

Dr. B. Dobovišek, dipl. inž.
Metalurški inštitut Ljubljana

DK: 669.046.562 : 669.094.2
ASM/SLA: C26, D11g

Analiza vpliva reaktivnosti trdnih reducentov na naogljčenje železa med redukcijo železovih oksidov s CO

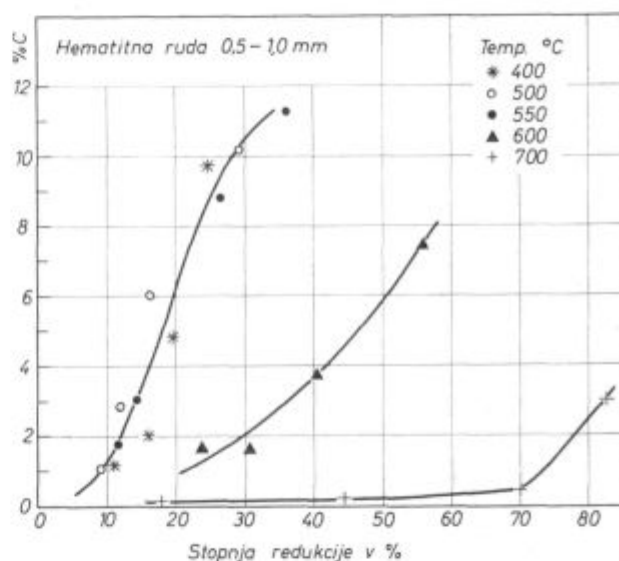
Med redukcijo železovih oksidov poteka istočasno naogljčenje pri redukciji nastalega kovinskega železa. Na naogljčenje močno vpliva reaktivnost trdnih reducentov, ki jih uporabljamo za redukcijo, ker je od nje odvisno vsakokratno razmerje CO/CO_2 v plinski fazi. Delo tolmači na osnovi ravnotežnih faznih diagramov sistemov C-O in Fe-O-C ter na osnovi pod določenimi pogoji dobljenih kvaziravnotežnih razmerij CO/CO_2 možnosti naogljčenja z različnimi trdnimi reducenti.

UVOD

Redukcijo železovih oksidov s CO spremljata med drugimi procesi razkroja CO pri relativno nizkih temperaturah in pojav razkrojnega ogljika med 400...600 °C; nad temi temperaturami pa zaznamo ogljčenje železa, ki nastaja med redukcijo in, ki je z naraščajočo temperaturo vse močnejše. Razkroj CO med redukcijo Fe_2O_3 obravnava eno prej objavljenih del¹, ki ugotavlja maksimalno hitrost razkroja med 400...570 °C. Iz tega dela posnemamo tudi odvisnost med stopnjo redukcije in odstotkom ogljika razkrojenega za redukcijo ljubijskega limonita pri različnih temperaturah (slika 1).

Slika kaže, da količina pri razkroju CO nastalega ogljika do 550 °C skoraj ni odvisna od temperature, pri kateri poteka redukcija. Razkrojni ogljik aktivno sodeluje pri nadaljni redukciji železovih oksidov in verjetno tudi pri ogljčenju kovinskega železa. V tem sestavku nameravamo poročati o možnostih naogljčenja pri redukciji nastalega železa s trdnimi reducenti, ki se po reaktivnosti močno razlikujejo med seboj.

C. Rekar in J. Lamut navajata v študiji o fizikalnih in kemijskih lastnostih mineralnih kom-

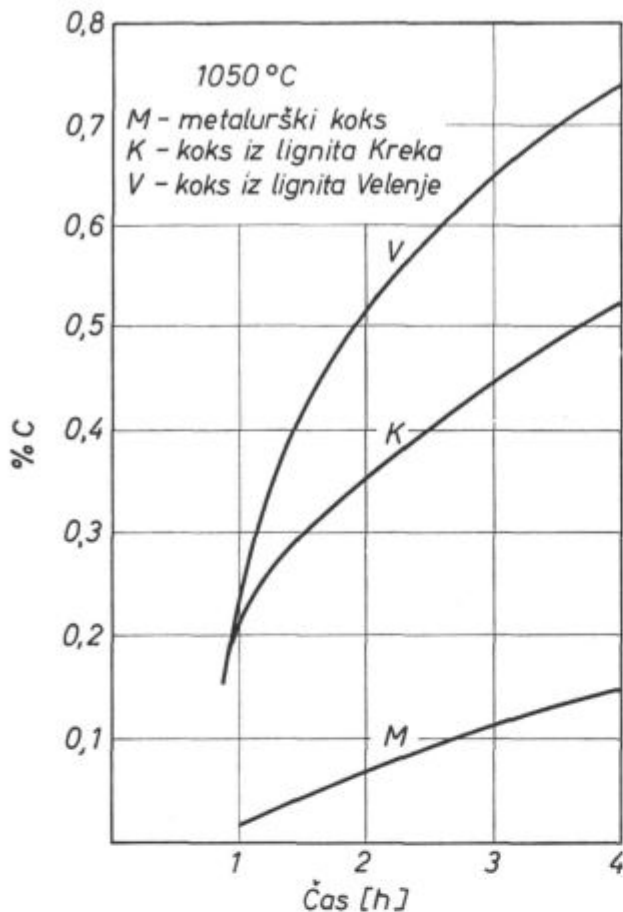


Slika 1
Količina razkrojnega ogljika v odvisnosti od stopnje redukcije. Redukcija limonitne rude s CO

