В работе [1] приводится соотношение масштаба тепловой мощности, передаваемой тепловой трубой: $M_Q = Q_н/Q_м = m_ρ m_l^{3,5}$, здесь $m_ρ = ρ_н/ρ_м$ – масштаб плотностей теплоносителей; $m_l = R_н/R_м$ – масштаб геометрических размеров (радиусов труб). В приведенном соотношении M_Q не учтен масштаб $M_α$ коэффициентов теплоотдачи при кипении теплоносителей в каналах стенок. После подстановки в соотношение M_Q исходных данных ($ρ_н$ = 1280 кг/м^3; $ρ_м$ = 887 кг/м^3; $R_н$ = 0,03 м; $R_м$ = 0,02 м; $Q_м$ = 646 Вт) получаем, что для натурных условий $Q_н \geq$ 40,89 кВт. Действительное значение передаваемого теплового потока больше 40,89 кВт, что объясняется ошибкой в задании на модели теплового потока $Q_м$.

Выводы. Выполненные расчеты охлаждения новой конструкции стенок кристаллизатора с использованием тепловых труб, согласованные с результатами физического моделирования охлаждения, позволяют сделать заключение о возможности их использования для высокоэффективного охлаждения кристаллизаторов машин непрерывного литья заготовок. Изменение геометрических размеров элементов конструкции (увеличение диаметра и длины конденсатора пара), а также параметров охлаждающей среды позволяет повысить эффективность передачи тепла в устройстве.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аметистов Е.В., Григорьев В.А., Емцев Б.Т. Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент. Справочник. – М.: Энергоиздат, 1982. – 512 с.
2. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. – М.: Атомиздат, 1979. – 416 с.

© 2012 г. *В.В. Стулов*
Поступила 14 февраля 2012 г.

УДК 669.046.536.2

И.Л. Гоник, Н.А. Новицкий, А.Г. Тюпина

Волгоградский государственный технический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ОКСИДОУГЛЕРОДНОГО БРИКЕТА В УСЛОВИЯХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБЖИГА

Применение металлизованного сырья в металлургическом производстве в значительной степени повышает производительность металлургического агрегата. В доменном производстве при степени металлизации шихты 50 – 60 % каждые 10 % металлизации обеспечивают снижение расхода кокса на 4 – 6 % и прирост производительности на 5 – 7 % [1]. Процесс металлизации представляется весьма перспективным, поскольку в рассматриваемом случае могут быть использованы традиционные шихтовые материалы, а эффективность их использования достаточно высока.

При использовании частично восстановленной шихты в сталеплавильном производстве необходима ее максимальная степень металлизации и использование чистых по вредным примесям компонентов, богатых железом. В качестве такой шихты могут быть использованы оксидоуглеродные брикеты, приготовленные из железосодержащих отходов металлургического производства. При обжиге такой шихты важна степень металлизации – отношение содержания металлического железа к общему количеству железа в шихте.

В настоящее время все большее количество предприятий черной металлургии проявляют интерес к брикетированной шихте из отходов металлургического производства. Немаловажную роль в этом сыграло появление в последние годы на российском рынке высокотехнологичного оборудования, позволяющего получать окускованный шихтовой материал с большей эффективностью. Наиболее целесообразно совместное брикетирование железосодержащих отходов (состоящих преимущественно из оксидов железа) и восстановителя. Этот принцип использован при получении оксидоуглеродных брикетов (ОУБ). После предварительно проведенной металлизации содержание железа в таких брикетах достигает 75 – 85 %, при этом значительно сокращается время плавки при использовании металлизованного сырья [2].

Однако несмотря на проявляемый интерес к новому виду шихтовых материалов процессы, протекающие в разработанных ОУБ при их нагреве, требуют дополнительных исследований.

Были проведены исследования термодинамики процесса восстановления железа в брикете при обжиге с целью металлизации. В качестве железосодержащего компонента в оксидоуглеродных брикетах использовалась прокатная окалина ОАО «Волгоградский металлургический завод ”Красный октябрь”», состоящая преимущественно из вюстита и гематита, химический состав которой следующий: 72,49 % $Fe_{общ}$; 56,3 % FeO; 41,0 % Fe_2O_3; 0,009 % P; 0,008 % S.

Процесс металлизации оксидоуглеродных брикетов протекает в соответствии с теорией ступенчатого вос-

становления железа, которая представлена следующими реакциями:

$$Fe_2O_3 + CO = Fe_3O_4 + CO_2 + 37{,}25\ \text{МДж}; \quad (1)$$

$$Fe_3O_4 + CO = FeO + CO - 20{,}96\ \text{МДж}; \quad (2)$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2 + 13{,}65\ \text{МДж}. \quad (3)$$

В качестве вещества-восстановителя в ОУБ использовали бой графитовых электродов дуговых сталеплавильных печей, зольность которого не превышала 13 %. Состав исследуемых оксидоуглеродных брикетов следующий: 20 – 25 % боя графитовых электродов, 72 – 75 % прокатной окалины и 3 – 5 % связующего вещества [3]. В качестве специального связующего вещества использовали многокомпонентную систему $SiO_2 - Na_2O - CaO - Al_2O_3$ на силикатной основе. Она плавится при температуре 750 °С и обеспечивает герметизацию брикета, предотвращает его газообмен с атмосферой печи до температуры 1450 °С, до момента его расплавления.

