

# TEORIE PROCESŮ PŘI VÝROBĚ ŽELEZA A OCELI

Část I – Teorie železářských pochodů

(studijní opory)

**doc. Ing. Ján KRET, CSc.**

**Ostrava, 2020**

Název: Teorie procesů při výrobě železa a oceli

Autor: doc. Ing. Ján Kret, CSc.

Vydání: druhé, 2020

Počet stran: 91

Studijní materiály pro studijní program Metalurgické inženýrství, magisterského studia  
Fakulty materiálově-technologické.

Jazyková korektura nebyla provedena.

© Ján KRET

©VŠB – Technická univerzita Ostrava

# POKYNY KE STUDIUI

## Cíle předmětu a výstupy z učení

Cílem předmětu je seznámit studenty se základními poznatky z oblasti teorie a technologie výroby surového železa, se změřením na vsázkové materiály a jejich úpravu, technologické principy výroby základní chemické, tepelné a fyzikální děje a procesy probíhající při výrobě surového železa ve vysoké peci.

Po prostudování předmětu by měl student schopen:

výstupy znalostí:

- *student bude umět analyzovat základní chemické, fyzikální, tepelné a plynodynamické procesy při výrobě surového železa;*
- *student bude umět uplatnit znalost uvedených procesů při jejich aplikaci v praxi.*

Výstupy dovedností:

- *student bude umět řešit úlohy směřující k optimalizaci průběhu metalurgických pochodů;*
- *student bude umět aplikovat obecní fyzikálně-chemické zákonitosti na redukční procesy*

## Pro koho je předmět určen

Předmět je zařazen do magisterského studijního programu Metalurgické inženýrství.

Studijní opora se dělí na části, kapitoly, které odpovídají logickému dělení studované látky, ale nejsou stejně obsáhlé. Předpokládaná doba ke studiu kapitoly se může výrazně lišit, proto jsou velké kapitoly děleny dále na číslované podkapitoly a těm odpovídá níže popsaná struktura.

## Při studiu každé kapitoly doporučujeme následující postup:

Studijní oporu, která je rozčleněna na kapitoly je potřeba nejprve pročíst jako celek. Teprve poté je vhodné ji začít studovat po jednotlivých kapitolách. Po prostudování odpovězte na otázky, zadané za každou kapitolou, klíč k otázkám je na konci studijní opory.

## Způsob komunikace s vyučujícími

V rámci tohoto předmětu bude zadán pro vypracování semestrální projekt na určené téma:

- *z oblasti základních chemických, fyzikálních, tepelných a plynodynamických procesů při výrobě surového železa;*

Projekt bude kontrolován vyučujícím do 14 dnů po odevzdání a výsledky budou studentům zaslány e-mailem prostřednictvím IS. Studenti absolvují zápočtový test a výsledky budou studentům sděleny po jeho absolvování.

## Obsah

<b>1</b>	<b>Vysokopecní výroba surového železa .....</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Vysokopecní vsázka a její úprava .....</b>	<b>10</b>
	<i>Aglomerace železných rud a koncentrátů .....</i>	<i>12</i>
	<i>Peletizace železných rud.....</i>	<i>18</i>
	<i>Požadavky na jakost rudných surovin.....</i>	<i>19</i>
	<i>Paliva pro vysokou pec.....</i>	<i>20</i>
<b>3</b>	<b>Reakce a pochody v oxidační oblasti .....</b>	<b>25</b>
	<i>Teoretická teplota hoření.....</i>	<i>29</i>
<b>4</b>	<b>Protiproud vsázky a plynu ve vysoké peci .....</b>	<b>31</b>
	<i>Výměna tepla ve vysoké peci.....</i>	<i>38</i>
<b>5</b>	<b>Vlhkost a hydrátovaná voda vsázky, rozklad uhličitánů .....</b>	<b>41</b>
	<i>Disociace hydrátů.....</i>	<i>41</i>
	<i>Disociace uhličitánů .....</i>	<i>43</i>
<b>6</b>	<b>Redukce a redukovadla ve vysoké peci .....</b>	<b>46</b>
	<i>Redukce uhlíkem.....</i>	<i>51</i>
	<i>Redukce vodíkem.....</i>	<i>54</i>
<b>7</b>	<b>Redukce dalších prvků ve vysoké peci .....</b>	<b>58</b>
	<i>Redukce manganu.....</i>	<i>59</i>
	<i>Redukce křemíku.....</i>	<i>63</i>
	<i>Redukce fosforu .....</i>	<i>66</i>
	<i>Redukce titanu.....</i>	<i>67</i>
	<i>Redukce chromu .....</i>	<i>67</i>
	<i>Redukce zinku .....</i>	<i>67</i>
	<i>Redukce arzénu .....</i>	<i>69</i>
<b>8</b>	<b>Produkty vysokopecní výroby .....</b>	<b>70</b>
	<i>Surové železo .....</i>	<i>70</i>
	<i>Vysokopecní struska.....</i>	<i>72</i>
	<i>Vysokopecní plyn.....</i>	<i>77</i>
<b>9</b>	<b>Odsiřování ve vysoké peci.....</b>	<b>80</b>
<b>10</b>	<b>Alternativní výroba železa .....</b>	<b>84</b>
	<i>Základní principy přímé a tavné redukce.....</i>	<i>84</i>
	<i>Procesy tavné redukce.....</i>	<i>85</i>

