

Anna KONSTANCIAK

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Katedra Ekstrakcji i Recykulacji Metali

ANALIZA ZMIAN SKŁADU CHEMICZNEGO KOKSU WIELKOPIECOWEGO W ZAKRESIE TEMPERATUR 800÷2500 K

W artykule przedstawiono zmiany składu chemicznego koksu zawierającego 11% popiołu w procesie wielkopieczowym. Obliczenia termodynamiczne przeprowadzono z wykorzystaniem programu FactSage. Ze względu na dużą liczbę tworzących się produktów reakcji chemicznych w obrębie składników popiołu, rozważano tylko 10 najważniejszych związków biorących udział w reakcjach. Mają one wpływ na przebieg redukcji oraz tworzenia się żużla w procesie wielkopieczowym.

Słowa kluczowe: koks, analiza termodynamiczna, gaz, faza skondensowana

ANALYSIS OF CHANGES IN THE CHEMICAL COMPOSITIONS OF BLAST FURNACE COKE IN TEMPERATURE RANGE 800÷2500 K

The article presents changes in the chemical composition of coke containing 11% of ash in blast furnace process. Thermodynamic calculations were performed by means of FactSage programme. Due to high number of products formed in chemical reactions from the components of the ash, only 10 most important chemical compounds were considered. They influence the course of the reduction reaction and the formation of slag in the blast furnace process.

Key words: coke, thermodynamic analysis, gas, condensed phase

1. WPROWADZENIE

Różnorodność reakcji chemicznych, jakie zachodzą w wielkim piecu z udziałem węgla z koksu wielkopieczowego powoduje, iż koks jest jednym z najważniejszych składników decydujących o przebiegu procesów w poszczególnych strefach tego urządzenia. Koks posiada, obok funkcji paliwa i reduktora w procesach chemicznych, istotne znaczenie jako czynnik umożliwiający przewiewność słupa wsadu w piecu. Dotyczy to szczególnie stref pieca, w których pozostałe składniki wsadu przechodzą ze stanu stałego w ciekły. Na przewiewność w tych strefach wpływa:

- uziarnienie koksu – nie tylko na zimno, ale także na gorąco oraz
- jego ścieralność w zależności od warunków temperatury i atmosfery, panujących w gorących strefach wielkiego pieca.

Koks zawiera ok. 1% substancji lotnych oraz ok. 11% substancji mineralnych. Słuszne jest więc przekonanie, iż w warunkach wielkopieczowych nastąpi wydzielanie się substancji lotnych i nieznaczne odparowanie związków mineralnych [1].

Oddziaływania termiczne zmniejszają wytrzymałość koksu wskutek zmiany naprężeń wewnętrznych struktury. Przewodnictwo cieplne koksu zwiększa się w miarę zmniejszania w nim zawartości części lotnych [2, 3]. W miarę wydzielania się substancji lotnych z koksu

następuje ubytek i skurcz stałej części, co prowadzi do zmniejszenia jego wytrzymałości [4].