Исследования, проведенные ранее, показали [4], что ключевым восстановителем в рассматриваемом процессе является монооксид углерода, образующийся при окислении углеродсодержащего компонента (электродного боя):

$$2C + O_2 = 2CO. \quad (4)$$

Преимущественное образование монооксида углерода вместо его диоксида объясняется следующими причинами: ОУБ имеет определенную пористость, количество кислорода в порах брикета ограничено. В процессе обжига происходит оплавление связующего, в результате чего наблюдается «герметизация» пор в брикете, таким образом, в ходе реакции (4) участвует только определенное количество кислорода воздуха в порах брикета, так как приток кислорода извне ограничен.

Ограниченное количество O_2 в рассматриваемой системе приводит к избытку газа-восстановителя, что обеспечивает полноту протекания процессов восстановления.

Рассмотрение термодинамики реакций (1) – (4), протекающих при обжиге брикетов, позволяет получить их качественную и количественную оценку. Был проведен анализ изменения основных термодинамических характеристик: энтальпии, энтропии, энергии Гиббса при различной температуре печи во время восстановительного обжига.

Обжиг ОУБ проводили в условиях изотермического нагрева в печи сопротивления типа СНОЛ. Максимальная температура обжига составляла 1250 °С, время выдержки – 90 мин.

В результате анализа процессов, протекающих в ОУБ при обжиге, с учетом реакций (1) – (3) расчетным путем были получены суммарные термодинамические кривые, представленные на рис. 1.

Характер изменения термодинамических характеристик был также подтвержден результатами, полученны-

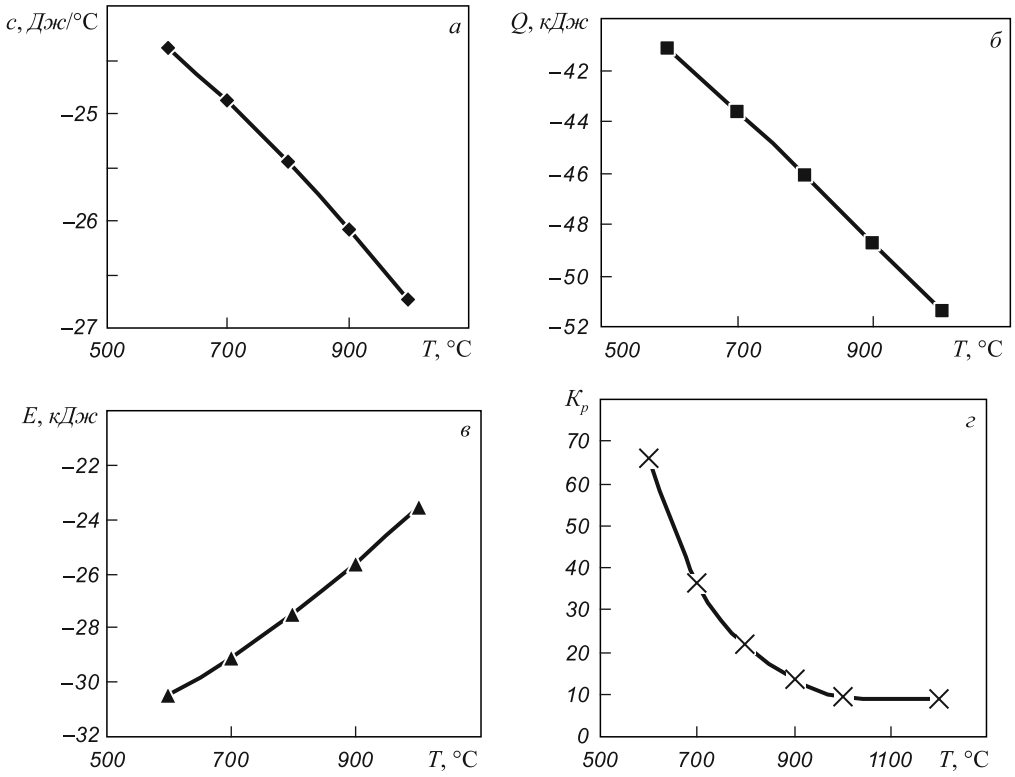

Рис. 1. График зависимости теплоемкости *c* (*а*), изменения теплового эффекта *Q* (*б*), изменения свободной энергии *E* (*в*) и константы равновесия $K_р$ (*г*) от температуры

ми при обработке данных с помощью программного пакета HSC Chemistry, предназначенного для проведения расчетов химического равновесия, а также моделирования различных технологических процессов.

