

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СНИЖЕНИЯ ЭМИССИИ CO₂ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВАНАДИЕВОГО ЧУГУНА

Михаил Вячеславович Половец^{1,2}, *mvpolovets@urfu.ru*; **Сергей Александрович Загайнов**², д-р техн. наук, проф., *s.a.zagaynov@urfu.ru*; **Ксения Борисовна Пыхтеева**³, канд. техн. наук, доцент, *k.b.pykhteeva@urfu.ru*; **Евгений Александрович Сидоров**¹, *Eugeny.Sidorov@evraz.com*, **Айтбер Махачевич Бижанов**⁴, канд. техн. наук, *bizhanov@briket-brex.ru*

¹ АО «ЕВРАЗ Нижнетагильский металлургический комбинат», г. Нижний Тагил, Россия

² УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

³ НТИ (ф) УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

⁴ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

Аннотация. Современный этап развития металлургии характеризуется беспрецедентным вниманием к вопросам снижения эмиссии CO₂. В качестве одного из путей снижения эмиссии CO₂ рассматривается замена углерода водородом при выплавке чугуна при этом следует учитывать, что получение водорода также связано с выбросами углекислого газа. Степень использования СО при косвенном восстановлении в доменной печи составляет 28–38% в отличие от прямого восстановления, где степень использования в большей степени зависит от площади контакта восстановителя и оксидов. Перспективным направлением увеличения степени использования восстановительной способности углерода в доменной печи является применение рудугольных брикетов. В работе рассмотрена эффективность использование рудугольных брикетов при производстве ванадиевого чугуна с точки зрения снижения эмиссии CO₂. Показано, что затраты углерода на прямое восстановление титаномагнетитового концентрата в 6 раз меньше, чем при косвенном. Применение рудугольных брикетов в шихте доменных печей позволит снизить удельный расход углерода топлива при производстве ванадиевого чугуна, что приведет к снижению эмиссии CO₂.

Ключевые слова: АО ЕВРАЗ НТМК, доменная плавка, рудугольные брикеты, ванадиевый чугун, эмиссия углекислого газа

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СНИЖЕНИЯ ЭМИССИИ CO₂ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВАНАДИЕВОГО ЧУГУНА

Михаил В. Половец^{1,2}, **Сергей А. Загайнов**², **Ксения Б. Пыхтеева**³, **Евгений А. Сидоров**¹, **Айтбер М. Бижанов**⁴

¹ АО «ЕВРАЗ Нижнетагильский металлургический комбинат», г. Нижний Тагил, Россия

² УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

³ НТИ (ф) УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

⁴ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

Перевод на англ. язык

Аннотация. Современный этап развития металлургии характеризуется беспрецедентным вниманием к вопросам снижения эмиссии CO₂. В качестве одного из путей снижения эмиссии CO₂ рассматривается замена углерода водородом при выплавке чугуна при этом следует учитывать, что получение водорода также связано с выбросами углекислого газа. Степень использования СО при косвенном восстановлении в доменной печи составляет 28–38% в отличие от прямого восстановления, где степень использования в большей степени зависит от площади контакта восстановителя и оксидов. Перспективным направлением увеличения степени использования восстановительной способности углерода в доменной печи является применение рудугольных брикетов. В работе рассмотрена эффективность использование рудугольных брикетов при производстве ванадиевого чугуна с точки зрения снижения эмиссии CO₂. Показано, что затраты углерода на прямое восстановление титаномагнетитового концентрата в 6 раз меньше, чем при косвенном. Применение рудугольных брикетов в шихте доменных печей позволит снизить удельный расход углерода топлива при производстве ванадиевого чугуна, что приведет к снижению эмиссии CO₂.

Ключевые слова: АО ЕВРАЗ НТМК, доменная плавка, рудугольные брикеты, ванадиевый чугун, эмиссия углекислого газа

В последние годы основные направления развития металлургии всецело определяются исключительным вниманием, уделяемым снижению эмиссии CO₂ [1, 2]. В черной металлургии около 75% выбросов CO₂ приходится на аглококсодоменный передел [3, 4]. В качестве одного из путей

снижения эмиссии CO₂ рассматривается замена углерода водородом при выплавке чугуна. Однако в доменной печи водород не участвует в процессах теплогенерации, так как реакции восстановления оксидов железа водородом протекают с поглощением тепла.