2. BADANIA WŁASNE

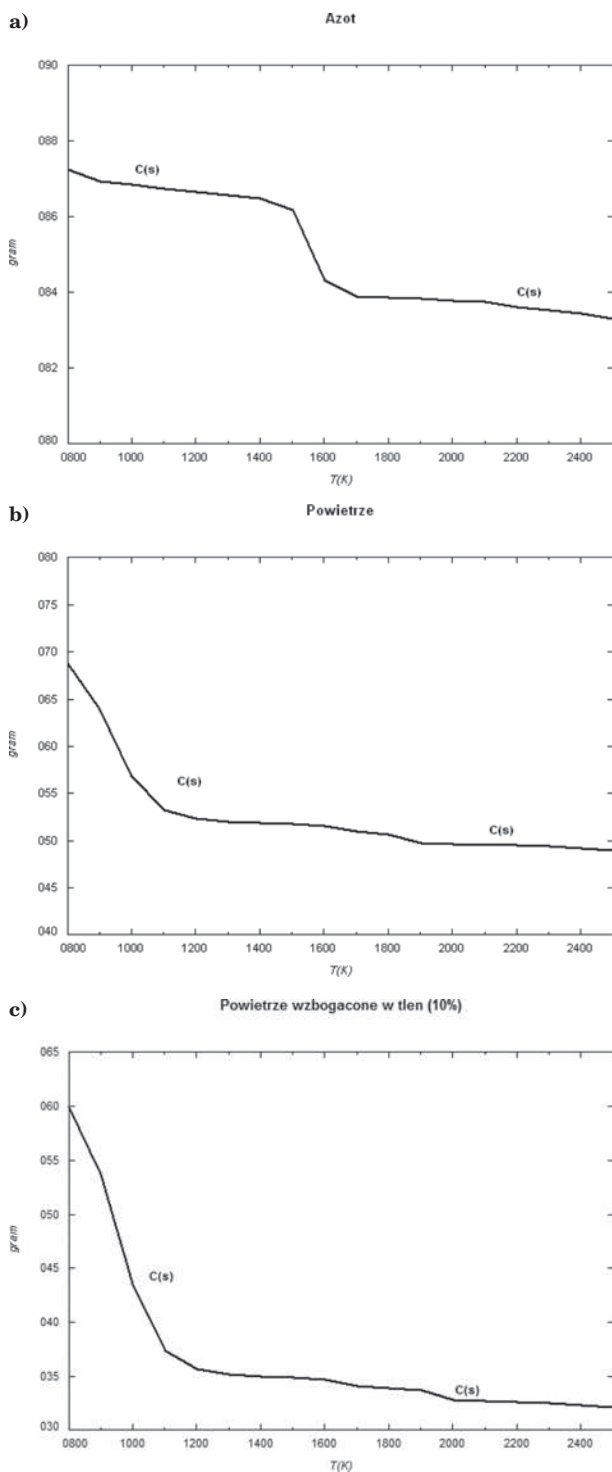
Za pomocą obliczeń termodynamicznych określono skład chemiczny produktów reakcji oddziaływania substancji mineralnych popiołu koksu z węglem pierwiastkowym oraz powietrzem, powietrzem wzbogaconym w tlen, a także zachowanie się koksu w wysokich temperaturach i warunkach gazu obojętnego (azotu). Przyjęto, że system reakcyjny jest układem zamkniętym, reakcje osiągają stan równowagi chemicznej, ciśnienie jest stałe ($p = 1$ atm), zmiana temperatury w zakresie 800÷2500 K. Przyjęto, że skład chemiczny koksu jest następujący: C – 88%; Fe₂O₃ – 1,35%; P₂O₅ – 0,10%; S – 0,8%; SiO₂ – 2,95%; Al₂O₃ – 2,15%; CaO – 0,85%; MgO – 0,2%; H – 0,3%; N – 0,5%; K₂O – 1,55%; Na₂O – 1,2%, a jego masa wynosiła 100 g.

Wstępnie założono, że wśród produktów reakcji może wystąpić kilkadziesiąt różnych związków chemicznych gazowych i skondensowanych, dane termodynamiczne poszczególnych substancji przyjęto według Baz Danych programu FactSage: FToxid, FSsteel, FTmisc, następnie przeprowadzono obliczenia termodynamiczne za pomocą tego programu. Według zestawienia faz dla rozpatrywanego układu możliwych było 193 substancji gazowych oraz 389 substancji skondensowanych. Na

podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że ze wzrostem temperatury w wyniku reakcji chemicznych zmniejszała się zawartość węgla (Rys. 1), wzrastał udział fazy gazowej CO (Rys. 2), natomiast zmniejszał się udział CO_2 , co jest zgodne z reakcją Boudouarda (Rys. 3). Na rysunkach 1–3 przedstawiono zmiany stężeń poszczególnych faz w kolejności: a) w gazie obojęt-

