

На правах рукописи



КИРПИЧЕВ Дмитрий Евгеньевич

**ЭНЕРГОФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОГО РЕАКТОРА
ДЛЯ ПРЯМОГО ЖИДКОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ЖЕЛЕЗА ИЗ ДИСПЕРСНОГО ОКСИДНОГО СЫРЬЯ**

Специальность 01.04.08 — Физика плазмы

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
академик РАН Цветков Юрий Владимирович

Научный консультант: кандидат технических наук
Николаев Андрей Анатольевич

Официальные оппоненты: Лыков Алексей Михайлович
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедры Физики, Федеральное
государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования “Московский государственный
университет инженерной экологии”

Кудинов Владимир Владимирович
доктор технических наук, профессор,
главный научный сотрудник, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им.
А.А. Байкова Российской академии наук

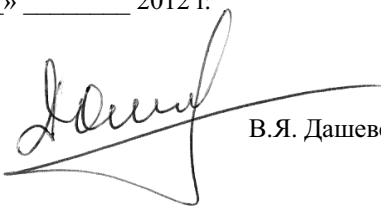
Ведущая организация: Институт водородной энергетики и плазменных
технологий ФГУ РНЦ “Курчатовский институт”

Защита состоится 16 мая 2012 г. в 10 часов на заседании диссертационного
совета Д 002.060.03 при Институте металлургии и материаловедения им.
А.А.Байкова РАН по адресу: 119991, г.Москва, ГСП-1, Ленинский проспект,
д.49, актовый зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института металлургии
и материаловедения им. А.А.Байкова РАН

Автореферат разослан « ___ » _____ 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук



В.Я. Дашевский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На современном этапе производства стали рост объема выплавки чугуна в доменных печах сопровождается ужесточением требований к металлургическим процессам по энергозатратам, ресурсосбережению, воздействию на окружающую среду, что стимулирует работы по созданию новых металлургических технологий.

Предлагаемые процессы прямого восстановления, в том числе реализованные в промышленных масштабах (Midrex, Hyl, Corex, Ромелт, ITmk3), позволяют снизить энергозатраты, отказаться от кокса. Тем не менее процессы Midrex и Hyl используют природный газ, подвергая его конверсии, требуют предварительной подготовки рудного сырья и переплава получаемого губчатого железа в электропечах. Процессы Corex и Ромелт энергоемкие, на выходе получают чугун. Использование печей с вращающимся подом (ITmk3) существенно усложняет конструкцию и обслуживание восстановительных агрегатов. Замена углеводородных теплоносителей электроэнергией характерна для руднотермических процессов, однако использование керамической футеровки в этих печах не позволяет эффективно перерабатывать оксидные расплавы на основе железа.

Разрабатываемая в Институте металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН технология энергометаллургического комплекса (ЭМК) позволяет комплексно решить поставленные задачи. В качестве металлургического модуля предлагается использовать плазменно-дуговую восстановительную печь постоянного тока с охлаждаемым металлическим тиглем и ведением восстановительного процесса в ванне расплава, являющейся анодом. Печь может быть использована как в структуре ЭМК, так и в автономном режиме. Достоинствами предлагаемой технологии восстановления железа являются:

- возможность использования газообразных и дисперсных восстановителей;
- возможность использования дисперсного оксидного сырья широкого минералогического состава;
- возможность снижения энергоемкости производства металла за счет эффективной утилизации ВЭР;
- возможность улучшения экологических показателей металлургического процесса.

Конструктивное решение плазменно-дуговой восстановительной печи предложено и осуществлено в лабораторном масштабе (100 кВт). Для создания промышленного модуля необходимо провести цикл исследований, вклю-

чающих разработку математической модели функционирования печи и определение ее энергофизических и физико-химических характеристик. По результатам проведенных исследований получено техническое заключение ОАО АХК ВНИИМЕТМАШ о перспективности создания опытно-промышленной плазменно-дуговой восстановительной печи производительностью 0,5 – 1 т/ч мощностью 3 – 5 МВт для реализации коммерческих проектов по переработке рудного сырья, техногенных отходов и производства ферросплавов, в частности, применительно к решению металлургических задач мини-завода г.Ярцево.

Цель работы — разработать метод расчета определяющих энерготехнологических параметров восстановительной плазменно-дуговой печи, провести исследования энергофизических и физико-химических характеристик жидкофазного плазменно-дугового восстановления железа из оксидного сырья различного минералогического состава, направленные на создание опытно-промышленного восстановительного модуля. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- разработать математическую модель жидкофазного плазменно-дугового восстановления железосодержащего оксидного сырья газообразными и дисперсными восстановителями;

- создать экспериментальный комплекс и исследовать морфологические и физико-химические характеристики продуктов плазменно-дугового восстановления железа из оксидного сырья различного минералогического состава;

- экспериментально исследовать энергофизические параметры плазменной дуги в условиях восстановительного реактора;

- выработать рекомендации по конструктивному построению опытно-промышленного плазменно-дугового жидкофазного восстановительного реактора и технологии восстановления.

Методы исследования. В основу математической модели были положены работы отечественных ученых в области плазменной металлургии — академиков Н.Н.Рыкалина, Ю.В.Цветкова, докторов технических наук Николаева А.В., Панфилова С.А., кандидатов технических наук Николаева А.А., Конкса Г.Я. Для расчета термодинамических параметров модели была использована программа TERRA. Экспериментальные исследования проводили на лабораторной плазменно-дуговой печи, оснащенной пускорегулирующей и диагностической аппаратурой. Получаемые в результате восстановления металл, шлак, пылевидные образования исследовали путем оптической и электронной сканирующей микроскопии, подвергали

рентгенофазовому и спектральному анализам. Состав отходящего газа в ходе эксперимента непрерывно определяли посредством газоанализатора ЭМГ-21 на базе времяпролетного масс-спектрометра с динамическим вакуумом.

Научная новизна работы

1. Разработана математическая модель, позволяющая масштабировать жидкофазный плазменно-дуговой процесс восстановления железосодержащих руд, концентратов и техногенных отходов. Получены расчетные зависимости расхода электроэнергии на восстановление железа из оксидного сырья от производительности процесса.

2. Экспериментально исследованы электрофизические характеристики дуги: влияние величины тока дуги, расхода газа и длины дуги на ее напряжение, что позволило определить градиент потенциала столба и суммарное приэлектродное падение напряжения плазменной дуги, горящей в продольном магнитном поле в атмосфере метана и аргона между графитовым полым катодом и оксидным расплавом-анодом на основе железа.

