

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТОРФЯНОГО КОКСА И ВЛИЯНИЕ НА НЕЕ ДОБАВОК РУДЫ И ФЛЮСОВ

К. К. СТРАМКОВСКАЯ, В. К. БОРОДИН, В. М. ДИНЕЛЬТ

(Представлено профессором доктором И. В. Геблером)

Газификация фрезерного и мелкозернистого торфа, получение прочного торфяного кокса для целей металлургии, энерготехнологическое использование торфа открывают новые перспективы перед освоением торфяных ресурсов, а также создают возможность для развития химической промышленности в районах, имеющих большие запасы торфа.

Современные тенденции развития доменного производства (низкошахтные печи и применение кислородного дутья) ставят вопрос о получении так называемых топливо-плавильных материалов с целью создания тесного контакта руды и восстановителя и обеспечения необходимых условий шлакообразования [1, 2]. Топливо-плавильные материалы представляют собой брикеты или формовки из мелких руд и топлива, либо из топлива и флюсов. Такое топливо, как показывает работа И. В. Геблера и С. И. Смольянинова [3], успешно может быть получено из торфов месторождений Томской области и позволит использовать бедные пылеватые железные руды Западно-Сибирского бассейна для выплавки металла без их предварительной агломерации. Доменная плавка в низкошахтных печах на торфо-плавильном материале с применением кислородного дутья позволит получать не только чугун, но и большое количество (до 1000 м<sup>3</sup>/т торфа) высококалорийного (2500 ккал/м<sup>3</sup> и выше) газа (газодоменный процесс). Кроме того, при этом процессе может быть получена смола, являющаяся источником сырья для получения таких ценных продуктов, как воски, парафин, фенолы, нейтральные масла и другие.

Торфо-плавильные материалы, изготовленные из торфа Таганского болота и руды Бакчарского месторождения Томской области как без добавки флюса, так и с его добавкой, показали приемлемую механическую прочность и термическую стойкость для использования их в доменном процессе [3].

При оценке доменного топлива и топлива как сырья для газификации большое значение придается его реакционной способности.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния температуры, времени контакта, а также добавок руды и флюсов на реакционную способность торфяного кокса.

Реакционная способность определялась по углекислоте и водяному пару в температурном интервале от 500 до 900°. Ввиду того, что конечная температура пиролиза оказывает влияние на реакционную способ-

ность коксового остатка, исследуемые образцы предварительно коксовались в муфельной печи при той температуре, при которой в дальнейшем определялась реакционная способность. Время контакта реагента с коксом исследовалось в пределах от 1,5 до 7,7 сек в расчете на пустую трубку и объеме реагента, приведенном к нормальным условиям.

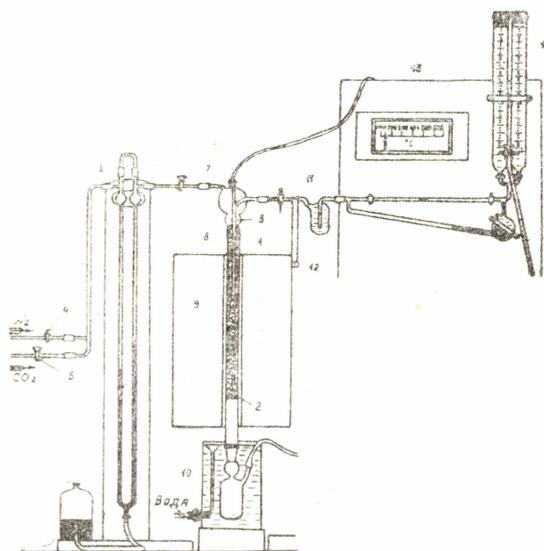


Рис. 1. Схема установки. 1 — реакционная трубка; 2—решётка; 3—чехол термопары; 4 — кран для подачи азота; 5—кран для подачи  $\text{CO}_2$ ; 6—реометр; 7—головка реактора; 8—битый кварц; 9—электрическая печь; 10—холодильник; 11—ловушка; 12—наклонный манометр; 13—милливольтметр; 14—бюретки.

При выборе лабораторного метода определения реакционной способности образцов торфяного кокса за основу принят метод Чижевского [4]. Особенностью принятой нами схемы установки рис. 1 является то, что она допускала возможность определения реакционной способности образца как по углекислоте, так и по водяному пару в одной реакционной трубке. Кроме того, в реакционную трубку подавалась вода, а не пар, что значительно упростило этот узел. Тщательная дозировка воды осуществлялась с помощью наклонного манометра 12 и бюреток 14, вода в которых находилась под постоянным давлением азота.