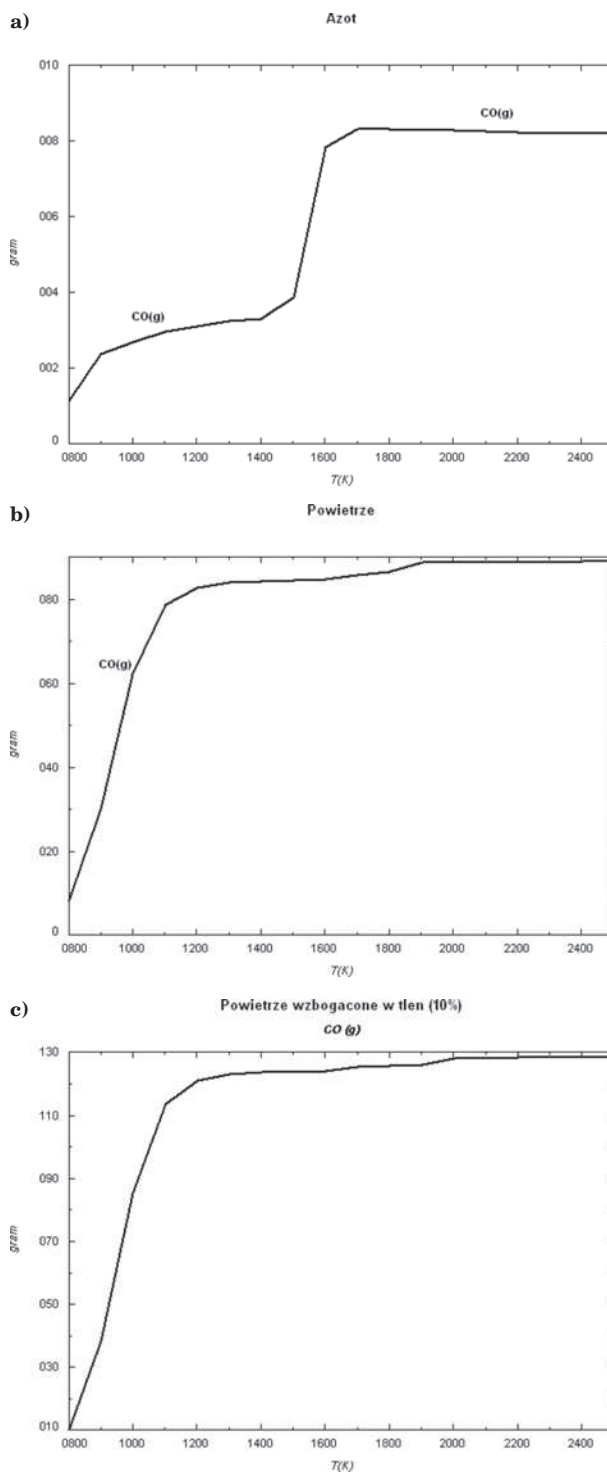
nym – azot, b) w powietrzu, c) w powietrzu wzbogaconym w tlen (10%).

Zmiany zawartości tlenku węgla w azocie mieściły się w zakresie 0,5÷6,58 g/100 g koksu, w powietrzu w zakresie 7,9÷87,31 g/100 g koksu, a w powietrzu wzbogaconym w tlen 9,89÷126,62 g/100 g koksu. Podobnie przedstawiały się zmiany zawartości CO_2 : dla gazu



Rys. 1. Porównanie zmian stężenia C w układzie faza skondensowana – koks: a) w atmosferze azotu, b) w powietrzu, c) w powietrzu wzbogaconym w tlen, w zakresie temperatur 800÷2500 K