3. Определена теплопередача от дуги к ванне-аноду за счет электропереноса, конвекции и излучения столба дуги и катода при различных условиях восстановления. Получено выражение и численные значения энергетической передаточной функции плазменная дуга – ванна расплава (тепловой к.п.д. дуги) $\eta_{\text{сб}}$ в условиях восстановительного реактора.

4. Определены условия формирования на поверхности торца графитового электрода диффузного катодного пятна дуги, горящей в продольном магнитном поле.

5. Методом калориметрирования при охлаждении расплава при отключении тока дуги определена среднемассовая температура расплава в тигле печи и коэффициент теплопередачи от расплава к охлаждающей тигель воде.

6. Экспериментально и расчетом определены физико-химические характеристики жидкофазного плазменно-дугового восстановления железа метаном и углеродом из оксидных рудных расплавов двух типов: с малым (железная руда Белгородского и железорудный концентрат Михайловского месторождений) и с существенным содержанием шлакообразующих элементов (титаномагнетитовый концентрат месторождения Гремяха-Вырмес). Произведен сравнительный анализ восстановления этих рудных материалов.

Практическая значимость результатов. Разработанная математическая модель плазменно-дугового жидкофазного восстановительного процесса позволяет рассчитать основные энерготехнологические параметры опытно-промышленной плазменно-дуговой восстановительной печи, такие как мощность, расход электроэнергии и восстановителя, размер тигля печи в зависимости от требуемой производительности.

Показано, что при масштабировании процесса расход электроэнергии на процесс снижается. При углетермическом восстановлении железа расход электроэнергии для опытно-промышленной плазменно-дуговой печи мощностью 5 МВт не превышает 20 ГДж/т металла (для аглодоменного комплекса расход энергии составляет 25 – 30 ГДж/т чугуна).

На основании термодинамического расчета установлены оптимальные значения расходов оксидного сырья и восстановителя при восстановлении метаном и углеродом рудного сырья с малым и значительным содержанием шлакообразующих элементов.

Экспериментально показана возможность получения качественного металла, в том числе природнолегированного, из гематитового и титаномагнетитового рудного сырья при жидкофазном плазменно-дуговом восстановлении.

На основании разработанной математической модели расчета печи и полученных расчетных и экспериментальных данных, характеризующих термодинамические и физические параметры процесса, выданы рекомендации по составлению технического задания на проектирование опытно-промышленной многоцелевой плазменно-дуговой печи мощностью 3 – 5 МВт для прямого получения железа из дисперсных руд, концентратов и техногенных отходов.

ОАО АХК ВНИИМЕТМАШ рассматривается возможность разработки и изготовления опытно-промышленной плазменно-дуговой печи для выполнения совместных с ИМЕТ РАН коммерческих проектов по переработке рудного сырья, техногенных отходов и при производстве ферросплавов, в частности, применительно к решению металлургических задач мини-завода в г. Ярцево.

Научные положения, выносимые на защиту:

— математическая модель для расчета конструктивно-технологических параметров плазменно-дугового жидкофазного реактора;

— электрофизические характеристики плазменной дуги в продольном магнитном поле с полым графитовым катодом, горящей в атмосфере метана, при наличии восстановительного процесса в ванне-аноде;

— расчетные и экспериментальные данные по физикохимии взаимодействия химически активной дуговой плазмы с оксидными расплавами на основе железа.

Апробация работы. Результаты работы и основные положения были доложены на проводимой в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (2004 – 2011 гг.), а также конференциях, посвященных соответствующей тематике: конференции “Результаты фундаментальных исследований в области энергетики и их практическое

значение” (Москва, 2008), VI конференции по высоким технологиям (Санкт-Петербург, 2008), II Международном форуме по нанотехнологиям “Роснанотех 09” (Москва, 2009), XIV Международной конференции “Современные проблемы электрометаллургии стали” (Челябинск, 2010), XI Российско-Китайском Симпозиуме “Новые технологии и материалы” (Санкт-Петербург, 2011), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), IV Международной конференции “МЕТАЛЛУРГИЯ–ИНТЕХЭКО” (Москва, 2011). Результаты работы опубликованы в журналах: Перспективные материалы, Сталь, Физика и химия обработки материалов, Технология металлов, Главный энергетик, Inorganic Materials: Applied Research.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ в рекомендованных ВАК изданиях, получен один патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, библиографического списка из 140 наименований. Работа изложена на 169 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков и 21 таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определены цель и задачи работы, перечислены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор существующих процессов восстановления железа. Аглодоменный процесс, несмотря на его лидирующее положение в производстве железа, обладает рядом недостатков: высокая энергоемкость, использование кокса, сложная инфраструктура, ограниченный минералогический состав рудного сырья, негативное воздействие на окружающую среду. Процессы прямого восстановления (Midrex, Hyl, Corex, Ромелт, ITmk3) позволяют отказаться от кокса, снизить энергозатраты. В процессах Midrex, Hyl используют дефицитный и дорогой природный газ, производство стали многостадийное. В реализованных процессах Corex и Ромелт при значительных энергозатратах производят чугуны. Использование печей с вращающимся подом (ITmk3) существенно усложняет конструкцию и обслуживание восстановительных агрегатов. Отказ от углеводородных энергоносителей в пользу электроэнергии, ведение восстановительной плавки в одну стадию реализованы в руднотермических печах. Однако использование керамической футеровки в этих печах накладывает ограничение на содержание железа в оксидном расплаве, на энергонапряженность в рабочем объеме печи, и как следствие, на удельную производительность при восстановлении оксидного сырья.

