ISSN: 0368–0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 7. С. 556 – 564. © 2017. Солоненко В.В., Протопопов Е.В., Фейлер С.В., Якушевич Н.Ф.

УДК 669.046:662.61.66-971

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАКЕЛОВ ГОРЕНИЯ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ РАСПЛАВА В АГРЕГАТАХ КОНВЕРТЕРНОГО ТИПА. СООБЩЕНИЕ 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ФАКЕЛЕ ГОРЕНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Солоненко В.В., соискатель ученой степени кандидата технических наук кафедры металлургии черных металлов (mchmsis@)mail.ru) Протопопов Е.В., д.т.н., профессор кафедры металлургии черных металлов, ректор (protopopov@sibsiu.rul)

Фейлер С.В., к.т.н., доцент, и.о. зав. кафедрой металлургии черных металлов (feylersv@gmail.com) **Якушевич Н.Ф.**, д.т.н., профессор-консультант кафедры цветных металлов и химической технологии (kafcmet@sibsiu.ru)

Сибирский государственный индустриальный университет

(Россия, 654007, Кемеровская область, Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. Повышение производительности и снижение ресурсо- и энергоемкости при производстве стали в конвертерах предопределяет разработку технологических мероприятий и пути совершенствования конструкции агрегатов для обеспечения предварительного подогрева лома и других шихтовых материалов, интенсификацию дожигания отходящих газов в рабочем пространстве сталеплавильного агрегата и окислительно-восстановительных процессов в жидкой ванне при сохранении удовлетворительной стойкости дутьевых устройств и футеровки конвертера. Использование топливно-кислородных факелов горения в конвертерном процессе позволяет решить ряд многоцелевых технологических задач. Сгорание топлива в рабочем пространстве конвертера при формировании струи или использование погружных факелов горения значительно изменяет гидродинамическую картину в реакционных зонах и жидкой ванне. В работе термодинамическими методами определена динамика процессов горения газообразного топлива и окисления элементов конвертерной ванны при взаимодействии с высокотемпературными продуктами сгорания факела. Расчет процесса взаимодействия факела с химическими элементами конвертерной ванны проведен для равновесных условий. Установлено, что использование факелов горения изменяет состав газовой фазы в рабочем пространстве конвертера, в которой, кроме традиционно присутствующих при продувке кислородом О,, СО, СО, образуются Н, и Н,О. Присутствие этих газов изменяет тепловой режим и окислительную способность газовой фазы. При сжигании газокислородного топлива оптимальный состав исходной газовой смеси (природный газ и кислород) должен соответствовать соотношению 100 % CH4 и 69 % O₂, при этом в качестве продукта реакций окисления образуется парогазовая фаза, содержащая 40 % СО, и 60 % Н.О. Полная энтальпия процесса сжигания газокислородного топлива при температурах конвертерной плавки при коэффициенте избытка кислорода более 1,0 (до 2,0) составляет примерно 200 кДж/моль исходных реагентов, при окислении метана углекислым газом – (–7) ÷ (–14,5) кДж/моль исходных реагентов при 1800 К, процесс становится эндотермичным при температурах более 2000 К ($\Delta H_{2200} = (+7,7) \div (+15,4)$ кДж/моль); при окислении газа водяным паром $\Delta H_{1800-2200} = (+19,5) \div (+70)$ кДж/моль исходных реагентов. Таким образом, только при окислении метана кислородом может быть достигнута температура факела более 1800 К. Использование в качестве окислителя воздуха, углекислого газа, паров воды не дает необходимого теплового эффекта.

Ключевые слова: конвертер, газокислородный факел, метан, углеводороды, сталь, продувка, термодинамический анализ.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-7-556-564

Как известно, классический кислородно-конвертерный процесс производства стали развивался как процесс без использования дополнительного топлива [1 – 12]. Как правило, количество жидкого чугуна, его состав и температура определяют расход кислорода на процесс и количество охладителей для поглощения избыточного тепла. При этом в большинстве случаев основным охладителем является металлический лом.

За последние годы основные подходы к определению оптимальных условий выплавки стали в конвер-

терах существенно изменились в связи с внедрением ресурсо- и энергосберегающих технологий и расширением переработки различных металлосодержащих отходов. Разработка и широкое внедрение за рубежом комбинированной продувки конвертерной ванны [1] позволили существенно расширить функциональные возможности процесса с точки зрения использования в качестве охладителей плавки различных агломератов и окатышей, богатых кусковых и марганцевых руд и т.д., что способствовало увеличению выхода жидкой стали и значительному снижению расхода марганецсодержащих ферросплавов. Например, в Японии [2, 3] около 50 % марганца и до 15 % хрома вводят в сталь не в виде дорогостоящих ферросплавов, а в виде значительно более дешевых марганцевых и хромовых руд, присаживаемых по ходу продувки конвертерной ванны непосредственно в расплав.