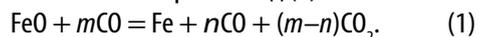
В работе [5] было показано, что при замене углерода технологического топлива водородом для стабилизации газодинамического режима потребуется уменьшение расхода дутья, что, в свою очередь, приведет к снижению производительности печи. При выплавке чугуна из ванадийсодержащих титаномагнетитов снижение производительности может привести к затруднению отработки продуктов плавки за счет повышения образования тугоплавких карбидов титана [6–10]. Снижение эмиссии CO_2 при замене кокса водородом составит $0,73 \text{ кг/м}^3$, при этом следует учитывать, что получение водорода также связано с выбросами углекислого газа.

Процессы косвенного восстановления железа с помощью монооксида углерода протекают с небольшим тепловым эффектом в отличие от прямого, на которое необходимо $2,718 \text{ МДж/кг}$ железа [11]. Чем меньше развито косвенное восстановление и больше прямое, тем больше удельный расход кокса. Согласно принципу идеальной работы доменных печей, выдвинутому Грюнером, для наиболее экономичной работы печей все железо в них должно восстанавливаться косвенным путем. Однако Грюнер рассматривал только положительные стороны косвенного процесса и отрицательные прямого, при этом не учитывая положительные стороны последнего.

Сопоставление затрат углерода и тепла на прямое и косвенное восстановление для восстановления железорудных материалов в доменной печи рассмотрено в работе [12].

Стехиометрические затраты углерода как при прямом, так и при косвенном восстановлении оксидов железа одинаковы и составляют $0,323 \text{ кг/кг Fe}$. Равновесные концентрации CO и CO_2 реакций восстановления гематита и магнетита косвенным путем практически не оказывают влияния на расход углерода в отличие от реакций восстановления FeO .

При сопоставлении расхода углерода между прямым и косвенным восстановлением необходимо учитывать избыток газа-восстановителя, и в таком случае реакция восстановления вюстита примет вид (1):



Отношение $m/n = \eta_{\text{CO}}^{\text{FeO}}$ – степень использования CO в зоне развития реакции косвенного восстановления FeO [1]. В доменных печах эта величина достигает 28–38% [1, 2]. С учетом степени использования CO расход углерода на косвенное восстановление вюстита в 3,0–3,5 раза выше, чем по реакции прямого восстановления.

В зависимости от парциального давления CO и CO_2 реакция восстановления оксидов железа прямым путем может протекать как с образованием CO , так и с образованием CO_2 . В случае протекания реакции до CO_2 расход углерода на прямое восстановление железа будет в два раза ниже, чем при реакции до CO , и в шесть раз ниже, чем при косвенном восстановлении. В табл. 1 приведены затраты углерода на восстановление FeO при прямом и косвенном восстановлении.

Парциальное давление CO и CO_2 в доменной печи зависит от давления и состава газа [7–9]. Содержание CO на границе

раздела верхней и нижней зоны составляет около 50%, а содержание CO_2 считается равным нулю [1, 13].

Сопоставление равновесных и фактических парциальных давлений CO и CO_2 показывает, что реакция прямого восстановления с образованием CO_2 начинаются на более низких горизонтах печи. Однако время пребывания шихты в области реакции с образованием CO в 2,5 раза меньше, чем с образованием CO_2 . Данный факт позволяет сделать предположение, что увеличение степени использования CO в зоне высоких температур позволит сократить удельный расход углерода топлива на восстановление, тем самым сократив эмиссию CO_2 [12].