Перспективным является одностадийное плазменно-дуговое жидкофазное восстановление железа из оксидного сырья, в том числе сложного минерало-

гического состава. Данный процесс позволяет восстанавливать железо из дисперсного оксидного сырья в одну стадию с применением как газообразных, так и дисперсных восстановителей. Использование плазменной дуги в качестве источника нагрева и тигля с охлаждаемыми металлическими стенками позволяет увеличить энергонапряженность в реакционном объеме и, следовательно, удельную производительность печи. Использование охлаждаемых металлических стенок тигля при высокой удельной производительности и работа восстановительных печей в составе ЭМК позволяет снизить энергозатраты на восстановление железа до приемлемого уровня. При масштабировании процесса необходимо иметь его математическую модель, что дает возможность определить расчетом ее основные энерготехнологические параметры. Исходя из этого, сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе изложена математическая модель для расчета энерготехнологических параметров плазменно-дуговой восстановительной печи с учетом неравномерного изменения скорости восстановления по поверхности и объему ванны. В соответствии с методикой академика Н.Н.Рыкалина и его школы изменение удельной скорости восстановления v можно выразить посредством функции вероятности Гаусса (рис. 1):

$$v = v_m \cdot e^{-k \cdot r^2}, \quad (1)$$

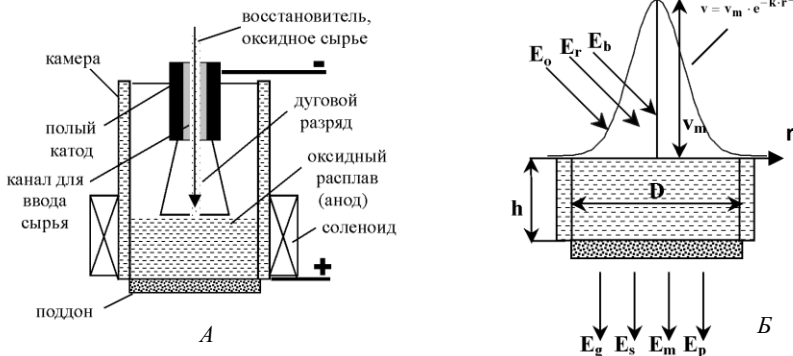


Рис. 1. Физическая схема плазменно-дуговой печи (а) и энерготехнологическая схема восстановительного процесса (б) (E_0, E_r, E_b — энергетические потоки, поступающие в ванну с оксидным сырьем, восстановителем и от дуги, E_g, E_m, E_s, E_p — энергетические потоки (химическая и тепловая энергия), отводимые от ванны с отходящим газом, производимым металлом, шлаком и охлаждением реактора).

где v — удельная скорость восстановления на поверхности ванны оксидного расплава при восстановлении газом ($\text{кг}/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$) и в объеме ванны при восстановлении дисперсным восстановителем ($\text{кг}/(\text{с}\cdot\text{м}^3)$); v_m — максимальная удельная скорость восстановления в центре ванны; k — коэффициент сосредоточенности химического воздействия дуги на расплав; r — расстояние от центра ванны. Считается, что поверхность ванны плоская.

Интегрированием функции (1) по поверхности S или по объему ванны расплава V при допущениях, что: 1) по глубине ванны h локальная скорость восстановления не меняется; 2) диаметр ванны D связан с коэффициентом

сосредоточенности k как $D = \sqrt{\frac{15.6}{k}}$, при этом степень использования газавосстановителя составляет $\delta = 98\%$; 3) глубина ванны h [м] связана с ее диаметром D [м] как $h = 0.34 \cdot D^{2/3}$, получены выражения для производительности печи по металлу:

$$G_s = 0.2 \cdot v_m^s \cdot D^2, \quad (2)$$

$$G_v = 0.068 \cdot v_m^v \cdot D^{8/3}. \quad (3)$$

Расход электроэнергии на нагрев ванны и восстановление расплава при поверхностном E_{eb}^s и объемном E_{eb}^v восстановлениях в зависимости от температуры расплава T_m , удельной скорости восстановления в центре ванны при поверхностном v_m^s и объемном v_m^v восстановлениях, диаметра ванны D , коэффициентов теплопередачи k_h и k_d в стенки и дно тигля включает энергию, необходимую на нагрев реагентов и восстановление металла в адиабатическом режиме $E_{th}(T_m)$ и энергию, отводимую охлаждением от стенок и дна тигля, а также излучением с поверхности ванны:

$$E_{eb}^s = E_{th}^s(T_m) + \frac{1.25 \cdot \pi \cdot T_m}{v_m^s} \cdot \left(\frac{1.36 \cdot k_h}{D^{1/3}} + k_d + \varepsilon \cdot \sigma \cdot T_m^3 \right), \quad (4)$$

$$E_{eb}^v = E_{th}^v(T_m) + \frac{3.70 \cdot \pi \cdot T_m}{v_m^v \cdot D^{2/3}} \cdot \left(\frac{1.36 \cdot k_h}{D^{1/3}} + k_d + \varepsilon \cdot \sigma \cdot T_m^3 \right). \quad (5)$$

Здесь ε — излучательная способность оксидного расплава, δ — постоянная Стефана-Больцмана.

Удельный расход электроэнергии печи при восстановлении железа рассчитывается с учетом энергетической передаточной функции дуга – расплав (тепловой к.п.д. дуги) и джоулевого нагрева расплава током дуги.

Максимальную удельную скорость v_m^s поверхностного восстановления в центре ванны в данной работе определяли экспериментально с использованием выражения (2) на ванне диаметром 0,1 м, и данных А.А.Николаева (кандидатская диссертация “Исследование восстановления металлов группы железа из оксидных расплавов при осесимметричном плазменно-дуговом нагреве”, М., ИМЕТ, 1990 г.) полученных экспериментально при вариации диаметра ванны в пределах 15 – 55 мм.

Максимальная удельная объемная скорость восстановления металла v_m^v пропорциональна объемной концентрации частиц восстановителя (углерода) в оксидном расплаве и скорости реагирования частицы углерода:

$$v_m^v = \frac{\alpha \cdot \omega_m \cdot \gamma_o}{R \cdot (\alpha \cdot \gamma_o + \beta \cdot \gamma_c)}, \quad (6)$$

где α — коэффициент, равный отношению количества углерода к количеству восстанавливаемого им металла; β — массовое отношение оксида к получаемому из него металлу; R — начальный радиус частицы углерода; γ_c, γ_o — плотности углерода и оксида; ω_m — удельная поверхностная скорость прямого восстановления металла при взаимодействии частицы углерода с расплавом оксида (кг/(с·м²)). Концентрацию частиц углерода n в стационарном режиме определяли в предположении непрерывного ввода реагентов в ванну расплава и отвода продуктов реакции. Также было принято, что частицы углерода имеют сферическую форму.

Максимальные удельные скорости восстановления v_m^s и v_m^v , средне-массовая температура расплава T_m , коэффициенты теплопередачи k_h и k_d от расплава к агенту, охлаждающему стенки и днище тигля, градиент потенциала столба дуги E , приэлектродное падение напряжения U_{ak} , необходимое для расчета напряжения дуги U_d и энергетической передаточной функции H_{cb} , были определены экспериментально.