С целью повышения производительности, снижения ресурсо- и энергоемкости таких процессов должны быть созданы новые компоновки агрегатов и технологических мероприятий, обеспечивающих в том числе предварительный подогрев лома и других шихтовых материалов, интенсификацию дожигания отходящих газов в рабочем пространстве, интенсификацию окислительно-восстановительных процессов в жидкой ванне при сохранении удовлетворительной стойкости дутьевых устройств и футеровки конвертера.

Накопленный лабораторный и промышленный опыт использования технологии комбинированной продувки конвертерной ванны [4 – 11] и разработанных для ее реализации дутьевых устройств [12, 13] позволяет рекомендовать к промышленному освоению новые конструкторские и технологические разработки (рис. 1). Для решения многоцелевых технологических задач



Рис. 1. Схемы конвертерных агрегатов и способов реализации комбинированной продувки конвертерной ванны: *I* – конвертер; *2* – верхняя многоконтурная фурма; *3* – донная фурма для подачи нейтральных перемешивающих газов или природного газа; *4* – боковая топливно-кислородная фурма; *5* – устройство подогрева технологических газов; *6* – газошлакометаллическая эмульсия; *7* – металлическая ванна; *8* – реакционная зона взаимодействия дутья и потоков отходящих газов; *9* – факел горения топлива

Fig. 1. Schemes of converter units and ways of combined blowing of converter bath:

I – converter; 2 – upper multi-loop lance; 3 – bottom tuyere for neutral intermixing gases or natural gas supply; 4 – side fuel-oxygen lances; 5 – devices for technological gases heating; 6 – gas-slag-metallic emulsion; 7 – metal bath; 8 – reaction zone of interaction of blast and flue gas streams; 9 – fuel burning flame в каждом из представленных вариантов широко используются разноимпульсные газовые струи [14 – 17], топливно-кислородные факелы горения. Важным представляется оценка вклада факелов горения в окислительно-восстановительные процессы в конвертерной ванне.

Сгорание топлива в рабочем пространстве при формировании струи или использование погружных факелов горения, очевидно, будет значительно изменять гидродинамическую картину в реакционных зонах и жидкой ванне. Необходимо учитывать, что в струях сложной структуры с течением времени будут изменяться температура, объем и состав газа. При этом объем выделяющихся газов изменяется не только из-за роста температуры, но и в результате химических реакций, которые могут протекать как с увеличением, так и с уменьшением объема реагирующих фаз и системы в целом.

Динамика процессов горения газообразного топлива и окисления элементов в конвертерной ванне при взаимодействии с высокотемпературными продуктами сгорания факела может быть определена термодинамическими методами [19 – 21].

Расчет процесса взаимодействия факела с химическими элементами металлического расплава с определенными допущениями может быть проведен для равновесных условий. В реальных условиях в сталеплавильной ванне равновесия отдельных реакций и всей системы практически недостижимы, однако такой расчет обеспечивает возможность выявить существенные взаимосвязи в поведении элементов конвертерной ванны и установить направление реакций в процессах окисления – восстановления примесей.

Схема взаимодействий компонентов системы при сжигании газообразного углеводородного топлива в рабочем пространстве агрегата может быть представлена при анализе диаграммы состояния системы C-H₂-O₂ (рис. 2), которая позволяет количественно оценить выход и состав продуктов реакций на разных этапах процесса горения [19].

На диаграмме можно выделить три области. Поле области $H_2 - H_2O - CO_2 - CO$ соответствует четырех-компонентным смесям составов продуктов окисления (CO + CO₂ + H₂O + H₂) исходных углеводородных смесей C_nH_m + H₂ + C и дополнительно в небольшом количестве присутствующему молекулярному кислороду ($P_{O_2} = 10^{-9} \div 10^{-18}$ атм.). Выше этой области расположено поле составов газов, состоящих из продуктов сжигания (CO₂, H₂O и O₂), а ниже – поле восстановительных газовых смесей, состоящих из CO, H₂, недоокисленных углеводородов и твердого углерода.