При переработке ванадийсодержащих титаномагнетитов следует учитывать влияние прямого восстановления на процессы восстановления ванадия и титана. В шихте доменной печи ванадий в основном присутствует в виде V_2O_3 , который в верхней части печи монооксидом углерода не восстанавливается, зато возможно протекание твердофазного прямого восстановления. Дальнейшее восстановление монооксида ванадия в твердой фазе не протекает. Восстановление же оксидов титана в твердой фазе не протекает вовсе [6]. Таким образом, к горизонту расплавления шихты ванадий и титан поступают в виде оксидов, что не оказывает значительного влияния на затраты углерода.

Одним из вариантов увеличения твердофазного прямого восстановления железа является применение в доменной печи рудоугольных брикетов. Впервые эффективность применения рудоугольных брикетов в доменной шихте получила свое обоснование в работе [11] на основе анализа промышленного опыта использования рудоугольных брикетов в шихте доменных печей ПАО НЛМК.

Целью данной работы является оценка эффективности прямого и косвенного твердофазных восстановлений титаномагнетитовых концентратов Качканарского месторождения с точки зрения эмиссии CO_2 .

Для оценки эффективности прямого и косвенного восстановлений с использованием различных видов восстановителя на базе Центра исследования шихтовых материалов доменного производства АО «ЕВРАЗ НТМК» была проведена серия экспериментов по твердофазному восстановлению ванадийсодержащего титаномагнетитового концентрата Качканарского месторождения. Из концентрата были изготовлены опытные брикеты диаметром 40 мм. Источником углерода для реакций прямого твердофазного восстановления служи-

Таблица 1. Затраты углерода при прямом и косвенном восстановлении FeO

	Затраты углерода, кг/кг Fe	Затраты углерода с учетом степени использования CO , кг/кг Fe
$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	0,215	0,769
$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$	0,215	0,215
$2\text{FeO} + \text{C} = 2\text{Fe} + \text{CO}_2$	0,108	0,108

ли пыль от установки сухого тушения кокса (Пыль УСТК) и пылеугольное топливо (ПУТ) с диам. частиц менее 0,074 мм. В качестве газообразного восстановителя для косвенного восстановления применялась газовая смесь, содержащая 40% CO и 60% N₂.

Количество твердого восстановителя было рассчитано, исходя из потребности углерода для реакций прямого восстановления оксидов железа с образованием CO.

Для оценки влияния удельной поверхности восстановителя на процесс пыль УСТК была дополнительно измельчена более чем в два раза до фракции менее 0,050 мм. Для реакции косвенного восстановления брикеты были изготовлены только из концентрата. Брикеты прессовались на ручном гидравлическом прессе с усилием 200 МПа без добавления связующего. Химический состав исходных брикетов приведен в табл. 2.

Восстановление брикетов осуществлялось в вертикальной печи R.V. Automazione LR8000, позволяющей фиксировать потерю массы.

Рудоугольные брикеты загружались в печь и нагревали до 1100 °С со скоростью 10 °С/мин, чтобы исключить влияние кислорода воздуха на восстановление в установку подавали азот с расходом 1 л/мин. Во время испытания непрерывно фиксировалась масса брикетов. Восстановление брикетов, состоящих исключительно из концентрата, осуществлялось по аналогичной схеме, однако, вместо азота подавали восстановительный газ (40% CO, 60% N₂) с расходом 10 л/мин.

После нагрева до 1100 °С температура выдерживалась на заданном уровне до тех пор, пока не прекратится потеря массы. Окончание потери массы принималось за окончание восстановительных процессов. После этого нагрев прекращали и подавали азот для охлаждения брикетов до 50 °С.

На рисунке приведена степень восстановления брикетов в зависимости от температуры. Восстановление начинается

Таблица 2. Химический состав исходных брикетов

Наименование	Брикет 1	Брикет 2	Брикет 3	Брикет 4
	Конц. КГОК + Пыль УСТК исходная	Конц. КГОК + Пыль УСТК измельченная	Конц. КГОК + Пылеугольное топливо	Конц. КГОК.
Fe	50,1	50,1	49,1	62,5
FeO	21	21	20,6	26,2
V ₂ O ₅	0,49	0,49	0,48	0,61
MgO	1,8	1,8	1,8	2,2
TiO ₂	2,4	2,4	2,4	3
Mn	0,09	0,09	0,09	0,12
CaO	1	1	1	1,1
SiO ₂	3,8	3,8	3,2	3,3
C	17,1	17,1	16,8	0
Осн.	0,26	0,26	0,32	0,33