Реактор представлял собой кварцевую трубку диаметром 16 мм и длиной 420 мм со съёмными головкой 7 и холодильником 10, выполненными из стекла пирекс. Через штуцер в головке реактора легко вводится в слой угольной загрузки кварцевый чехол 3. Термопара вставлялась в чехол после загрузки реактора. В реакционную трубку между слоями битого кварца засыпалось топливо (фракция размером 3—5 мм), высота слоя 10 мм.

Такая конструкция реактора удобна в работе и проста в изготовлении, а также допускает быструю перегрузку топлива. Разогрев реактора до температуры опыта осуществлялся при слабом токе осушенного азота. При температуре опыта подача азота прекращалась, и в систему подавалась углекислота или вода. По истечении пяти минут производился отбор газа на анализ. Химическую активность, характеризующую степень разложения  $\text{CO}_2$ , подсчитывали по уравнению  $R_{\text{CO}_2} = \frac{\text{CO} \cdot 100}{2\text{CO} + \text{CO}_2}, \%$ , где CO и  $\text{CO}_2$  процентное содержание компонентов в газе. Расход углекислоты в опытах поддерживался равным 0,12; 0,24; 0,48; 0,6 л/минуту, что соответствовало условному времени контакта 7,7; 3,8; 1,92 и 1,54 секунд.

Для изготовления торфяных брикетов использовался сырой торф Таганского болота Томской области, имеющий следующий состав:  $A^c$ —8,87;  $V^r$ —71,0 %;  $C^r$ —53,80 %;  $H^r$ —6,32 %;  $O^r$ —36,58 %;  $N^r$ —3,00 %;  $S^r$ —0,27 %.

К торфу прибавлялись флюсы, руда или то и другое вместе. В качестве флюса использовался известняк. Руда имела следующий состав:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —50,28%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —4,01,  $\text{SiO}_2$ —26,16;  $\text{FeO}$ —1,44,  $\text{CaO}$ —1,5;  $\text{MgO}$ —0,21;  $\text{MnO}$ —0,3. Флюс и руда предварительно измельчались до

прохождения под сито 0,25 мм. Для тщательного перемешивания и измельчения сырой торф с указанными добавками дважды пропускался через мясорубку. Брикеты формовались на рычажном прессе под давлением 2 кг/см<sup>2</sup>, высушивались и подвергались пиролизу при соответствующих температурах. Для определения реакционной способности выбраны образцы из чистого торфа, из торфа с добавкой 2 и 3% флюса, 3% руды и образец с совместным присутствием 2% руды и 1% флюса к массе сырого торфа. Эти образцы обладали сравнительно высокой механической прочностью.

Количество минеральной части в испытуемых образцах кокса, характеризующееся их зольностью, приведено в табл. 1.

Таблица

Образцы торфяного кокса	Зольность образца Ас при температурах прогрева					
	400	500	600	700	800	900
Без добавок	14,7	16,2	17,8	19,4	20,0	20,9
С добавкой 1% флюса	16,0	18,4	19,8	21,9	24,8	
С добавкой 3% флюса	—	31,9	35,5	36	42,3	44,0
С добавкой 3% руды	—	38,6	43,4	46,7	58,4	60,5
С добавкой 2% руды и 1% флюса	—	31,1	—	39,3	—	49,5

Результаты определения реакционной способности образцов торфяного кокса по СО<sub>2</sub>, представленные на графиках рис. 2 и 3, указывают на их высокую активность. Торфяной кокс начинает реагировать с углекис-

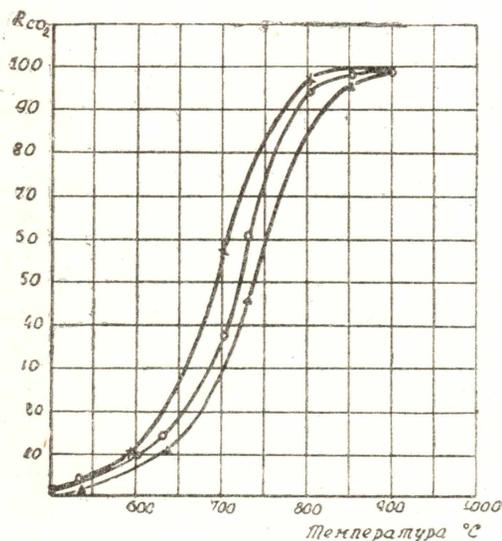


Рис. 2. Химическая активность по отношению к СО<sub>2</sub> в зависимости от температуры для образцов с различным количеством флюсов и руды, время контакта 3,8 сек. о—торфяной кокс; △—торфяной кокс с 3% флюсов; х—торфяной кокс с 3% руды.