Рис. 2. Диаграмма состояния системы С – H₂ – O₂: – – × – – – изотермическая граница области углеродоотложения при 1100, 1000 и 900 К; – – – – линии постоянных значений lg P_{O2} при 1100 К

Fig. 2. Diagram of state of $C - H_2 - O_2$ system:

 $--\times$ --- isothermal boundary of carbon deposition area at 1100, 1000 and 900K; ---- lines of constant values of lg $P_{0,}$ at 1100 K

При сжигании метана и использовании в качестве окислителя кислородных смесей кривая расположена на соединительной линии $CH_4 - O_2$. При сжигании других газов (например, ацетилена) кривая расположена соответственно на линии $C_2H_2 - O_2$ (или других смесей окислителей и углеводородов).

В производственных условиях окисление природного газа, состоящего, в основном, из метана, осуществляется в две стадии. На первой стадии при температурах 873 – 1473 °С происходит конверсия углеводородов, в основном, по реакции

$$2CH_4 + O_2 = 2CO + 4H_2.$$
 (1)

На второй стадии происходит дожигание оксида углерода и водорода по реакциям

$$2CO + O_2 = 2CO_2;$$
 (2)

$$4H_2 + 2O_2 = 4H_2O_2$$
 (3)

Суммарно сжигание газа в факелах горения может быть описано реакцией

$$1/2 CH_4 + O_2 = 1/2 CO_2 + H_2 O$$
 (4)

при $\Delta G^{\circ}_{(4)1650 \text{ K}} = -377 \ 907 \ \text{Дж/моль O}_2; \quad \Delta G^{\circ}_{(4)2000 \text{ K}} = -355 \ 975 \ \text{Дж/моль O}_2$ (для получения корректных сравнительных оценок все реакции приведены к 1 моль кислорода O₂).

Количество и состав продуктов реакции зависят в первую очередь от количества кислорода в газокислородной смеси. При отсутствии углерода и недостатке кислорода (например, если состав газокислородной смеси соответствует точке «Д» (27 % С, 58 % H₂, 14,5 % O₂), лежащей на пересечении линий CH₄ – O₂ и H₂ – CO, что соответствует содержанию 16,8 % O₂ от количества метана, происходит конверсия газа по реакции (1), при этом в качестве продуктов реакции образуются H₂ и CO в соотношении длин отрезков (CO – Д):(H₂ – Д) или (56,8 % (мольный) H₂):(43,2 % (мольный) CO). При увеличении содержания кислорода в газокислородной смеси до 25 % (точка «Б» на диаграмме) окисление метана параллельно с протеканием реакции (1) осуществляется также по реакциям

$$CH_4 + O_2 = CO_2 + 2H_2;$$
 (5)

$$1/2 \operatorname{CH}_4 + \operatorname{O}_2 = 1/2 \operatorname{CO}_2 + \operatorname{H}_2 \operatorname{O};$$
 (6)

$$1/3 \,\mathrm{CH}_4 + \mathrm{O}_2 = 2/3 \,\mathrm{H}_2 \mathrm{O} + 1/3 \,\mathrm{CO}.$$
 (7)

Состав продуктов реакции в области $H_2 - H_2O - CO_2 - CO$ и, соответственно, соотношение степени протекания реакций (1), (4 – 7) контролируется константой *К* равновесия реакции водяного газа

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2,$$

$$K_{(\mathcal{A})} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}} \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}};$$
(8)

здесь *P* – равновесные парциальные давления газов, атм.

Кроме того, для газовых смесей с высокой концентрацией CO отношение $\frac{P_{\rm CO_2}}{P_{\rm CO}}$ контролируется константой равновесия реакции

$$2CO \Leftrightarrow CO_2 + C_{_{TB}}, \qquad (9)$$

протекающей с выделением сажистого углерода.

При низких (менее 1100 К) температурах рабочего пространства поля выделения углерода в значительной степени совмещаются с областью существования многокомпонентных газовых смесей $H_2 - H_2O - CO_2 - CO$. При температурах выше 1100 К твердый углерод может присутствовать только в поле $H_2 - C - CO$, а при возможном повышении концентрации H_2O может иметь развитие реакция

$$H_2O + C = H_2 + CO.$$
 (10)

Универсальной характеристикой состояния газовой фазы является парциальное давление кислорода, которое может быть определено из констант равновесия реакций (2) и (3):

$$K_{(2)} = \frac{P_{\rm CO_2}^2}{P_{\rm O_2} P_{\rm CO}^2};$$
 (11)

$$P_{\rm O_2} = \frac{P_{\rm CO_2}^2}{K_{(2)} P_{\rm CO}^2}; \tag{12}$$

$$K_{(3)} = \frac{P_{\rm H_2O}^4}{P_{\rm H_2}^4 P_{\rm O_2}^2};$$
(13)

$$P_{\rm O_2} = \frac{P_{\rm H_2O}^2}{P_{\rm H_2}^2 K_{(3)}^{1/2}}.$$
 (14)

Таким образом, термодинамические параметры газовых реакций могут характеризоваться значениями $\Delta G^{\circ} = f(T) = -P \ln K_P$ или отношением равновесных парциальных давлений $\frac{P_{\rm CO}}{P_{\rm CO_2}}$ или $\frac{P_{\rm H_2}}{P_{\rm H_2O}}$.