при температурах 650–700 °С, кроме восстановления пылеугольным топливом (в данном случае восстановление начинается при 450 °С). Это связано с высоким содержанием летучих (до 4%) в брикетах. Выход летучих ПУТ также наблюдался визуально. Изменение массы брикетов за счет удаления летучих, которое протекает в интервале температур 450–600 °С не превышает 4,0% от общего изменения массы. Подтверждением данного факта является наличие метана в отходящих газах, измеренных индивидуальным газоанализатором. Интенсивная же потеря начинается при 950–1000 °С.

Реакция прямого восстановления оксидов железа в основном происходит в зоне развития реакции косвенного восстановления FeO, протекающей с выделением тепла, что частично компенсирует затраты тепла на прямое восстановление.

Следует отметить, что степень восстановления брикета 4 (косвенное восстановление) при температуре ниже 1000 °С меньше, чем брикета с угольной пылью. Кроме того, при наличии в восстановительном газе CO₂ скорость косвенного восстановления будет ниже.

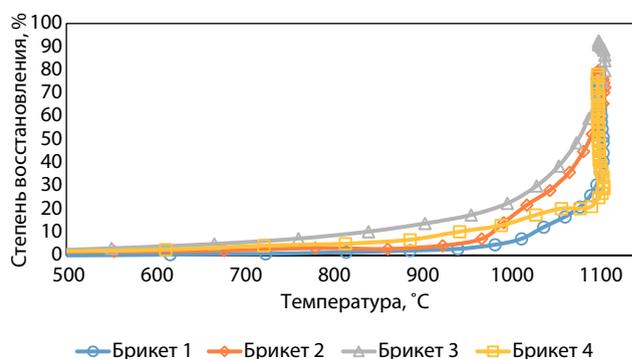
В табл. 3 приведены результаты восстановления и химический состав брикетов.

При восстановлении мелкодисперсным восстановителем с высокой удельной поверхностью (измельченная пыль УСТК и ПУТ) из-за более плотного контакта восстановителя с оксидами восстановление протекает в 1,5–2 раза интенсивнее, чем в случае «крупной» пыли и газа.

Для наиболее эффективного и полного восстановления косвенным путем необходимо добиться такого распределения материала, чтобы максимальное количество газа проходило через него, тогда как эффективность восстановления рудоугольного сырья не зависит от его расположения в печи, а определяется температурой.

Восстановление газом и углеродом «крупной» пыли составило в среднем 75%, тогда как увеличение удельной поверхности восстановителя, и следовательно, площади контакта с оксидами, привело к увеличению степени восстановления на 5%.

Отдельно стоит отметить восстановление углеродом пылеугольного топлива. Значительное содержание летучих



Зависимость степени восстановления от времени испытания

Таблица 3. Результаты восстановления брикетов и их химический состав

Наименование	Брикет 1	Брикет 2	Брикет 3	Брикет 4
	Конц. КГОК + пыль УСТК исходная	Конц. КГОК + пыль УСТК измельченная	Конц. КГОК + пылеугольное топливо	Конц. КГОК
Fe, %	72,9	74,4	79,6	75,8
C, %	8,1	6,9	9,2	0,01
Потеря массы, %	31,3	32,6	38,3	17,6
Потеря массы без C и летучих, %	16,4	18,1	22,9	17,6
Время восстановления, мин	234	160	138	272
Степень восстановления за 100 мин, %	35,9	65,5	79,7	29,7
Степень восстановления при температуре 1000 °C, %	7,2	21,7	29,9	20,2
Степень восстановления, %	73,4	79,9	97,7	76,3
Средняя скорость восстановления, %/мин	0,31	0,50	0,71	0,28
Расход C, г/г Fe	0,18	0,16	0,12	0,94
Эмиссия CO ₂ , г/г Fe	0,67	0,60	0,45	3,44