В третьей главе дано описание лабораторного исследовательского комплекса и методики экспериментов. Приведены результаты исследования морфологических и химических характеристик продуктов плазменно-дугового восстановления железосодержащих руд и концентратов. Исследовательский комплекс (рис. 2) включает вертикальную осесимметричную плазменно-дуговую восстановительную печь мощностью 100 кВт с аксиальной плазменной дугой и рабочей камерой с водоохлаждаемыми медными стенками, инфраструктуру для задания и анализа параметров восстановительного процесса. В верхней части печи расположен графитовый катод, закрепленный в электрододержателе. Конструкция катодного узла позволяет вводить газообразный восстановитель в реакционный объем через осевой канал в

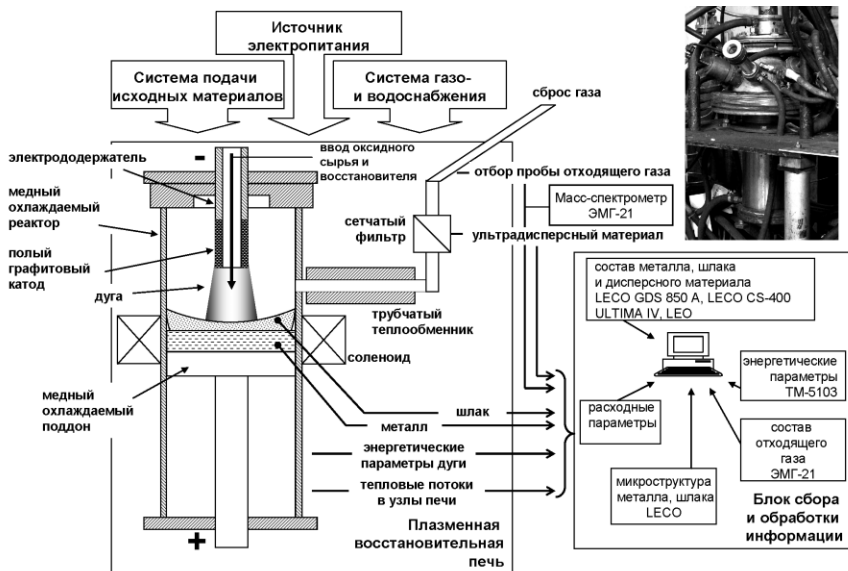


Рис. 2. Схема лабораторного исследовательского комплекса.

катоде и электрододержателе. Тигель печи формируется медным охлаждаемым поддоном и стенками реактора. Отходящий газ через систему фильтров выводили из печи, давление в которой близко к атмосферному. Нагрев расплава осуществляли за счет тепловой энергии электрической дуги, горящей между катодом и расплавом, являющимся анодом. На внешней стенке камеры печи располагали соленоид, создающий аксиальное магнитное поле напряженностью $10^4 - 10^5$ А/м, которое препятствовало возбуждению дуги на стенку камеры и способствовало перемешиванию расплава.

Анализируемые параметры процесса (ток, напряжение дуги, межэлектродное расстояние, тепловые потоки в узлы установки, состав отходящего газа) фиксировали на жестком диске персонального компьютера. Состав отходящего газа (CO , CO_2 , O_2 , CH_4 , N_2) в ходе эксперимента непрерывно анализировали посредством времяпролетного масс-спектрометра ЭМГ-21. Продукты восстановительной плавки (металл, шлак, пылевидные образования) исследовали путем оптической и электронной сканирующей микроскопии, подвергали химическому, рентгенофазовому и спектральному анализам.

Исследовали восстановление железа из рудного сырья двух типов – с малым (руда Белгородского и концентрат Михайловского месторождений) и со значительным (титаномагнетитовый концентрат месторождения Гремяха-

Вырмес) содержаниями шлакообразующих элементов. Для этих рудных материалов термодинамическим расчетом, выполненным по программе TERRA, определены оптимальные для восстановления железа метаном и углеродом режимы, характеризующиеся массовым соотношением восстановителя и оксидного сырья ζ и температурой процесса T_m , при которых отношение ε_{Fe} полученного железа к железу в оксидном сырье максимально. Также определены необходимые затраты электроэнергии в адиабатическом режиме (табл. 1).

Таблица 1

Расчетные оптимальные параметры восстановительных процессов
в адиабатическом режиме

Оксидное сырье	Восстано- витель	Массовое соотношение восстановителя и оксидного сырья, ζ	Темпера- тура процесса, T_m °С	Расход электроэнергии и E_{th} , ГДж/т железа
Железная руда Белгородского месторождения	Метан	0,17	1830	8,4
Железорудный концентрат Михайловского месторождения	Метан	0,17		8,4
Титаномагнетитовый концентрат месторождения Гремяха-Вырмес	Метан	0,16		11,8
	Углерод	0,15		7,9

При повышении расхода восстановителя сверх оптимального происходит насыщение металла углеродом и возрастает степень восстановления сопутствующих металлов, в частности ванадия и титана. Увеличению степени восстановления металлов способствует и повышение температуры процесса, что следует из уравнения Вант-Гоффа.

Исследованное рудное сырье Белгородского и Михайловского месторождений по составу сырья и продуктов восстановительной плавки (металла и отходящего газа) отличается незначительно. Данное рудное сырье содержит малое количество шлакообразующих элементов (≈ 1 масс.%) и состоит в основном из Fe_2O_3 .

Оксидное сырье Михайловского месторождения восстанавливали при массовом соотношении метана и оксида $G_{CH_4}/G_{Fe_2O_3} = 0,23$, Белгородского — $G_{CH_4}/G_{Fe_2O_3} = 0,34$. Содержание углерода в восстановленном металле при этом

составило 0,006 и 2,4 масс. % соответственно, что качественно согласуется с термодинамическим расчетом. Шлак в обоих случаях практически отсутствовал из-за малого содержания примесей (в количестве 0,8 % от общей массы) в сырье.

Высокая степень десульфурации ($\beta_S = 99$ %, $C_S < 0,002$ масс. %), рассчитанная как отношение разности количества содержания серы в рудном сырье и металле к содержанию серы в сырье, обусловлена высокой температурой расплава и образованием сероводорода, а также переходом серы в газовую фазу на стадии наведения оксидной ванны в нейтральной атмосфере. Степень дефосфорации составила $\beta_P = 98$ % ($C_P = 0,002$ масс.%), что согласуется с выполненным расчетом. Аналогичные результаты по дефосфорации и десульфурации были получены и для концентрата Михайловского месторождения.