ponent železovih rud² odvisnosti, ki kažejo, kako se spreminja količina ogljika raztopljenega v železu od vrste trdnih goriv s katerimi sta reducirala kemično čisti Fe_2O_3 . Slika 2, ki je iz navedenega dela kaže, da z naraščajočim trajanjem redukcije narašča stopnja naogljčenja železa, ter da bolj reaktivni gorivi koks iz lignita Velenje in lignita Kreka, močnejše ogljčita železo, kot manj reaktivni metalurški koks.

Teoretske osnove

Naogljčenje železa poteka preko plinske faze (CO). Bolj reaktivna goriva pa vzdržujejo med redukcijo v plinski fazi višji odstotek CO, kot manj reaktivna in s tem plinsko atmosfero, ki je

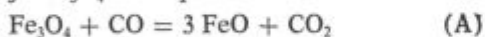


Slika 2

Naogljčenje železa med redukcijo hematita z različnimi trdnimi reducenti pri 1050 °C.

bolj ugodna za ogljčenje, kot če uporabljamo za redukcijo manj reaktivna goriva.

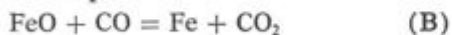
Redukcijo Fe_3O_4 s CO pišemo s sledečo enačbo:



z ravnotežno konstanto K_A :

$$K_A = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

redukcijo FeO s CO pa z:



in ravnotežno konstanto K_B :

$$K_B = \frac{P'_{\text{CO}_2}}{P'_{\text{CO}}}$$

Pri temperaturah pod 570 °C poteka še neposredna redukcija Fe_3O_4 v Fe:



z ravnotežno konstanto K_C :

$$K_C = \frac{P^4_{\text{CO}_2}}{P^4_{\text{CO}}}$$

Redukcijo spremlja še razkroj CO:



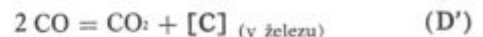
z ravnotežno konstanto K_D :

$$K_D = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^2_{\text{CO}}}$$

Ta reakcija uvaja v reakcijski sistem novo fazo, trdni ogljik. Ta ogljik in CO lahko naogljčita železo, oziroma tvorita z njim karbide. Reakcijo (D) spremlja torej še proces ogljčenja železa:

$$C_{(\text{graf.})} = C_{(\text{v železu})} \quad (\text{E})$$

Z združenjem procesov (D) in (E) dobimo:



z ravnotežno konstanto:

$$K_{D'} = \frac{P'_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{C}}}{P^2_{\text{CO}}}$$

Zato je odnos med CO in CO_2 pri določeni temperaturi in pri določenem tlaku in pri konstantnem koeficientu aktivnosti ogljika v železu odvisen od koncentracije ogljika v nenasičenih raztopinah ogljika v železu, kar nam kaže preurejena enačba (D')

$$\frac{(\% \text{CO})^2}{(\% \text{CO}_2)} = K \cdot \frac{100}{P_{\text{cel}}} \gamma_{\text{C}} \cdot N_{\text{C}}$$

Pri tem so K — ravnotežna konstanta

P_{cel} — skupni tlak plinske mešanice,

γ_{C} — molski delež ogljika v železu,

N_{C} — koeficient aktivnosti ogljika v železu,

Prav tako lahko postavimo, da je pri določeni temperaturi, določenem tlaku in določenem koeficientu aktivnosti ogljika v železu odvisen odstotek ogljika v železu od razmerja CO/CO_2 v plinski fazi med potekom redukcije, kot to kaže slika 3.³

V nenasičenih raztopinah ne nastopa ogljik kot posebna faza in se z zmanjšanjem koncentracije ogljika v železu manjša potrebna ravnotežna koncentracija CO v plinski zmesi CO/CO_2 . Krivulje za enako sestavo pa kažejo, da z naraščajočo temperaturo narašča v plinski fazi tudi potrebna ravnotežna koncentracija CO. Na drugi strani pa % CO teoretično ne more biti manjši od ravnotežne sestave za reakcijo (B).