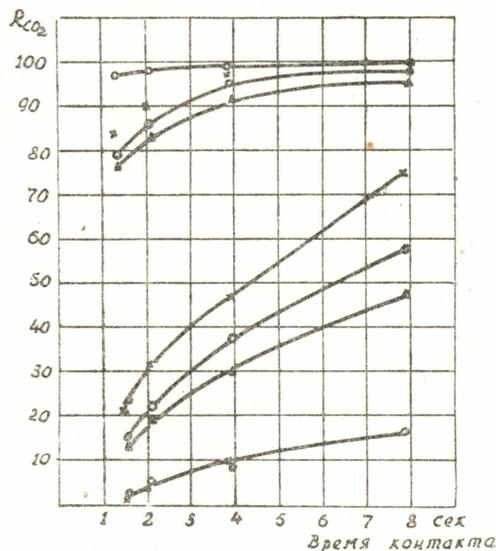


Рис. 3. Химическая активность по отношению к СО<sub>2</sub> в зависимости от времени контакта для образцов с различными количествами флюсов и руды. о—торфяной кокс; △—торфяной кокс с 3% флюсов; х—торфяной кокс с 3% руды.

лотой при температуре ниже 500°, а при температуре 900° достигается практически полное восстановление углекислоты при времени контакта равном 3,8 сек. В то время, как по данным Клемента, Адамса и Хескенса [5], для древесного угля почти полное восстановление СО<sub>2</sub> в СО происходит только при температуре 1100° и времени контакта 5 секунд. До-

добавка флюса в количестве одного процента к массе сырого торфа мало изменяла реакционную способность, а добавка трех процентов флюсов заметно снижала реакционную способность. Это связано, по-видимому, с разложением известняка, протекающим наиболее энергично при температуре 750—900°. Выделяющаяся при этом углекислота увеличивает ее количество в полученном после реакции газе и как бы снижает реакционную способность. При добавках одной руды, а также руды вместе с небольшим количеством флюса реакция восстановления  $\text{CO}_2$  ускорялась. Реакционная способность образцов торфяного кокса с рудой оказалась выше, чем торфяного кокса без руды, при одинаковых прочих условиях. Это находится в соответствии с рядом работ, в которых указывается, что из числа окислов, присутствующих в золе, окислы Fe, Mn, Cr, Ni и другие ускоряют восстановление  $\text{CO}_2$  [6].

Большое содержание золы в коксе и содержание в ней легкоплавких компонентов неблагоприятно отражается на реакционной способности. Однако до тех пор, пока процесс развивается в кинетической области, золная оболочка не оказывает влияния на его скорость. Последняя будет определяться природой минеральных веществ, их влиянием на прочность поверхностного комплекса. В отличие от горения беззольного топлива переход из кинетического режима в диффузионный должен происходить при тем более низких температурах, чем больше содержание минеральных веществ и чем плотнее золный покров [7]. В наших опытах большой прирост химической активности при повышении температуры вне зависимости от времени контакта  $\text{CO}_2$  с коксом (рис. 3) указывает на то, что процесс взаимодействия  $\text{CO}_2$  с углекислотой находился в кинетическом режиме при температурах до 800°. С повышением температуры от 800 до 850° прирост реакционной способности на один градус повышения температуры уменьшался, что указывает на начало перехода процессов в диффузионный режим [8]. Кроме того, в температурном интервале 500—800° зависимость  $\lg R_{\text{CO}_2}$  от  $\frac{1}{T}$  (рис. 4)

для торфяного кокса довольно строго линейная, что также говорит о прохождении процесса при данных температурах в кинетической области. При повышении температуры до 850—900° получено отклонение данной зависимости от линейной, что указывает на переход процесса при данных условиях в диффузионный режим. Строго линейный характер зависимости логарифма реакционной способности от температуры позволил вычислить кажущуюся энергию активации взаимодействия  $\text{CO}_2$  с углеродом торфяного кокса, которая в температурном интервале 500—800° равна 26000 кал/моль.

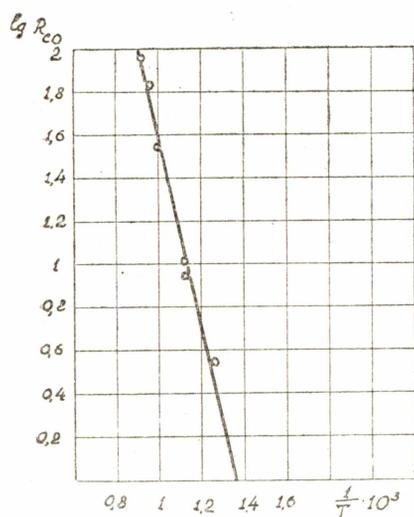


Рис. 4. Зависимость логарифма реакционной способности торфа по  $\text{CO}_2$  от температуры.