При полном сгорании метана до CO₂ и H₂O по реакции (4) необходимо, чтобы исходная газокислородная смесь соответствовала по составу точке «Г» $\frac{O_2}{CH_4} = \frac{\Gamma - CH_4}{\Gamma - O_2} = 0, 6$, то есть в смеси должно присутствовать 40,9 % O₂ и 59,1 % CH₄ (смесь по составу должна соответствовать 100 % CH₄ и 69 % O₂), при этом должна образоваться газовая фаза, содержащая 40 % $\rm CO_2$ и 60 % $\rm H_2O.$

При меньшем количестве кислорода будет происходить неполное сгорание СО и H_2 (на второй стадии процесса), то есть в газовой фазе, кроме СО₂ и H_2 O, будут также присутствовать H_2 и СО. При большем количестве кислорода в продуктах реакции будет находиться и свободный кислород. В обоих случаях полная энтальпия процесса будет снижаться: в первом случае за счет неполного протекания экзотермических реакций окисления водорода и оксида углерода СО, во втором – за счет нагрева избыточного кислорода. В последнем варианте избыточный кислород можно полезно использовать как тепловой балласт при необходимости снижения температуры факела.

Показатели равновесных процессов окисления метана кислородом, оксидом углерода CO_2 и водяным паром при температурах конвертерной ванны (1800 – 2200 К) приведены на рис. 3 и в таблице, где *J* – полная энтальпия конечных продуктов, отнесенная к 1 молю исходных реагентов, Дж/моль; γ_{CO}^{C} – степень превращения углерода исходных реагентов в CO; $\gamma_{H_2}^{H}$ – степень превращения водорода исходных реагентов в молекулярный водород; $\gamma_{CO_2}^{C}$ – степень превращения углерода исходных реагентов в CO₂; $\gamma_{H_2O}^{H}$ – степень превращения водорода исходных реагентов в H₂O; *J*′– полная энтальпия исходных реагентов, Дж/моль; α_{CO+H_2} – затраты энер-



Рис. 3. Показатели равновесных процессов окисления метана кислородом (заштрихована температурная область факела в рабочем пространстве конвертера) при различных исходных реагентах: $I - CH_4 + 0.5O_2$; $2 - CH_4 + 0.5O_2$ ($P = 0.3 M\Pi a$); $3 - CH_4 + 0.65O_2$; $4 - CH_4 + 2O_2$

Fig. 3. Indicators of equilibrium processes of methane oxidation by oxygen (temperature range of the flare in working space of converter is hatched) for different initial reagents:

$$-CH_4 + 0.5O_2$$
; $2 - CH_4 + 0.5O_2$ ($P = 0,3$ MPa); $3 - CH_4 + 0.65O_2$; $4 - CH_4 + 2O_2$

1

Показатели равновесных процессов окисления метана кислородом, диоксидом углерода и водяным паром (*P* = 100 кПа)

	Значение показателя							
Показатель	$CH_4 + 0,5O_2$		$CH_4 + 2O_2$		$CH_4 + CO_2$		$CH_4 + H_2O$	
	1600 K	2200 К	1800 K	2200 К	1800 K	2200 К	1800 K	2200 К
Состав продуктов, моль·Дж C:O = 1, H:C = 4,	C/O = 1	H/O = 4	C/O = 0,25	H/O = 1	C/O = 1	H/O = 2	C/O = 1	H/O = 6
H ₂	0,6660	0,6628	0,0010	0,0070	0,4996	0,4970	0,7495	0,7457
CH ₄	0,0002	—	_	_	0,0001	—	0,0002	—
H ₂ O	0,0001	—	0,6644	0,6467	0,0001	—	0,0001	_
СО	0,3332	0,3326	0,0019	0,0179	0,4999	0,4990	0,2499	0,2494
CO ₂	-	_	0,3309	0,3106	_	_	_	_
02	_	_	0,0013	0,0109	_	_	_	_
$\sum H$	1,3340	1,3300	1,3310	1,3140	1,0000	0,9981	1,5000	1,4960
J	+10 624	+25 545	-232 555	-191 046	-7253	+7707	+19 565	+34 455
$\gamma^{\rm C}_{\rm CO}$	0,99860	0,99990	0,00565	0,05457	0,99970	0,99990	0,99930	0,99980
$\gamma_{\rm H_2}^{\rm H}$	0,998300	0,999100	0,001473	0,010650	0,999900	0,995800	0,999200	0,996600
$\gamma^{\rm C}_{{\rm CO}_2}$	0,000052	0,000100	0,994300	0,945400	0,000053	0,000010	0,000480	0,000009
$\gamma^{\rm H}_{\rm H_2O}$	0,002010	0,000052	0,998100	0,984300	0,000202	0,000053	0,000189	0,000048
J'	+21 240	+51 200	-222 900	-19 390	-14 500	+15 440	+39 120	+69 070
$\alpha_{\rm CO + H_2}$	1586	2260	308 400	29 820	4905	5582	4409	5087
$\alpha_{O_2 + CO_2}$	9511	13 520	-13 260	-11 310	19 610	22 280	_	_