# 1 Vysokopecní výroba surového železa

## Členění kapitoly:

- Základní pojmy
- Hlavní části vysoké pece, popis a funkce
- Složení vsázky pro výrobu surového železa ve vysoké peci;
- Požadavky na jednotlivé složky vysokopecní vsázky;



**Čas potřebný ke studiu: 30 minut**



## Cíl: Po prostudování této kapitoly

- ujasníte si funkci a význam jednotlivých částí vysoké pece;
- seznámíte se základními charakteristikami jednotlivých částí vysokopecní vsázky;
- pochopíte princip výpočtu množství jednotlivých komponent vysokopecní vsázky;
- budete vědět, že vysoká pec je redukční agregát.

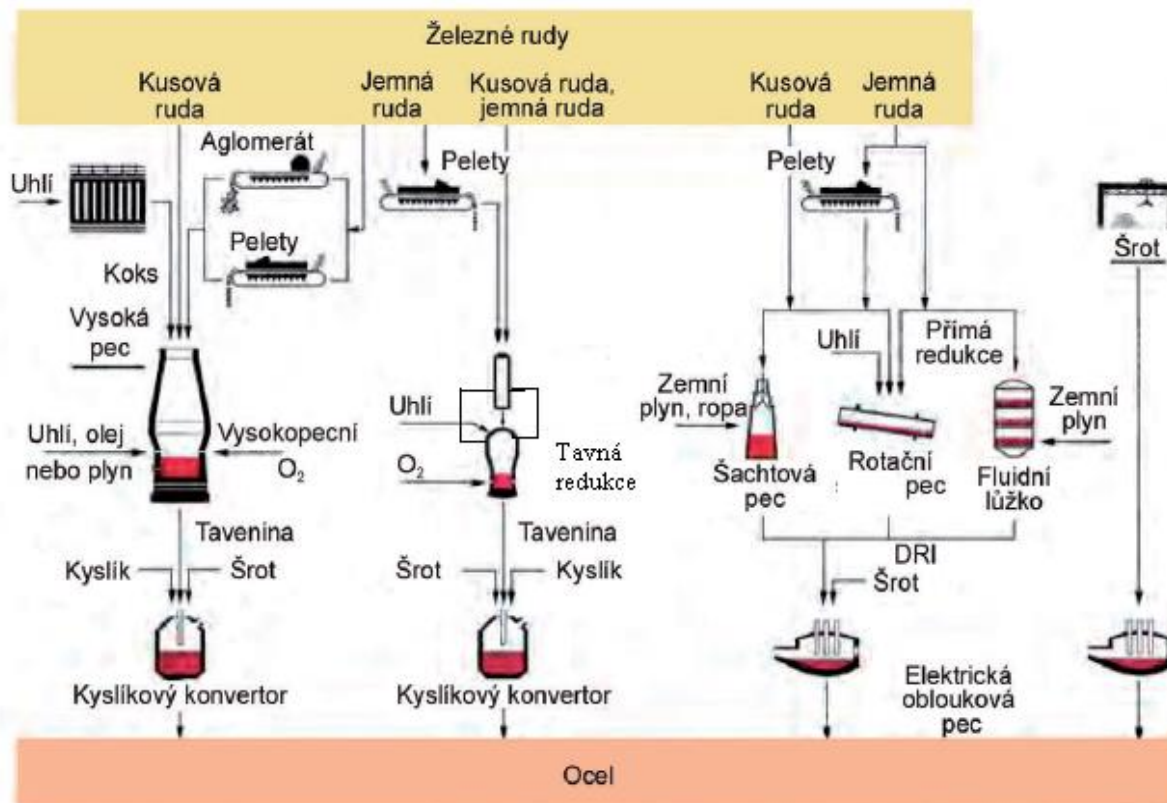


## Výklad

Účelem vysoké pece je chemická redukce a fyzikální konverze oxidu železa do formy tekutého tzv. „surového železa“. Vysoká pec je kontinuálně pracující šachtová pec založená na protiproudém principu. V horní části je koks a rudná vsázka zavážena v oddělených vrstvách.

- ❖ V roce 1735 A. Derby uskutečnil první tavbu s použitím černouhelného koksu
- ❖ V Evropě pracovaly vysoké pece s dřevěným uhlím až do 19. století
- ❖ 1775 bylo vynalezeno parní dmychadlo
- ❖ 1829 D. Nelson poprvé použil ve vysokých pecích ohřátého větru
- ❖ 1857 E. Cowper vynalezl generátor, který umožnil trvale ohřívát dmýchaný vítr na 1200 až 1350 °C

U současných vysokých pecí se užitečný objem se zmnohonásobil a zařízení se zdokonalila. Denní produkce vzrostla až na cca 800-násobek počáteční produkce. V současnosti je denní produkce 12000 až 14000 t surového železa při užitečném objemu více než 5000 m<sup>3</sup> (Rusko, Japonsko). Vysoká pec se vyznačuje vertikální válcovou strukturou, je opatřena tlustým ocelovým pancířem a vyzděna žáruvzdorným materiálem. Žáruvzdorná vyzdívka a některé části kovových armatur jsou chlazeny vodou. Schéma výroby surového železa a oceli přináší obr.1.



Obr. 1 Schéma výroby surového železa a oceli