Максимальная удельная скорость восстановления, рассчитанная по уравнению (2), составила $v_m^s = 0,3$ кг/(с·м²).

Титаномагнетитовый концентрат месторождения Гремяха-Вырмес отличался существенно большим количеством шлакообразующих элементов (≈ 26 масс. %) по сравнению с рудным сырьем Белгородского и Михайловского месторождений (менее 1 масс. %).

Соотношения восстановителя и оксида при восстановлении титаномагнетита составляли $G_{CH_4}/G_{TM} = 0,2$ и $G_{CH_4}/G_{TM} = 0,3$. При соотношении $G_{CH_4}/G_{TM} = 0,2$ на 1021 г концентрата было получено 510,5 г металла, 253,5 г шлака, пылевидных образований 49,5 г. Материальный баланс плавки удовлетворительно сошелся с расчетным. Полученный металл содержал $C = 0,23$ %, $V < 0,1$ % по массе, что качественно согласуется с расчетом. Содержание S в металле составляло 0,04 масс.%, что на порядок меньше расчетной величины. Это, по-видимому, связано со значительным переходом S в газовую фазу на этапе наведения ванны в нейтральной атмосфере без восстановителя. Степень десульфурации составляла $\beta_S = 36$ %. Содержание водорода в металле составляло $8,6 \cdot 10^{-4}$ масс.%.

При соотношении $G_{CH_4}/G_{TM} = 0,3$ был получен металл, содержащий $C = 1,75$ масс.%, $V = 0,46$ масс.%, $Ti = 2,77$ масс.% при содержании V и Ti в концентрате 0,35 и 5,68 масс.%. Содержание S и P составляло 0,005 и 0,003 масс.%. Степени десульфурации и дефосфорации составили $\beta_S = 99$ % и $\beta_P = 97$ % соответственно. Шлак содержал 10,6 масс.% Ti . Степень десульфурации и дефосфорации в эксперименте, как и при соотношении $G_{CH_4}/G_{TM} = 0,2$, превышает расчетное значение. Содержания C , V , Ti в полученном металле качественно согласуются с данными термодинамического расчета.

Максимальная удельная поверхностная скорость восстановления составляет $v_m^s = 0,13 \text{ кг}/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$, что примерно в два раза меньше скорости, полученной при восстановлении рудного сырья с малым содержанием шлакообразующих элементов.

При углеродном восстановлении титаномагнетитового концентрата массовое соотношение углерода к концентрату составляло $G_C/G_{\text{ТМ}} = 0,2$. Согласно термодинамическому расчету должен быть получен чугун, с содержанием 4,5 масс.% С, 0,5 масс.% V, 2,2 масс.% Ti. Полученный в эксперименте металл содержал >3,6 масс.% С, 0,02 масс.% V, 0,26 масс.% Ti, что качественно согласуется с расчетом.

Отличием металла, полученного углеродным восстановлением, от металла, восстановленного метаном, является более высокое содержание серы — 0,2 и фосфора — 0,07 масс.%, что соответствует расчетным значениям.

Удельная поверхностная скорость образования металлической фазы при взаимодействии оксидного расплава с графитом составляет $\omega_m = 0,2 \text{ кг}/(\text{м}^2\cdot\text{с})$. Максимальная удельная объемная скорость восстановления металла при взаимодействии частиц углерода радиусом $R = 0,5 \text{ см}$ с жидким расплавом титаномагнетита в соответствии с (6) составляет $v_m^v = 3,9 \text{ кг}/(\text{с}\cdot\text{м}^3)$.

В четвертой главе приведены результаты исследований энергофизических параметров плазменной дуги в условиях восстановительного процесса, в том числе влияние тока дуги, расхода газа и величины разрядного промежутка на напряжение дуги.

Вольтамперная характеристика дуги, горящей в метане при расходе 30,7 л/мин, в диапазоне токов 800 – 1200 А — нелинейная падающая: при возрастании тока от 800 до 1000 А напряжение снижалось примерно на 17 В, а при увеличении тока от 1000 до 1200 А снижение напряжения составляло примерно 10 В. Устойчивость дуги с возрастанием тока повышалась, что связано с ростом температуры катода и тока термоэмиссии.

На рис. 3а приведена зависимость напряжения дуги от расхода метана при токе 1100 А. В диапазоне расходов 25 – 50 л/мин напряжение дуги с увеличением расхода метана линейно возрастало от 75 до 130 В. При дальнейшем увеличении расхода метана напряжение дуги оставалось постоянным. Разряд при этом горел нестабильно и при расходах метана более 130 л/мин происходило погасание дуги. Подача в столб метановой дуги пылевидного оксида железа Fe_2O_3 приводила к существенному снижению напряжения дуги.

При увеличении разрядного промежутка l от 1,2 до 13 мм напряжение дуги U_d , горящей в атмосфере метана, возрастало практически линейно

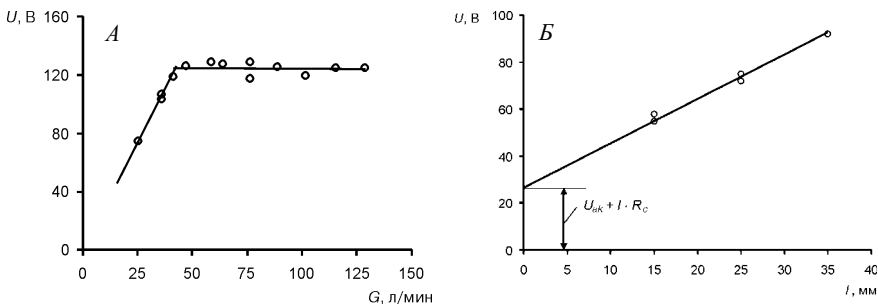


Рис. 3. Зависимость напряжения дуги (анод-железо) от расхода метана (а) и от межэлектродного расстояния в атмосфере метана (б) (а — $I = 1100$ А, межэлектродное расстояние $l = 25 - 30$ мм, диаметр электрода $d = 60$ мм, б — расход метана $G = 0,3 \cdot 10^{-3}$ н.м³/с, $I = 1000$ А, $d = 40$ мм).