Indicators of equilibrium processes of methane oxidation by oxygen, carbon dioxide and water vapor (P = 100 kPa)

гии, отнесенные к 1 м³ CO + H₂, кДж/м³; $\alpha_{O_2+CO_2}$ (или H₂O) – затраты энергии, отнесенные на единицу исходных реагентов (O₂ + CO₂ + H₂O), кДж/м³ (кДж/кг).

Следует отметить, что в процессе окисления метана кислородом одновременно протекают все реакции, в том числе и реакции (8) и (9), контролирующие состав газовой фазы. В результате степень превращения углерода метана в твердый углерод, СО и СО₂ и водорода в H₂O невелика, при низких (1100 – 1200 K) температурах и давлении P = 0,1 МПа – 5 – 20 %. Однако при температурах конвертерной ванны 1600 – 2600 K степень конверсии метана до СО и H₂ достигает практически 100 % (рис. 3, *г*, *д*) при соотношении СH₄ + 0,5O₂, незначительно уменьшается при увеличении концентрации кислорода в смеси до соотношения CH₄ + 2O₂ и уменьшается при повышении давления до 0,3 МПа.

Как показывает термодинамический анализ [20], при соотношении C/O = 1 в области температур 1200 – 2800 К в конечных продуктах присутствуют, в основном, молекулярный водород и оксид углерода (H₂ + CO) (рис. 3). Концентрации CO и H₂ зависят от исходного соотношения элементов в системе C-H-O и могут при C/O = 1 с достаточной точностью определяться из выражений [22, 23]

$$N_{\rm CO} = rac{2\left(rac{{
m C}}{{
m H}}
ight)}{1+2\left(rac{{
m C}}{{
m H}}
ight)},$$
 моль;
 $N_{{
m CO}_2} = rac{1}{1+2\left(rac{{
m C}}{{
m H}}
ight)},$ моль.

При низких температурах в составе равновесных продуктов присутствуют также CH₄, CO₂, H₂O и C_к (конденсированный). Степень превращения углерода метана в оксид углерода (γ_{CO}^{C}) и степень превращения водорода метана в молекулярный водород ($\gamma_{H_2}^{H}$) при C/O = 1, *T* = 1500 ÷ 2500 К составляют примерно 100 % [22, 24].

Повышение давления и увеличение соотношения С/Н расширяют область существования конденсированного углерода (γ_c), которая сужается при увеличении соотношения О/С в системе.

При конвертировании метана оксидом углерода CO_2 степень превращения углерода в CO ($\gamma_{\text{CO}}^{\text{C}}$) при температурах конвертерной плавки снижается до 0,6, степень окисления водорода до H_2O возрастает до 0,95 (рис. 3, *д*, *e*), а при конвертировании парами воды, наоборот, снижается до 0,7.