В. Н. Ершов и В. В. Померанцев [8] в результате исследования реакции  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$  на различных образцах углей и коксов получили значения энергии активации от 33000 до 51000 кал/моль.

Низкая энергия активации этой реакции на торфяном коксе указывает на высокую его активность.

В опытах определения реакционной способности по водяному пару торфяного кокса и кокса с добавками расход воды устанавливается

постоянным, равным 2 г/минуту, что соответствовало скорости парового дутья 0,25 м/сек. Сравнительно большой расход пара давал возможность пренебречь изменением порциального давления его по высоте слоя топлива.

Изменение химической активности или степени разложения водяного пара в зависимости от температуры приведено в табл. 2.

Таблица 2

Температура в °С	Степень разложения водяного пара торфяным коксом	
	без добавок	с добавкой руды
600	0,12	0,21
700	0,27	0,37
800	0,43	0,53
900	0,73	0,74

Полученные данные указывают на каталитическое действие руды. Присутствие руды ускоряет реакцию разложения водяного пара.

В доменной печи происходит восстановление железных руд путем двух реакций: непрямого восстановления — посредством окиси углерода и прямого — посредством твердого углерода. В шахте и в верхней части заплечиков происходит не прямое восстановление, в нижней же части печи, где температура очень высока, преобладает прямое восстановление. Реакции восстановления при помощи газов происходят с большей скоростью, и не прямое восстановление является более деятельным, чем прямое. Чем успешнее и полнее происходит превращение  $CO_2$  в  $CO$ , тем быстрее проходят реакции восстановления руд окисью углерода, тем более подготовленными входят руды в те зоны доменной печи, в которых господствует восстановление твердым углеродом. Таким образом, увеличение реакционной способности топлива отражается благоприятно на восстановлении руд в верхних частях доменной печи [9]. Большая реакционная способность торфо-плавильных материалов особенно благоприятна при осуществлении газодомного процесса, когда наряду с плавкой металла ставится цель получения высококалорийного газа.

### Выводы

1. Торфяной кокс обладает самой высокой из всех топлив реакционной способностью по  $CO_2$ , достигающей при температуре  $900^\circ$  и времени контакта 3,8 сек практически 100%, в то время как полное восстановление  $CO_2$  на древесном угле осуществляется только при температуре  $1100^\circ$  и времени контакта 5 секунд.

2. Добавка руды повышает реакционную способность торфяного кокса. Реакция восстановления углекислоты углеродом проходила в кинетическом режиме в области температур  $500-860^\circ$  даже при больших добавках руды.

3. Добавка небольших количеств флюсов не сказывалась на реакционной способности топлива. При добавке большого количества флюса реакционная способность торфяного кокса в области температур  $500-900^\circ$  несколько снижалась.

4. При одновременном присутствии руды и флюсов торфо-плавильный материал обладал высокой реакционной способностью, большей, чем без указанных добавок.

5. Найдено, что кажущаяся энергия активации процесса взаимодействия торфяного кокса с углекислотой в температурном интервале  $500-900^\circ$  в среднем составляет 26000 кал/моль.

6. Высокая активность торфококка как с добавками руды и флюсов, так и без добавок указывает на целесообразность применения торфа в газодоменном процессе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Цылев, Б. А. Гесс, А. М. Чернышев, Ю. И. Борисов и Л. В. Бородин. Новые принципы коксования углей. Изд. АН СССР, 89, 1955.
2. Л. М. Сапожников. Новые принципы коксования углей. Изд. АН СССР, 5, 1955.
3. И. В. Геблер, С. И. Смольянинов, В. Е. Потапенко, В. И. Косолапов. Влияние добавок руды и флюса на свойства торфа как металлургического топлива, статья помещена в этом томе.
4. Е. М. Тайц, Н. Г. Титов, Н. В. Шишаков. Методы оценки углей как сырья для промышленного использования. Углетехиздат, 146, 1949.
5. Д. Д. Гинзбург. Газогенераторные установки, часть 1, 26, 1936.
6. О. А. Есин и П. В. Гельд. Физическая химия пирометаллургических процессов, часть 1, Металлургиздат, 1950.
7. Ф. Чуханов. Известия АН СССР, ОТН, № 4, 562, 1953.
8. В. Н. Ершов и В. В. Померанцев. Журнал прикладной химии, 14, 1951.
9. Н. П. Чижевский. Избранные труды, том 1, Изд. АН СССР, 401, 1958.