(рис. 3б). Экстраполяцией зависимости $U_d(l)$ к межэлектродному расстоянию, равному нулю, была получена сумма анодного и катодного падений $U_{ак}$, составившая для метана в данных условиях $U_{ак} = 25,4$ В.

С учетом данных, полученных С.В.Пушкаревым (кандидатская диссертация “Разработка плазменной восстановительной печи со стекающим слоем расплава и исследование ее энергетических характеристик”, М., ИМЕТ, 1984 г.) принято, что анодное падение напряжения плазменной дуги, горящей в метане, составляет $U_a = 6 - 10$ В. Катодное падение приняли равным $U_k = 15$ В.

Полученные данные позволили оценить градиент напряжения в столбе дуги. Градиент рассчитывали с учётом того, что в магнитном поле длина дуги L может превышать длину разрядного промежутка l :

$$E = (U_d - U_{ак}) / (l \cdot k), \quad (7)$$

где k — коэффициент, учитывающий удлинения столба дуги.

Величина k была определена посредством регистрации мгновенных значений напряжения при различных токах дуги. При среднем токе дуги 800 – 1000 А и расходе метана 2,2 – 7,3 л/мин коэффициент удлинения составил около $k = 1,3$. Если допустить, что изменение напряжения дуги при изменении расхода метана обусловлено изменением градиента напряжения в столбе ($U_{ак} = 25,4$ В), то величину последнего можно определить по формуле (7). Градиент напряжения столба дуги, горящей в метане на Fe - анод, составляет 14,8 – 28 В/см.

Энергетическую передаточную функцию дуга – ванна расплава (тепловой к.п.д. дуги) η_{cb} определяли как:

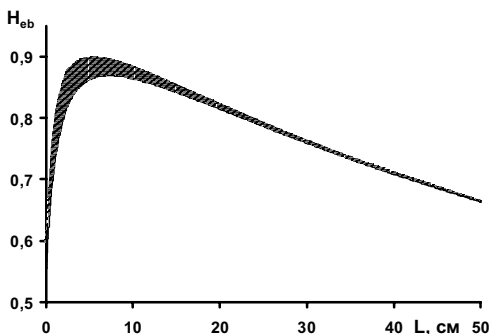


Рис. 4. Расчет энергетической передаточной функции H_{eb} в зависимости от длины дуги L в атмосфере метана при восстановительном процессе ($U_k = 15$ В, $U_a = 6 - 10$ В, $U_{ak} = 25,4$ В, $T_e = 11000$ К, $\varphi = 3,9$ эВ, $E = 15 - 28$ В/см, $a = b = 1$).

$$H_{eb} = \frac{U_a + \varphi_a + \frac{3}{2} \frac{kT_e}{e} + \eta \cdot E \cdot L}{U_a + U_k + E \cdot L}, \quad (8)$$

где φ_a — работа выхода материала анода (оксида железа), L — длина дуги, k — постоянная Больцмана, T_e — температура электронов, e — заряд

электрона, $\eta = \frac{a}{L + b}$ — коэффициент, характеризующий долю энергии столба дуги, переданную ванне расплава за счет конвекции и излучения. Коэффициенты a и b отражают изменение η при вариации длины дуги. В дальнейшем принято, что $a = b = 1$.

При увеличении длины дуги функция H_{eb} имеет максимум. По полученным значениям U_{ak} , E и принятым значениям U_a и U_k для дуги, горящей в метане, определена величина энергетической передаточной функции H_{eb} (рис.4).

Выполненные эксперименты позволили определить основные электрофизические параметры метановой плазменной дуги, необходимые как для выбора источника питания, так и для оценки энергоёмкости плазменного восстановительного процесса.

При восстановлении оксидного расплава необходимо, чтобы столб дуги был стабилизирован вдоль оси электрода, а его анодная привязка сосредоточена по ванне для снижения механического и теплового воздействий дуги на расплав. Этому требованию удовлетворяет коническая дуга с диффузным катодным пятном, распределенным по всему рабочему торцу катода, формирующаяся за счет повышения температуры катода до значения, при

котором поверхность торца катода за счет термоэмиссии может обеспечить необходимую электронную составляющую тока дуги.

Условия формирования диффузного катодного пятна были определены на основе экспериментальных данных о температуре боковой поверхности катода на различных расстояниях от рабочего торца и мощности, отводимой в электрододержатель. Изменение температуры по длине полого графитового катода в одномерном приближении без учета конвективного теплообмена с окружающей средой описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{d^2T}{dx^2} = \frac{2R\sigma\varepsilon}{\lambda(R^2 - r^2)} T^4 - \frac{\rho I^2}{\lambda\pi^2(R^2 - r^2)^2}, \quad (9)$$

где x — расстояние по оси от электрододержателя; T — температура в поперечном сечении катода на расстоянии x ; R — радиус внешней поверхности катода; r — радиус внутреннего канала; λ — теплопроводность графита; σ — постоянная Стефана-Больцмана; ε — излучательная способность графита; ρ — среднее удельное электрическое сопротивление графита при 2000 К; I — ток дуги.

Данное уравнение решали относительно температуры катода численным методом. В качестве граничных условий использовали экспериментально определенные значения теплового потока в электрододержатель и температуры на охлаждаемом торце катода. Решение уравнения (9) с использованием этих граничных условий позволило сделать допущение о линейной зависимости температуры рабочего торца катода T , [К] от величины тока дуги для диапазона токов 600 – 1300 А. Температура торца катода, при которой происходил переход от контрагированной катодной привязки к диффузной, составляла $T = 3000$ К. Полученная температура позволила на основании уравнения Ричардсона-Дешмана определить ток термоэмиссии для данной температуры катода. Величина тока термоэмиссии составляла $I_e = 600$ А, что соответствует доле электронного тока $\varepsilon_e \approx 0,7$. Плотность тока в электроде при формировании диффузного катодного пятна составляла $j_p \approx 85$ А/см².

На лабораторной печи методом калориметрирования узлов реактора при отключении дуги экспериментально определены температура расплава T_m на завершающем этапе восстановления железа и коэффициент теплопередачи k_w от расплава к охлаждающей тигель воде. На кривой мощности, отводимой от тигля, после отключения дуги была отмечена площадка, соответствующая кристаллизации железа ($T_{cr} = 1535^\circ\text{C}$). По значениям теплового потока в тигель и температуры, соответствующих данной площадке, определен коэффициент теплопередачи $k_w = 8,8 \cdot 10^{-2}$ Вт/(К·см²), известное значение которого позволило

по соответствующему тепловому потоку в тигель определить температуру расплава $T_m = 1800 - 1900^\circ\text{C}$ при горящей дуге. Данное значение температуры удовлетворительно согласуется с расчетной температурой для оптимального режима. Эти данные были использованы в определении параметров печи при вариации ее производительности.