Tako kontrolira proces naogljčenja in redukcije železovih oksidov s CO plinska zmes CO/CO_2 v plinski fazi, ki struji skozi reakcijski prostor. Sestava te plinske zmesi pa je odvisna od reaktivnosti trdnih reducentov, ki jih uporabljamo za redukcijo in od same tehnologije pridobivanja železa, predvsem v trdnem stanju. V danih pogojih se v posameznih področjih redukcijskih peči (reaktorjev) vzpostavi določeno razmerje med CO in CO_2 , ki se med procesom bistveno ne spreminja. V redukcijskih pečeh najdemo zato v posameznih reakcijskih conah z ozirom na način njihovega vodenja karakteristične toplotne režime in karakteristično sestavo redukcijskih plinov. To nam

SKLEPI

Naogljčenje pri redukciji železovih rud s trdnimi reducenti nastalega kovinskega železa poteka preko plinske faze in je zato odvisno od vsakokratnega odnosa med CO in CO₂ v plinski fazi v reaktorju. Ta odnos je odvisen od narave reducenta, ki ga uporabljamo za redukcijo. Raziskave so pokazale, da dajejo močno reaktivni trdni reducenti med redukcijo železovih rud v temperaturnem področju prehoda indirektno redukcije v direktno ter pri temperaturah nad tem področjem, plinske reakcijske produkte z večjo vsebnostjo CO, kot slabše reaktivni. Posledica tega je, kot kaže slika 2, da bolj reaktivni gorivi, kot sta npr. koks iz lignitov Velenje in Kreka močnejše naogljčita železo, kot običajni metalurški koks. Privzemajoč,

da je proces regeneracije CO₂ s trdnim reducentom odločilen za vsakokratni ogljikov potencial v plinski zmesi v reakcijskem prostoru, so na slikah 3 in 4 označene za določene pogoje poteka reakcije CO₂ + C = 2 CO možnosti maksimalnega naogljčenja pri redukciji nastalega železa.

Literatura

1. Dobovišek B. Studij razkroja CO med redukcijo železovih oksidov z njim. *Železarski zbornik* 1970, števil. 1. 69...78.
2. Rekar C., J. Lamut: Studij fizikalnih in kemijskih lastnosti mineralnih komponent železovih rud. I. del. Poročilo katedre za železarstvo, Metalurški odsek FNT Ljubljana, febr. 1971.
3. Die Phys. Chemie der Eisen und Stahlerzeugung, Verlag Stahleisen M. B. H. Düsseldorf 1964 (po Schürmann, E. H. Eagen, T. Schmidt-u).

ZUSAMMENFASSUNG

Die Aufkohlung ist eine Begleiterscheinung des bei der Reduktion der Eisenoxide mit CO und festen Reduzenten entstehenden Eisens. Neben der Temperatur wird der Aufkohlungsgrad auch von der Reaktivität für die Reduktion verwendeten festen Reduktionsmittel beeinflusst.

Entscheidend für die Aufkohlung ist das Verhältnis zwischen CO und CO₂ in der Gasmischung welche die Erzsicht durchströmt. Dieses Verhältnis ist aber von der Reaktivität der verwendeten Reduktionsmittel abhängig. Im Artikel sind auf Grund der unter bestimmten

Bedingungen ausgeführten Versuche erhaltenen Verhältnisse CO/CO₂, für Holzkohle, Halbkoks, Hüttenkoks und Giessereikoks und mit Hilfe der Gleichgewichtssysteme C-O und Fe-O-C die theoretischen Möglichkeiten, für die Aufkohlung des Eisens während der Reduktion gegeben. Bei der Reduktion und Aufkohlung hat einen starken Einfluss auch die Zersetzungskohle als Produkt der Zersetzung von CO, welche wegen seiner grossen Reaktivität das Verhältnis CO/CO₂ in der Gasmischung bestimmt beeinflusst, und die Aufkohlung beschleunigt, was aber in dieser Arbeit nicht mitefasst ist.

SUMMARY

The reduction of iron oxides with CO and solid fuels is accompanied with the carburisation of freshly reduced iron. Degree of carburisation depends on the temperature and on the reactivity of the solid fuels used. The CO/CO₂ ratio of the gaseous mixture flowing through the ore bed has a decisive role in the carburisation. The CO/CO₂ ratio depends on the reactivity of solid reducible means used for the reduction. Theoretical possibilities for the carburisation are given on the basis of an analysis of the

equilibrium states in the systems C-O and Fe-O-C as well as on the basis of the experimental data obtained with charcoal, semicoke, metallurgical and foundry coke at various CO/CO₂ ratios. It is well known that the carbon resulting from the dissociation of CO has a strong influence on the carburisation and on the reduction because of its high reactivity. It influences the CO/CO₂ ratio and promotes the carburisation, however, this effects was not investigated.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Восстановление оксидов железа при помощи CO и с твердыми восстановителями сопровождается науглероживанием образованного при восстановлении железа. На степень науглероживания кроме температуры имеет влияние реактивность твердых восстановителей которые употреблены при восстановлении. Решительное влияние на науглероживание имеет соотношение между CO и CO₂ в газовой смеси которая обращается через насыщенный руду. Это соотношение зависит от восстановительности употребленных твердых восстановителей. На основании опытов автор износит соотношения CO/CO₂ полученные при определенных условиях при применении древесного

угля, полу кокса, металлургического кокса а также и за литейный кокс. При помощи систем равновесия C-O и Fe-O-C даны теоретические возможности науглероживания железа во время восстановления. При восстановлении и науглероживанию имеет большое влияние также разложенный углерод который образуется во время разложения CO и который благодаря большой способности восстановления без сомнения влияет на соотношение между CO/CO₂ в смеси газов и ускоряет науглероживание. Это влияние в статье не рассмотрено.