Выводы. Использование факелов горения изменяет состав газовой фазы в рабочем пространстве конвертера, в которой, кроме традиционно присутствующих при продувке кислородом О2, СО, СО2, появляются H₂ и H₂O. Присутствие этих газов изменяет тепловой режим и окислительную способность газовой фазы. При сжигании газокислородного топлива оптимальный состав исходной газовой смеси (природный газ и кислород) должен соответствовать составу 100 % СН₄ и 69 % О₂, при этом в качестве продукта реакций окисления образуется парогазовая фаза, содержащая 40 % СО₂ и 60 % Н₂О. Полная энтальпия процесса сжигания газокислородного топлива при температурах конвертерной плавки при коэффициенте избытка кислорода более 1,0 (до 2,0) составляет примерно 200 кДж/моль исходных реагентов, при окислении метана углекислым газом - (-7) ÷ (-14,5) кДж/моль исходных реагентов при 1800 К, процесс становится эндотермичным при температурах более 2000 К $(\Delta H_{2200} = (+7,7) \div (+15,4)$ кДж/моль); при окислении газа водяным паром $\Delta H_{1800-2200} = (+19,5) \div (+70)$ кДж/моль исходных реагентов. Только при окислении метана кислородом может быть достигнута температура факела более 1800 К. Использование в качестве окислителя воздуха, углекислого газа, паров воды не дает необходимого теплового эффекта.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Шнееров Я.А., Смоктий В.В., Шор В.И. и др. Комбинированные процессы выплавки стали в кислородных конвертерах. Обзорная информация // Черная металлургия. Сер. Сталеплавильное производство. 1982. Вып. 4. С. 23.
- Hosoki S. Production technology of iron and steel in Japan during 1992 // ISIJ International. 1993. Vol. 33. No. 4. P. 427 – 445.
- Osani H., Ohmiya S. Total hot metals pretreatment and BOF operation practice for high purity steelmaking. – In: 1 EOS Congress Düsseldorf, 1993. P. 41 – 46.
- Krieger W., Proferl G., Pochmarskital L. Metallurgische und Betriebliche Ergebisse des LD-processes bei Zufur von Inerigasen durch den Tiegelboden // Berg – und Hüttemännische Monatshefte. 1983. No. 9. S. 332 – 338.
- Haastert H.P., Hoffken E. Konverterstahlwerke kombiniertes blasen und das TBM-verfahren in den Stahlwerken der Thyssen // Stahl Agll Thyssen Technische Berichte. 1985. No. 1. S. 1 – 10.
- 6. Jacobs H. Q-BOP process after eleven years // Metals. 1973. Vol. 25. No. 3. P. 33 41.
- Афонин С.З., Вяткин Ю.Ф., Югов П.И. Повышение эффективности конвертерного производства стали путем внедрения комбинированной продувки и динамических систем управления технологическим процессом // Сталь. 1986. № 10. С. 5 7.

- Kitamura M., Hoh S. LD-converter way of combined blowing // Kobe Steel Eng. Repts. 1982. Vol. 32. No. 4. P. 85 – 87.
- Mink P., Van Unen G., Deo B. Development in the bath agitation process at hoogovens. – In: 1 EOS Congress. Dusseldorf. 1993. P. 65 – 70.
- Федорович В.Г., Карп С.Ф. Комбинированная продувка высокофосфористого чугуна в лабораторном конвертере // Изв. вуз. Черная металлургия. 1960. № 8. С. 34 – 37.
- Ohnishi M., Nagai J., Yamamoto T. etc. Metallurgical characteristics and operation of oxygen top and bottom blowing at Mizushima Works // Ironmak. And Steelmak. 1983. Vol. 10. No. 8. P. 28 – 34.
- Jacobs H., Ceschin B., Dauby D., Claes J. Development and application of the LD-NC top and bottom blowing process // Iron and Steel Eng. 1981. Vol. 58. No. 12. P. 39 – 43.
- Bogdandy L., Von Brotzmann K., Fritz E. Improvements in bottom blowing by combined blowing technique and increase of the scrap rate // Iron and Steel Eng. 1981. No. 9. P. 58.
- 14. Чернятевич А.Г., Протопопов Е.В., Ганзер Л.А. О некоторых особенностях окисления примесей в конверторной ванне при комбинированной продувке // Изв. вуз. Черная металлургия. 1987. № 4. С. 25 – 29.
- Протопопов Е.В., Чернятевич А.Г., Юдин С.В. Гидродинамические особенности поведения конвертерной ванны при различных способах продувки // Изв. вуз. Черная металлургия. 1998. № 8. С. 23 – 29.
- 16. Чернятевич А.Г., Бродский А.С., Пантейков С.П. Высокотемпературное моделирование поведения конвертерной ванны при комбинированной продувке кислородом // Изв. вуз. Черная металлургия. 1997. № 12. С. 27 – 31.
- Протопопов Е.В., Айзатулов Р.С., Ганзер Л.А. и др. Прикладное изучение движения жидкости в зоне продувки струями с разным динамическим напором // Изв. вуз. Черная металлургия. 1996. № 6. С. 18 – 23.
- Трубавин В.И., Просвирин К.С., Щедрин Г.А. и др. Особенности структуры и гидродинамики реакционной зоны при донной продувке конвертерной ванны кислородными и кислородно-топливными струями // Металлургия и коксохимия. 1979. № 63. С. 26 29.
- 19. Якушевич Н.Ф., Строкина И.В., Полях О.А. Определение параметров окислительно-восстановительных процессов в системе Fe C O₂ H₂ // Изв. вуз. Черная металлурги. 2011. № 8. С. 13 18.
- Сурис А.Л. Термодинамика высокотемпературных процессов. Справ. изд. – М.: Металлургия, 1985. – 568 с.
- Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1979. – 1620 с.
- Толстогузов Н.В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов. – М.: Металлургия, 1992. – 239 с.
- Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1985. – 355 с.