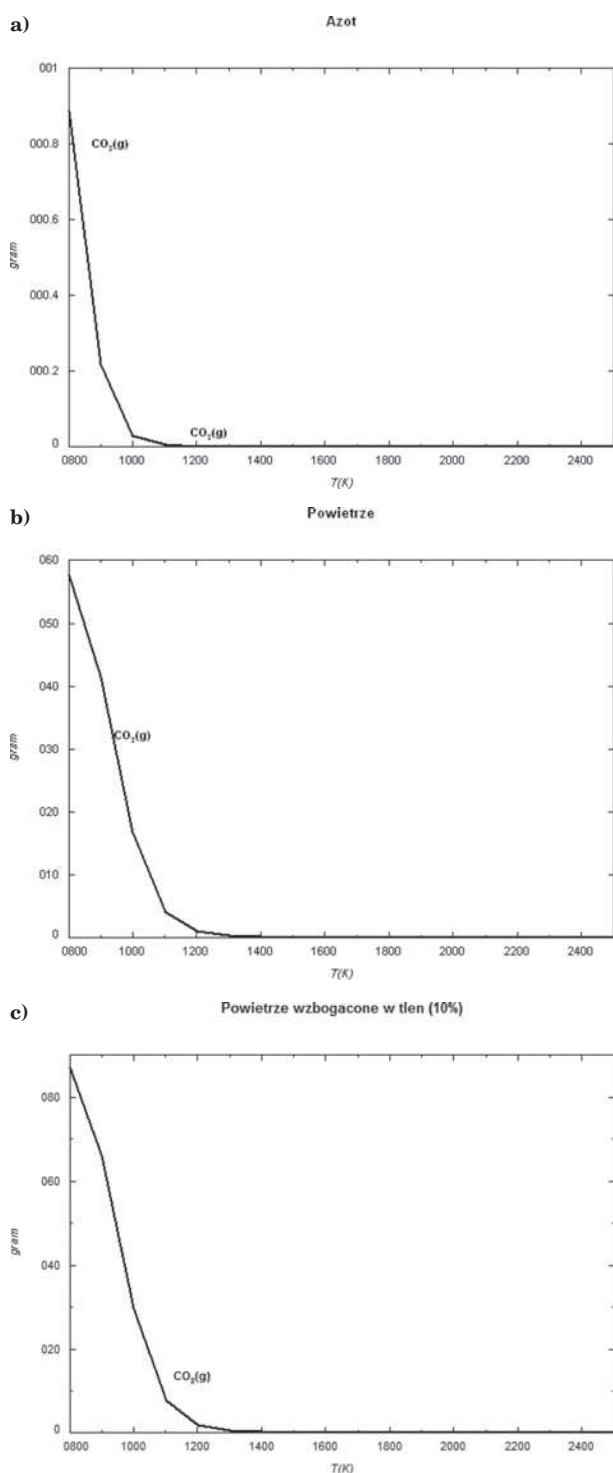
Fig. 1. Comparison of carbon concentration variations in the system condensed phase – coke in a) nitrogen, b) air, c) oxygen-enriched air in the temperature range of 800÷2500 K



Rys. 2. Porównanie zmian stężenia CO w układzie z koksem a) w azocie, b) w powietrzu, c) w powietrzu wzbogaconym w tlen w zakresie temperatur 800÷2500 K

Fig. 2. Comparison of CO concentration variations in the system with coke in a) nitrogen, b) air, c) oxygen-enriched air in the temperature range of 800÷2500 K

obojętnego wahały się w granicach $1,13 \cdot 10^{-6} \div 0,179$ g/100 g koksu, dla powietrza $2,09 \cdot 10^{-4} \div 5,99$ g/100 g koksu, a dla powietrza wzbogaconego w tlen $4,05 \cdot 10^{-4} \div 85,3$ g/100 g koksu. Sumaryczne zmiany udziału azotu, tlenu i węgla w fazach gazowych mieściły się w zakresach:



Rys. 3. Porównanie zmian stężenia CO₂ w układzie z koksem: a) w azocie, b) w powietrzu, c) w powietrzu wzbogaconym w tlen w zakresie temperatur 800÷2500 K

Fig. 3. Comparison of CO₂ concentration variations in the system with coke in a) nitrogen, b) air, c) oxygen-enriched air in the temperature range of 800÷2500 K

- dla azotu w gazie obojętnym mieściły się w zakresie 225,17÷226,35 g, w powietrzu w zakresie 134,22÷134,81 g, a w powietrzu wzbogaconym w tlen 114,55 ÷115,66 g;
- dla tlenu w gazie obojętnym mieściły się w zakresie 0,53÷3,77 g, w powietrzu w zakresie 46,43÷50,14 g, a w powietrzu wzbogaconym w tlen 68,95÷72,67 g;
- dla węgla w gazie obojętnym mieściły się w zakresie 0,3÷4,10 g, w powietrzu w zakresie 18,73÷38,42 g, a w powietrzu wzbogaconym w tlen 27,55÷55,24 g.