Таблица 4. Влияние рудугольных брикетов на удельный расход углерода топлива и эмиссию CO₂ при производстве ванадиевого чугуна в доменных печах АО «ЕВРАЗ НТМК»

	Расход рудугольных брикетов		
	10 кг/т чугуна	50 кг/т чугуна	100 кг/т чугуна
Изменение уд. расхода углерода, кг/т чугуна	-0,86	-4,28	-8,55
Изменение эмиссии CO ₂ , кг/т чугуна	-3,14	-15,68	-31,35

в брикетах (до 4%), содержащих CO, H₂ и CH₄, позволило восстановить практически все железо, при этом сделать это с наибольшей скоростью. Степень восстановления при использовании измельченного угля составила 97,7%, а содержание Fe – 79,6%, что близко к максимальному при металлзации текущего титаномагнетитового концентрата Качканарского месторождения.

Использование в качестве восстановителя угольной пыли в условиях АО «ЕВРАЗ НТМК», хотя и является более эффективной с точки зрения восстановления, однако, требует дополнительных затрат, связанных с закупом угля и его подготовкой к брикетированию. Пыль от установки сухого тушения кокса является попутным продуктом производства кокса, и ее использование в брикетировании решает проблему с ее накоплением и утилизацией. Однако для промышленной реализации технологии брикетирования с использованием пыли УСТК требуются дополнительные исследования оптимальной (затраты на измельчение – эффективность восстановления) степени измельчения.

Фактический расход углерода при прямом восстановлении в два раза ниже расчетного, что свидетельствует о протекании реакции с образованием CO₂. Расход углерода на прямое восстановление в среднем в шесть раз ниже, чем при восстановлении косвенным путем, что подтверждают теоретические данные.

Эмиссия CO₂ при восстановлении прямым путем в шесть раз ниже, чем при восстановлении газом. Такая разница объясняется более полным использованием восстановительной способности твердого углерода, нежели газовой смеси, что подтверждает целесообразность использовать брикетированное рудугольное сырье при выплавке чугуна.

При выплавке чугуна из ванадийсодержащих титаномагнетитов для повышения извлечения ванадия и снижения серы в чугуне необходимо выдерживать повышенную основность шлака (CaO/SiO₂) на уровне 1,15–1,25, из-за чего использование рудугольных брикетов в доменных печах АО «ЕВРАЗ НТМК» целесообразно только взамен неофлюсованных окатышей Качканарского ГОКа. В табл. 4 приведено влияние разного расхода рудугольных брикетов из концентрата Качканарского месторождения на удельный расход углерода топлива и эмиссию CO₂ при производстве ванадиевого чугуна в доменных печах АО «ЕВРАЗ НТМК».

Использование при выплавке ванадиевого чугуна рудугольных брикетов взамен окатышей незначительно снижает содержание Fe железорудной части шихты, однако, позволит снизить удельный расход углерода на плавку, а также снизить эмиссию CO₂.

Полученные результаты совпадают с литературными данными [1], согласно которым при использовании углеродсодержащих брикетов наблюдается повышение степени использования CO и снижение расхода суммарного углерода топлива.

Выводы

1. Твердофазное прямое восстановление может протекать как с образованием CO, так и CO₂. При протекании реакции до CO₂ расход углерода в два раза ниже, чем по реакции до CO и в шесть раз ниже, чем при косвенном восстановлении.

2. Перерасход углерода при косвенном восстановлении объясняется низкой степенью использования восстановительной способности газа.

3. На скорость восстановления железорудного концентрата значительное влияние оказывает удельная поверхность восстановителя. С увеличением удельной поверхности восстановление протекает значительно интенсивнее и более полно.

4. На косвенное восстановление в значительной степени оказывает влияние распределение материала по сечению

печи. Для наиболее эффективного и полного восстановления косвенным путем необходимо добиться такого распределения материала, чтобы максимальное количество газа проходило через него, тогда как эффективность восстановления рудодугольного сырья не зависит от его расположения в печи, а определяется температурой.