Поступила 29 мая 2017 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 7, pp. 556-564.

THERMODYNAMIC JUSTIFICATION OF OPPORTUNITY OF USING HIGH-TEMPERATURE COMBUSTION FLANKS FOR OXIDATION OF MELT IMPURITIES IN AGGREGATES OF CONVERTER TYPE. REPORT 1. THERMODYNAMIC ANALYSIS OF PROCESSES IN COMBUSTION FLAME WHEN USING NATURAL GAS

V.V. Solonenko, E.V. Protopopov, S.V. Feiler, N.F. Yakushevich

Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

Abstract. Increase in productivity and reduction of resource and energy capacity in steel production in converters predetermine development of technological measures and improvement of design of aggregates providing preheating of scrap and other charge materials, intensification of afterburning of waste gases in working space of steelmaking unit and redox processes in liquid bath while maintaining satisfactory durability of blowing devices and lining of the converter. Using fuel-oxygen combustion flames in converter process allows solving a number of multi-purpose technological problems. Combustion of fuel in working space of converter during formation of jet or use of submerged combustion flames significantly changes hydrodynamic pattern in reaction zones and liquid bath. Thermodynamic methods have been used to determine dynamics of combustion processes of gaseous fuels and oxidation of converter bath elements during their interaction with high-temperature flame combustion products. Calculation of the process of flame interaction with chemical elements of the bath was carried out for equilibrium conditions. It was established that use of combustion flames changes composition of gas phase in working space of converter, in which H₂ and H₂O are formed in addition to those traditionally present when oxygen is blown with O2, CO, and CO2. Presence of these gases changes thermal regime and oxidizing ability of the gas phase. When burning gas-oxygen fuel, optimal composition of initial gas mixture (natural gas + oxygen) should correspond to a ratio of 100 % CH_4 + 69 % O_2 , while a vapor-gas phase containing 40 % of CO₂ and 60 % of H₂O is formed as a product of oxidation reactions. The total enthalpy of gas-oxygen fuel combustion at converter melting temperatures with oxygen excess ratio of more than 1.0 (up to 2.0) is approximately 200 kJ/mole of the initial reagents, with methane oxidation by carbon dioxide $(-7) \div (-14.5)$ KJ/mole of initial reagents) at 1800 K and the process becomes endothermic at temperatures over 2000 K ($\Delta H_{2200} = (+7.7) \div (15.4)$ kJ/mole); with water vapor gas oxidation ($\Delta H_{1800-2200} = (+19.5) \div (+70)$ kJ/mole of the initial reagents. Therefore, only when the methane is oxidized with oxygen temperature of flame can be more than 1800 K. Use of carbon dioxide, water vapor as an air oxidizer does not give necessary thermal effect.

Keywords: converter, gas-oxygen flame, methane, hydrocarbons, steel, blowing, thermodynamic analysis.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-7-556-564

REFERENCES

- Shneerov Ya.A., Smoktii V.V., Shor V.I., Afonin S.Z., Leporskii S.V. Combined processes of steel smelting in oxygen converters. Overview. *Chernaya metallurgiya. Ser. Staleplavil'noe proizvodstvo*. 1982, vol. 4, pp. 23. (In Russ.).
- Hosoki S. Production technology of iron and steel in Japan during 1992. *ISIJ International*. 1993, vol. 33, no. 4, pp. 427–445.
- Osani H., Ohmiya S. Total hot metals pretreatment and BOF operation practice for high purity steelmaking. In: *1 EOS Congress Düs*seldorf, 1993, pp. 41–46.
- 4. Krieger W., Proferl G., Pochmarskital L. Metallurgische und Betriebliche Ergebisse des LD-processes bei Zufur von Inerigasen durch

den Tiegelboden. Berg – und Hüttemännische Monatshefte. 1983, no. 9, pp. 332–338.