На основании предложенной математической модели и полученных расчетных и экспериментальных данных, определены основные энерготехнологические параметры плазменно-дуговой восстановительной печи для восстановления железа из титаномагнетитового концентрата метаном и углеродом при масштабировании процесса (табл. 2). Для снижения энергозатрат дно тигля выполнено керамическим.

Таблица 2

Ориентировочные расчетные энерготехнологические параметры плазменно-дуговых печей для восстановления титаномагнетитового концентрата при масштабировании процесса (верхняя строка — восстановление метаном, нижняя — углеродом)

($E_{th}^s = 11,8$ ГДж/т, $E_{th}^v = 7,9$ ГДж/т, $v_m^s = 0,23$ кг/м²с, $v_m^v = 3,9$ кг/м³с, $k_h = 500$ Вт/(м²·град.), $k_d = 2$ Вт/(м²·град.), $\varepsilon = 0,65$, $T = 1750^\circ\text{C}$, $H_{cb} = 0,7$, $U_d = 400$ В)

Технологический параметр	Диаметр ванны D, м			
	1	3	5	7
Производительность по железу G, т/ч	0,2	1,5	4,1	8,1
	1,0	17,9	69,8	171,2
Мощность дуги P _d , МВт	2,9	21,8	55,0	100,6
	5,1	65,0	209,0	437,3
Ток дуги, кА	7,3	54,4	137,4	251,6
	12,8	162,5	170 x 3	200 x 5
Мощность печи P _e , МВт	3,0	22,3	57,3	107,0
	5,2	69,6	243,3	557,4
Расход электроэнергии E _e , ГДж/т	64,3	53,8	49,9	47,5
	19,5	14,0	12,6	11,7
Энергонапряженность p _m , МВт/т	1,56	0,63	0,42	0,32
	2,73	2,01	1,85	1,78
Удельная производительность g, т/(м ³ ·ч)	0,62	0,30	0,21	0,17
	3,58	3,58	3,58	3,58

полученных расчетных и экспериментальных данных выработаны рекомендации для составления ТЗ на разработку и изготовление многоцелевой опытно-промышленной плазменно-дуговой жидкофазной восстановительной печи с диаметром тигля (ванны) $D = 1$ м, мощностью 3 – 5 МВт и производительностью по железу 0,2 – 1 т/ч для производства сплавов на основе железа из дисперсного оксидного сырья различного состава. Оксидное сырье не требует специальной подготовки, например, окускования. В качестве

восстановителей возможно использовать газы – природный газ (без конверсии), синтез-газ (CO, H₂), водород и дисперсные восстановители – углерод, металлы.

Изготовление опытно-промышленной печи мощностью 3 – 5 МВт необходимо для получения расходных, технологических и конструктивных данных для разработки и создания бескоксового промышленного восстановительного модуля мощностью 20 – 50 МВт и производительностью по металлу 20 – 50 тыс.т/год.

Предлагаемая плазменная печь относится к типу электродуговых сверхмощных печей постоянного тока. Печь строится по аксиальной схеме и состоит из следующих основных блоков: плазмотрона, восстановительного реактора, устройств для слива металла и шлака.

Плазмотрон включает корпус, устройство для ввода в дугу реагентов и графитированный электрод. Электрод может быть выполнен в двух модификациях: с осевым каналом и в виде сплошного цилиндра. В первом случае ввод реагентов (газа-восстановителя и оксидного сырья) осуществляется посредством водоохлаждаемой трубы, расположенной в канале электрода. Во втором случае реагенты подаются посредством кольцевого сопла по периферии электрода. Корпус плазмотрона объединяет в единый блок электрод и устройство ввода реагентов.

Восстановительный реактор формируется сводом, стенами и подиной. Особенность реактора заключается в том, что для снижения агрессивного воздействия оксидного расплава стены выполняют металлическими с принудительным охлаждением. Подину выполняют металлической или керамической, закрытой “болотом”. Диаметр ванны примерно втрое превышает ее глубину, высота рабочего пространства реактора примерно вдвое превышает диаметр ванны. Для стабилизации дуги и предотвращения ее возбуждения на стену на внешней части реактора устанавливают обмотки, создающие осевое магнитное поле напряженностью $10^3 - 10^5$ А/м, которое, кроме того, способствует перемешиванию ванны. Ориентировочные базовые параметры печи приведены в табл. 2.

Печь может быть использована для производства первородного железа на мини-заводах, переработки экологически опасных техногенных отходов, например красных шламов алюминиевого производства, утилизации железосодержащих шламов металлургического производства, восстановления руд сложного минералогического состава, например титаномагнетитовых руд с высоким — 5 – 10 % содержанием оксидов титана, и других металлургических процессов, включая восстановление металлов группы железа — Ni, Co и производство ферросплавов.

Выводы

1. Разработана математическая модель для расчета энерготехнологических параметров плазменно-дугового реактора жидкофазного восстановления железа из оксидного сырья с учетом неравномерного распределения скорости восстановления по поверхности и объему ванны при использовании газообразного и дисперсного восстановителей. Показано, что при масштабировании процесса удельный расход электроэнергии на восстановление железа снижается.

2. Разработан и создан компьютеризированный исследовательский комплекс, включающий плазменно-дуговой жидкофазный восстановительный реактор мощностью 100 кВт, систему сбора и обработки информации в режиме реального времени о тепловых потоках в узлы реактора, электрических параметрах дуги, межэлектродном расстоянии, химическом составе отходящего газа (времяпролетный масс-спектрометр).

3. Термодинамическим расчетом определены оптимальные массовые соотношения восстановителей и рудного сырья, и температура расплава при плазменно-дуговом жидкофазном восстановлении. В зависимости от восстановителя (метан и углерод) и сырья (гематитовые и титаномагнетитовые концентраты) это соотношение составляет 0,15 – 0,17, температура расплава $T_m = 1800 - 1900^\circ\text{C}$. При этом суммарная теплота нагрева, плавления и восстановления рудных материалов составляет 7,8 – 11,9 ГДж на тонну получаемого железа.

