от температуры при различных энергиях активации взаимодействия, полученных в опытах Л.Мейера.

Это противоречие можно разрешить, если принять, что взаимодействие окислителя с твердым топливом протекает по радикально–цепному механизму. В этом случае, в опытах по горению углерода в условиях высокого вакуума при высоких температурах значительно снизилось скорость образования и разветвления цепей за счет уменьшения количества водородосодержащих газов.

Выводы.

1. Изучение влияния распределения природного газа по фурмам на скорость горения кокса в доменной печи необходимо для разработки способов влияния распределением газового потока на ровность схода материалов по окружности доменной печи
2. На основе численных значений энергии активации горения углерода и энергии предшествующего горению явления адсорбции кислорода с диссоциацией молекул на атомы можно выдвинуть предположение о протекании горения углерода кокса по радикально–цепному механизму.
3. Скорость горения кокса в доменной печи в первую очередь определяется количеством углеводородов и паров влаги в газо–воздушной смеси, от которых происходит зарождения цепей.
4. Предположение о радикально–цепном механизме горения углерода разрешает противоречие о возрастании в три раза энергии активации данного явления при температурах выше $1500\text{--}1600^{\circ}\text{C}$.

1. *Бугаев К.М.* Распределение газов в доменных печах. – М.: Metallургия, 1978. – 175 с.
2. *Лукьянец С.Н.* Создание и внедрение промышленного способа контроля расхода дутья через фурмы для диагностики состояния оборудования и управления процессом доменной плавки. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук в форме научного доклада. – Днепропетровск, 1991. – 23 с.
3. *Влияние* распределения дутья и природного газа по фурмам на показатели работы доменной печи объемом 5500 м³ / В.И.Большаков, С.Т.Шулико, В.В.Канаев и др. // Сб. Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. Вып. 2. – 1998. –С 51-57.
4. *Металлургия* чугуна / Учебник для вузов. 3–е изд., перераб. и доп. // Е.Ф.Вегман, Б.Н. Жеребин, А.Н. Похвиснев и др. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. –774 с.
5. *Теория* металлургических процессов. Учебник для вузов / Д.И.Рыжонков, П.П.Арсентьев, В.В.Яковлев и др. – М.: Metallургия, 1989. –392 с.
6. *Чернов Н.Н.* Кинетические закономерности процесса горения углерода в доменной печи // Metallургия и коксохимия. – Вып.5. – Харьков: Изд. Харьковского университета, 1970.–248 с.
7. *Лавров Н.В., Шурыгин А.П.* Введение в теорию горения и газификации топлива. – М.: Изд. АН СССР, 1962.–215 с.
8. *Доменное* производство. Справочник под ред. Бардина И.П. Том 1. – М.: Metallургия, 1963. – 648 с.
9. *Чуханов З.Ф.* Вопросы теории горения углерода–кокса и пути развития техники сжигания и газификации твердых топлив // Известия академии наук СССР. Отд. технических наук. – 1953. –№4. –С.562–598.
10. *Глинка Н.Л.* Общая химия. Учебное пособие для вузов. 24–е изд., исправленное //– Л.: Химия, 1985. – 704 с.

Статья рекомендована к печати канд.техн.наук А.Д.Джиготой