5. Использование в качестве восстановителя угольной пыли, хоть и является более эффективной с точки зрения восстановления, однако, требует дополнительных затрат, связанных с закупом угля и его подготовкой к брикетированию. Пыль от установки сухого тушения кокса является попутным продуктом производства кокса, и проблема ее накопления и утилизации эффективно решается использованием этого материала в качестве восстановителя в брикетах.

6. Использование при выплавке ванадиевого чугуна рудодугольных брикетов взамен окатышей незначительно снижает содержание Fe железорудной части шихты, однако позволит снизить удельный расход углерода на плавку, а также снизить эмиссию CO_2 .

Список источников

1. **Милохин Е.А., Сорокин А.Ю., Титов В.Н., Загайнов С.А. и др.** Преимущества и риски использования рудодугольных брикетов в доменных печах // *Черная металлургия. Бюл. науч.-техн. и эконом. инф.* 2022. № 12. С. 1031–1037.
2. **Филатов С.В., Курунов И.Ф., Титов В.Н., Загайнов С.А.** Внедрение энергоэффективных решений при выплавке чугуна в ПАО «НЛМК» // *Металлург.* 2019. № 4. С. 25–28.
3. **Люнген Х. Б., Шмеле П.** Доменная печь без кокса и углерода? // *Черные металлы.* 2005. № 5. С. 26–31.
4. **Бородин А.В., Степанова А.А., Вохмякова И.С. и др.** Анализ возможности снижения выбросов CO_2 при замене углерода водородом в доменной плавке // *Металлургия: технологии, инновации, качество: тр. XXII Междунар. науч.-практ. конф.: в 2-х ч. Ч. 2 / Под общ. ред. А. Б. Юрьева.* Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2021. С. 109–114.
5. **Минин С.И., Кошкарров Д.А., Форшев А.А., Миронов К.В., Гилева Л.Ю., Половец М.В., Загайнов С.А.** Анализ возможности замены углерода водородом в условиях выплавки чугуна из ванадийсодержащих титаномагнетитов // *Черная металлургия. Бюл. науч.-техн. и эконом. инф.* 2023. № 8. С. 629–635.
6. **Гаврилюк Г.Г., Леконцев Ю.А., Абрамов С.Д.** Доменная плавка титаномагнетитов. Тула: АССОД, 1997. 216 с.
7. **Shuai Wang, Chen Mao, Guo Yufeng, Jiang Tao, Zhao Baojun.** Reduction and smelting of vanadium titanomagnetite metallized pellets // *JOM.* 2019. Vol. 71, No. 3. P. 1144–1149. 129.
8. **Shuai Wang, Guo Yufeng, Jiang Tao, Chen Feng, Zheng Fuqiang, Yang Lingzhi.** Melting behavior of titanium-bearing electric furnace slag for effective smelting of vanadium titanomagnetite // *JOM.* 2019. Vol. 71, No. 5. P. 1858–1865.
9. **Longsheng Zhao, Liu Yahui, Wang Lina, Zhao Hongxin, Chen Desheng et al.** Production of rutile TiO_2 pigment from titanium slag obtained by hydrochloric acid leaching of vanadium-bearing titanomagnetite // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2014. Vol. 53. P. 70–77. 14.
10. **Дмитриев А.Н.** Основы теории и технологии доменной плавки. Екатеринбург: УрО РАН, 2005, 544 с.
11. **Бижанов А.М., Загайнов С.А.** Использование рудодугольных брикетов в доменных печах // *Металлург.* 2022. № 7. С 17–22.
12. **Вегман Е.Ф.** Доменное производство: справочное издание. В 2-х т. Т. 1. Подготовка руд и доменный процесс. М.: Металлургия, 1989. 486 с.
13. **Бабарыкин Н.Н.** Теория и технология доменного процесса: Учеб. пособие. Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2009. 257 с.

Статья поступила 02.05.2024; одобрена после рецензирования 20.05.2024; принята к публикации 25.05.2024