4. Продемонстрирована возможность получения из сырья различного минералогического состава (гематитовые и титаномагнетитовые концентраты) металла, в том числе природнолегированного, с содержанием S и P 0,001 и 0,002 масс.%. Определены максимальные удельные скорости восстановления: поверхностная скорость для восстановления метаном $v_m^s = 0,2 - 0,3 \text{ кг}/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$, объемная скорость для углетермического восстановления $v_m^v = 3,9 \text{ кг}/(\text{с}\cdot\text{м}^3)$ ($R = 0,5 \text{ см}$).

5. Экспериментально определены градиент потенциала столба дуги при восстановлении метаном оксидных расплавов, составивший 14 – 28 В/см, и суммарный приэлектродный скачок потенциала в метановой дуге в продольном магнитном поле, составивший $U_{ak} = 25,4 \text{ В}$.

6. Предложена методика для оценки плотности тока в катод, соответствующей переходу от контрагированного катодного пятна к диффузному. Для электрода лабораторной печи данная плотность тока составила $j_p = 85 \text{ А}/\text{см}^2$. Для обеспечения диффузной катодной привязки при масштабировании

процесса диаметр графитового катода d в первом приближении следует выбирать, исходя из полученного значения плотности тока j_p : $d \leq 1,13 \cdot \sqrt{\frac{I}{j_p}}$.

7. Экспериментально определены среднемассовая температура расплава в металлическом охлаждаемом тигле лабораторной печи, составившая 1800 – 1900°C, и коэффициент теплопередачи от расплава к охлаждающей стенке тигля воде, равный $k_w = 8,8 \cdot 10^{-2}$ Вт/(К·см²).

8. На основе разработанной математической модели, энергофизических и физико-химических расчетных и экспериментальных данных выработаны рекомендации для составления ТЗ на разработку и изготовление многоцелевой опытно-промышленной плазменно-дуговой жидкофазной восстановительной печи мощностью 3 – 5 МВт и производительностью 0,2 – 1 т/ч.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Публикации в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Кирпичев Д.Е., Николаев А.В., Николаев А.А., Цветков Ю.В. Морфологические и химические характеристики железа, полученного плазменно-дуговым жидкофазным восстановлением // *Сталь*. 2007. № 9. С. 41 – 44.
2. Кирпичев Д.Е. Анализ энергоматериальной структуры энергометаллургического комплекса // *Перспективные материалы*. 2007 г. Спец. вып. (ноябрь). С. 300 – 303.
3. Кирпичёв Д.Е. Определение температуры расплава посредством калориметрирования охлаждающей воды // *Перспективные материалы*. 2008. Спец. вып. (ноябрь). С. 554 – 559.
4. Кирпичёв Д.Е., Николаев А.А., Николаев А.В., Цветков Ю.В. Электрофизические характеристики метановой плазменной дуги // *Физика и химия обработки материалов*. 2009. № 5. С. 26 – 32.
5. Николаев А.А., Кирпичев Д.Е. Плазменное жидкофазное восстановление железа метаном // *Технология металлов*. 2006. № 4. С. 2 – 7.
6. Николаев А.А., Николаев А.В., Кирпичёв Д.Е., Цветков Ю.В. Формирование диффузного катодного пятна на графитовом электроде дугового разряда // *Физика и химия обработки материалов*. 2008. № 3. С. 43 – 48.
7. Николаев А.А., Кирпичёв Д.Е., Николаев А.В., Цветков Ю.В. Энергетический баланс восстановительного жидкофазного плазменно-дугового реактора // *Физика и химия обработки материалов*. 2009. № 3. С. 18 – 25.

8. Николаев А.А., Кирпичёв Д.Е., Николаев А.В., Цветков Ю.В., Морозов А.А. Исследование плазменного жидкофазного углетермического восстановления железо-титанового концентрата // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 2. С. 15 – 20.
9. Николаев А.А., Кирпичёв Д.Е., Николаев А.В., Цветков Ю.В. Расчет энерготехнологических параметров плазменного жидкофазного восстановительного реактора // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 6. С. 30 – 37.
10. Николаев А.А., Кирпичев Д.Е., Николаев А.В., Цветков Ю.В., Морозов А.А. Термическое разложение титаномагнетитового концентрата месторождения Гремяха-Вырмес при плазменно-дуговом плавлении // Физика и химия обработки материалов. 2011. № 5. С. 18 – 25.
11. Nikolaev A., Kirpichev D. E., Nikolaev A. V., Tsvetkov Yu. V., Morozov A. A. Investigation of Plasma Liquid_Phase Carbothermic Reduction of Fe – Ti Concentrate Inorganic Materials: Applied Research, 2011, V. 2, No. 3, p. 224 – 229.
12. Николаев А.В., Кирпичев Д.Е., Николаев А.А., Цветков Ю.В. Энергоэффективное применение плазменной печи при восстановлении титаномагнетитового концентрата // Главный энергетик. 2012. № 3. С. 25 – 36.

Публикации в других изданиях:

1. Кирпичев Д.Е., Николаев А.А., Николаев А.В., Пальмина Г.А., Цветков Ю.В. Термическая плазма и экологические проблемы современной металлургии // Экология производства. Металлургия и машиностроение. 2006. №3(4). С. 1 – 5.
2. Кирпичев Д.Е. Теплофизические и физико-химические процессы эрозии катода плазменно-дугового модуля прямого восстановления железа // Труды молодых специалистов ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН 2005: Сб. статей под ред. Ю.К.Ковнеристого и др. М.: Интерконтакт Наука, 2005, с. 64 – 66.
3. Кирпичев Д.Е. Анализ слитка железа, полученного плазменным жидкофазным восстановлением метаном в условиях экстремально высокой энергонапряженности // Труды молодых научных сотрудников и аспирантов ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН 2006: сб. статей под ред. Ю.К.Ковнеристого и др. М.: Интерконтакт Наука, 2006, с. 226 – 231.

Патенты:

1. Патент № 2352643 РФ Способ восстановления металлов группы железа природным газом и устройство для его осуществления. / А.В. Николаев, А.А. Николаев, Д.Е. Кирпичёв, Заявлено 12.07.2007. опубликовано 20.04.2009.

Подписано к печати 9.04.2012 г. Формат бумаги А5.Заказ №06-2012.
Тираж 100 экз. Объем. 1 п.л.Отпечатано ООО «Интерконтакт Наука»:
119991 Москва, Ленинский пр.49,
тел./факс: (499)135-45-40. E-mail:pm@imet.ac.ru