- Haastert H.P., Hoffken E. Konverterstahlwerke kombiniertes blasen und das TBM-verfahren in den Stahlwerken der Thyssen. *Stahl Agll Thyssen Technische Berichte.* 1985, no. 1, pp. 1–10.
- 6. Jacobs H. Q-BOP process after eleven years. *Metals.* 1973, vol. 25, no. 3, pp. 33–41.
- Afonin S.Z., Vyatkin Yu.F., Yugov P.I. Increasing the efficiency of converter steel production by introducing combined blowdown and dynamic process control systems. *Stal*'. 1986, no. 10, pp. 5–7. (In Russ.).
- Kitamura M., Hoh S. LD-converter way of combined blowing. Kobe Steel Eng. Repts. 1982, vol. 32, no. 4, pp. 85–87.
- Mink P., Van Unen G., Deo B. Development in the bath agitation process at hoogovens. In: *1 EOS Congress. Dusseldorf.* 1993, pp. 65–70.
- Fedorovich V.G., Karp S.F. Combined blowing of high-phosphoric iron in a laboratory converter. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1960, no. 8, pp. 34–37. (In Russ.).
- Ohnishi M., Nagai J., Yamamoto T. etc. Metallurgical characteristics and operation of oxygen top and bottom blowing at Mizushima Works. *Ironmak. and Steelmak.* 1983, vol. 10, no. 8, pp. 28–34.
- Jacobs H., Ceschin B., Dauby D., Claes J. Development and application of the LD-NC top and bottom blowing process. *Iron and Steel Eng.* 1981, vol. 58, no. 12, pp. 39–43.
- Bogdandy L., Von Brotzmann K., Fritz E. Improvements in bottom blowing by combined blowing technique and increase of the scrap rate. *Iron and Steel Eng.* 1981, no. 9, pp. 58.
- Chernyatevich A.G., Protopopov E.V., Ganzer L.A. On some peculiarities of oxidation of impurities in the converter bath with combined blowing. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 1987, no. 4, pp. 25–29. (In Russ.).
- Protopopov E.V., Chernyatevich A.G., Yudin S.V. Hydrodynamic features of converter bath behavior at various blowdown methods. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1998, no. 8, pp. 23–29. (In Russ.).
- Chernyatevich A.G., Brodskii A.S., Panteikov S.P. High-temperature modeling of converter bath behavior at combined oxygen blowing. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1997, no. 12, pp. 27–31. (In Russ.).
- Protopopov E.V., Aizatulov R.S., Ganzer L.A., Kalashnikov S.N., Verevkin G.I. Applied study of liquid motion in zone of blowing by jets with different dynamic head. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1996, no. 6, pp. 18–23. (In Russ.).
- Trubavin V.I., Prosvirin K.S., Shchedrin G.A. etc. Features of structure and hydrodynamics of reaction zone at bottom blowing of converter bath by oxygen and oxygen-fuel jets. *Metallurgiya i koksokhimiya*. 1979, no. 63, pp. 26–29. (In Russ.).
- Yakushevich N.F., Strokina I.V., Polyakh O.A. Parameters determination of oxidation and reduction processes in Fe C O₂ H₂ system. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 8, pp. 13–18. (In Russ.).
- Suris A.L. Termodinamika vysokotemperaturnykh protsessov. Sprav. izd [Thermodynamics of high-temperature processes]. Moscow: Metallurgiya, 1985, 568 p. (In Russ.).
- Elliott John F., Gleiser Molly, Ramakrishna V. Thermochemistry for Steelmaking. Addison - Wesley Inc., 1963. (Russ.ed.: Elliott J., Glei-

ser M., Ramakrishna V. Termokhimiya staleplavil'nykh protsessov. Moscow: Metallurgiya, 1969, 252 p.).

- **22.** *Termodinamicheskie svoistva individual 'nykh veshchestv* [Thermodynamic properties of individual substances]. Glushko V.P. ed. Moscow: Nauka, 1979, 1620 p. (In Russ.).
- **23.** Tolstoguzov N.V. *Teoreticheskie osnovy i tekhnologiya plavki kremnistykh i margantsevykh splavov* [Theoretical foundations and technology of melting of siliceous and manganese alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1992, 239 p. (In Russ.).
- Turkdogan E.T. Physical chemistry of high-temperature processes. Academic Press, 1980, 447 p. (Russ. ed. Turkdogan E.T. Fizicheskaya khimiya vysokotemperaturnykh protsessov. Moscow: Metallurgiya, 1985, 344 p.).

Information about the authors:

V.V. Solonenko, *Candidates for a degree of Cand. Sci. (Eng.) of the Chair of Ferrous Metallurgy* (mchmsis@mail.ru)

E.V. Protopopov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Ferrous Metallurgy, Rector (protopopov@sibsiu.ru)

S.V. Feiler, Cand. Sci. (Eng.), Acting Head of the Chair of Ferrous Metallurgy (feylersv@gmail.com)

N.F. Yakushevich, Dr. Sci. (Eng.), Professor – Consultant of the Chair "Non-ferrous Metallurgy and Chemical Engineering" (kafcmet@sibsiu.ru)

Received May 29, 2017