В соответствии с результатами расчетов реакции (1) – (3) протекают в прямом направлении. Уменьшение теплоемкости *c* (рис. 1, *а*) при увеличении температуры свидетельствует об уменьшении количества оксидов в системе и увеличении количества восстановленного железа.

Значения свободной энергии *E* на всем исследуемом интервале меньше нуля, что свидетельствует о возможности самопроизвольного протекания процессов восстановления в прямом направлении. Зависимость константы $K_р$ равновесия от температуры *T* (рис. 1, *г*) устанавливается уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d\ln K_р}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \qquad (5)$$

Поскольку для исследуемого процесса на всем интервале температур $\Delta H_T^\circ < 0$, то $\frac{d\ln K_р}{dT} < 0$, следовательно, с увеличением температуры значения константы равновесия уменьшаются, о чем свидетельствует полученная зависимость.

Результаты анализа термодинамических кривых подтверждают справедливость полученной дериватограммы нагрева брикета до температуры 1100 °С в атмосфере аргона (чтобы исключить взаимодействие углерода брикетов с атмосферой печи). Дериватограмма представлена на рис. 2, из которого видно, что график *1* зависимости температуры печи от времени плавно повышается, а скорость изменения температуры образцов описывается кривой *2* с максимумом в области температур печи 400 – 500 °С. Это свидетельствует о преобладании в образцах на первом этапе экзотермических процессов (окисление углерода за счет кислорода воздуха в порах). Затем скорость нагрева плавно понижается за счет преобладания эндотермических процессов – разложения карбонатов и взаимодействия углерода с его диоксидом газовой фазы в пузырьках и порах брикета [4].

График *3* зависимости изменения массы образца при нагреве уменьшается за счет образования и выделения газовой фазы. Поскольку процесс газообразования и газовыделения носит ярко выраженный нестационарный характер, то кривые *3* и *2* пульсируют около некоторых усредненных линий. В области температур до

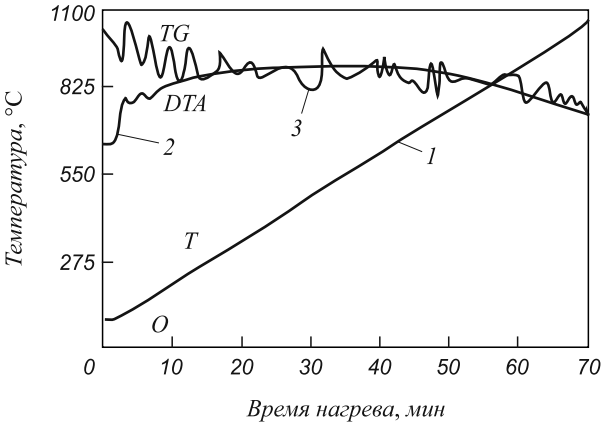

Рис. 2. Дериватограмма нагрева брикета до температуры 1100 ºС в атмосфере аргона:
1, *2* и *3* – зависимости температуры нагрева, скорости изменения температуры и изменения массы образца от времени соответственно

400 – 500 °С это связано с окислением углерода кислородом воздуха в порах брикетов, в области температур 500 – 900 °С – с разложением карбонатов, а при более высоких температурах – с началом прямого восстановления оксидов железа углеродом. Нагрев образца брикета до 1100 °С позволяет четко выделить температуру начала восстановления по резкому наклону кривой *3* при температуре 950 °С.

Выводы. Рассчитанные значения изменения свободной энергии в интервале температур 500 – 1100 °С меньше нуля, что свидетельствует о самопроизвольном протекании восстановительного процесса на всем интервале температур. В условиях обжига восстановление железа в брикете в температурном интервале 500 – 900 °С происходит преимущественно косвенным путем в связи с интенсивным образованием монооксида углерода и созданием восстановительной атмосферы внутри брикета.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шульц Л.А. Элементы безотходной технологии в металлургии. – М.: Металлургия, 1991. – 174 с.
2. Гоник И.Л. // Металлург. 2011. № 6. С. 36 – 38.
3. Пат. 2083681 РФ. Брикет для производства чугуна и стали / Е.Е. Агеев, Ю.А. Бондарев, Ю.А. Булгаков и др. // Изобретения. 1997. № 19.
4. Агеев Е.Е. // Сталь. 1999. № 3. С. 16 – 19.
5. Кудрин В.А. Теория и технология производства стали. – М.: Мир, 2003. – 528 с.

© 2012 г. *И.Л. Гоник, Н.А. Новицкий, А.Г. Тюпина*
Поступила 12 апреля 2012 г.