Na podstawie przeprowadzonej analizy termodynamicznej zmian składu zawartości poszczególnych składników w układach koks + azot, koks + powietrze oraz koks + powietrze wzbogacone w tlen stwierdzono, że jedną z najważniejszych substancji lotnych wydzielającą się z popiołu koksu w wysokich temperaturach (1500÷2500 K) jest SiO: dla azotu w zakresie $3,5 \cdot 10^{-27} \div 0,19$ g, dla powietrza w zakresie $9,8 \cdot 10^{-27} \div 1,06$ g oraz dla powietrza wzbogaconego w tlen zakresie $1,19 \cdot 10^{-26} \div 1,18$ g.

W bardziej zróżnicowany sposób przedstawiała się sytuacja w przypadku występowania faz skondensowanych w materiale koksu poddanego termicznemu oddziaływaniu z udziałem azotu, powietrza i powietrza wzbogaconego w tlen. Dla węgla stwierdzono większą zmienność zawartości w fazie skondensowanej w przypadku kontaktu koksu z powietrzem oraz powietrzem wzbogaconym w tlen, niż w przypadku kontaktu z azotem (Rys. 1). Ponadto stwierdzono występowanie takich związków jak: CaAl₂Si₂O₈, FeSi, Ca₂Al₂SiO₇, NaAlSiO₄, Mg₂SiO₄, CaMg₂Al₁₆O₂₇, Al₂SiO₅, KAlSiO₄, AlN, CaS, Al₂O₃. Wynikało to ze zmian zawartości tlenu w gazie obojętnym, powietrzu oraz powietrzu wzbogaconym w tlen (dodano 10% tlenu) oraz wpływu zmian temperatury w badanym układzie (Tab. 1–3). Wyszczególniono w nich wybrane skondensowane związki chemiczne, które mogą tworzyć się pomiędzy składnikami popiołu koksu przy oddziaływaniu wysokich temperatur oraz środowiska chemicznego o różnym stopniu atmosfery.

Z zestawienia widać, że CaS występuje w szerokim zakresie temperatur (800÷2000 K) niezależnie od wariantu obliczeń. W mniejszym zakresie występują takie substancje jak: Al₂O₃ (obecny tylko w I przypadku) oraz CaAl₂Si₂O₈, FeSi, Ca₂Al₂SiO₇, Mg₂SiO₄, CaMg₂Al₁₆O₂₇, Al₂SiO₅, AlN (obecne w II i III przypadku). Sód i potas w zakresie temperatur nie przekraczających 1600 K mogą tworzyć następujące krzemiany: NaAlSiO₄ i KAlSiO₄, które w wyższych temperaturach ulegają rozkładowi. Wobec tego sód i potas w określonych warunkach występują w postaci par tych metali.

3. PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonej analizy termodynamicznej zmian składu i zawartości poszczególnych składników w układzie koks wielkopiecowy + gaz (azot, powietrze, powietrze wzbogacone w tlen) stwierdzono, że najważniejszą substancją lotną wydzielającą się z popiołu koksu w wysokich temperaturach w powietrzu jest SiO. Powoduje on osłabienie struktury właściwej koksu. Redukcja gazowego SiO w strefie skraplania surowki powoduje pojawienie się krzemu w surowce oraz powstawanie krzemianów, które tworzą żużel w procesie wielkopiecowym.

Tabela 1. Zmiany substancji występujących w układzie koks w azocie w zakresie temperatur 800÷2500 K**Table 1. Changes occurring substances in a coke in nitrogen in the temperature range of 800÷2500 K**

Związki chemiczne	Temperatura					
	800 K	1 200 K	1 600 K	2 000 K	2 300 K	2 500 K
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	brak	brak	brak	brak	brak	brak
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	brak	brak	brak	brak	brak	brak
Al ₂ SiO ₅	brak	brak	brak	brak	brak	brak
CaMg ₂ Al ₁₆ O ₂₇	brak	brak	brak	brak	brak	brak
Mg ₂ SiO ₄	brak	jest	brak	brak	brak	brak
AlN	brak	brak	jest↑	jest	jest↓	brak
CaS	jest↑	jest	jest	jest↓	brak	brak
KAlSiO ₄	jest	jest	jest↓	brak	brak	brak
Al ₂ O ₃	brak	brak	brak	brak	brak	brak
FeSi	jest	jest	jest↑	jest↓	brak	brak
NaAlSiO ₄	brak	brak	brak	brak	brak	brak

Uwaga: ↑ – zwiększanie stężenia substancji, ↓ – zmniejszanie stężenia substancji.

Tabela 2. Zmiany substancji występujących w układzie koks w powietrzu w zakresie temperatur 800÷2500 K**Table 2. Changes in substances present in a system with coke in air in the temperature range of 800÷2500 K**

Substancja	Temperatura					
	800 K	1 200 K	1 600 K	2 000 K	2 300 K	2 500 K
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	brak	brak	jest	brak	brak	brak
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	brak	brak	jest↑	jest↓	brak	brak
Al ₂ SiO ₅	brak	brak	jest	brak	brak	brak
CaMg ₂ Al ₁₆ O ₂₇	brak	brak	jest↑	jest↓	brak	brak
Mg ₂ SiO ₄	jest↑	jest↓	brak	brak	brak	brak
AlN	brak	brak	jest↑	jest	jest↓	brak
CaS	jest↑	jest↑	jest↑	jest	brak	brak
KAlSiO ₄	jest↑	jest	jest	brak	brak	brak
Al ₂ O ₃	brak	brak	brak	brak	brak	brak
FeSi	brak	brak	jest↑	jest↓	brak	brak
NaAlSiO ₄	jest↓	jest↑	jest↓	brak	brak	brak

Uwaga: ↑ – zwiększanie stężenia substancji, ↓ – zmniejszanie stężenia substancji.

Tabela 3. Zmiany substancji występujących w układzie koks w powietrzu wzbogaconym w zakresie temperatur 800÷2500 K**Table 3. Changes in the substances present in a system with coke in oxygen-enriched air in the temperature range of 800÷2500 K**

Substancja	Temperatura					
	800 K	1 200 K	1 600 K	2 000 K	2 300 K	2 500 K
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	brak	brak	jest↑	brak	brak	brak
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	brak	brak	jest↑	jest↓	brak	brak
Al ₂ SiO ₅	brak	brak	brak	brak	brak	brak
CaMg ₂ Al ₁₆ O ₂₇	brak	brak	jest↑	brak	brak	brak
Mg ₂ SiO ₄	jest↓	jest↑	brak	brak	brak	brak
AlN	brak	brak	brak	jest↑	brak	brak
CaS	jest↑	jest↑	jest	jest↓	brak	brak
KAlSiO ₄	jest↑	jest	jest↓	brak	brak	brak
Al ₂ O ₃	brak	brak	brak	brak	brak	brak
FeSi	brak	brak	brak	jest	brak	brak
NaAlSiO ₄	jest↓	jest↑	jest↓	brak	brak	brak

Uwaga: ↑ – zwiększanie stężenia substancji, ↓ – zmniejszanie stężenia substancji.

LITERATURA

- Konstanciak A.: Analiza termodynamiczna zachowania się koksu w wielkim piecu. Hutnik – Wiadomości Hutnicze, Vol. 78, Nr 9, 2011
- Sabela W., Stec R.: Wybrane zagadnienia z technologii wielkopiecowej. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 1989
- Jowska J., Garncarek S., Konstanciak A.: Termodynamika w metalurgii i inżynierii materiałowej. Przykłady zadań i problemów z rozwiązaniami. Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Seria: Metalurgia Nr 55, Częstochowa 2010
- Konstanciak A.: The effect of coke quality on blast furnace working. Materials Science Forum, Vol. 706-709 (2012), p. 2164-2169