**Základní přednosti vysoké pece lze shrnout následovně :**

- vysoká pec je typické velkovýrobní zařízení, pracující s výjimkou kratších přestávek pro opravy nepřetržitě řadu let
- plnění vysoké pece, přívod dmýchaného větru a odvod plynu jsou plynulé, odvod surového železa a strusky je periodický, ale i zde je možno v budoucnosti očekávat přechod k vypouštění kontinuálnímu. Takový charakter procesu je velmi vhodný k uplatnění úplné automatizace řízení pochodu

- protiproudý systém výměny hmoty a tepla mezi klesající vsázkou a nahoru proudícím plynem umožňuje dosáhnout vysokého stupně přestupu tepla a tedy i vysokého stupně jeho využití
- ztráty železa ve strusce a jiné nevratné ztráty jsou velmi malé. Výtěžnost železa ze vsázky převyšuje 98 %.
- vysoký stupeň odstranění síry přinesené vsázkou

Proces výroby surového železa ve vysoké peci probíhá tak, že shora se zaváží přes sazebnou střídavě vrstvy železné rudy a koksu

V průběhu vysokopecního procesu se železná ruda a redukční činidla (uhlí a koks) mění na surové železo a mimo to se z hlušiny, která je ve vsázce a z popela koksu a uhlí vytváří struska. Tekuté surové železo a struska se nemíchají a zůstávají odděleně a to tak, že struska plave na povrchu železa, které má větší hustotu. Vrstvy železa a koksu zůstávají v původním stavu až do teploty, která je dostatečně vysoká, aby začalo docházet k měknutí a následnému roztavení rud.

Vysoká pec má typický konický tvar a skládá se z jednotlivých částí (shora dolů):

- sazebna-kde se nachází povrch vsázky
- šachta – kde se ruda ohřívá a začíná a začíná proces redukce
- rozpor
- sedlo – zóna kde se ruda roztaví
- nístěj – kde se hromadí roztavený produkt a z něj se přes odpichový otvor vypouští

Vysokou pec je možno považovat za protiproudý výměnní tepla a látek, protože se teplo přenáší z plynu na vsázku a kyslík se přenáší ze vsázky do plynu. Plyn ve vysoké peci stoupá a vsázka klesá. Protiproudý charakter reakcí zaručuje velmi vysokou efektivitu tohoto vysokopecního procesu.

#### **Vsázkové vrstvy :**

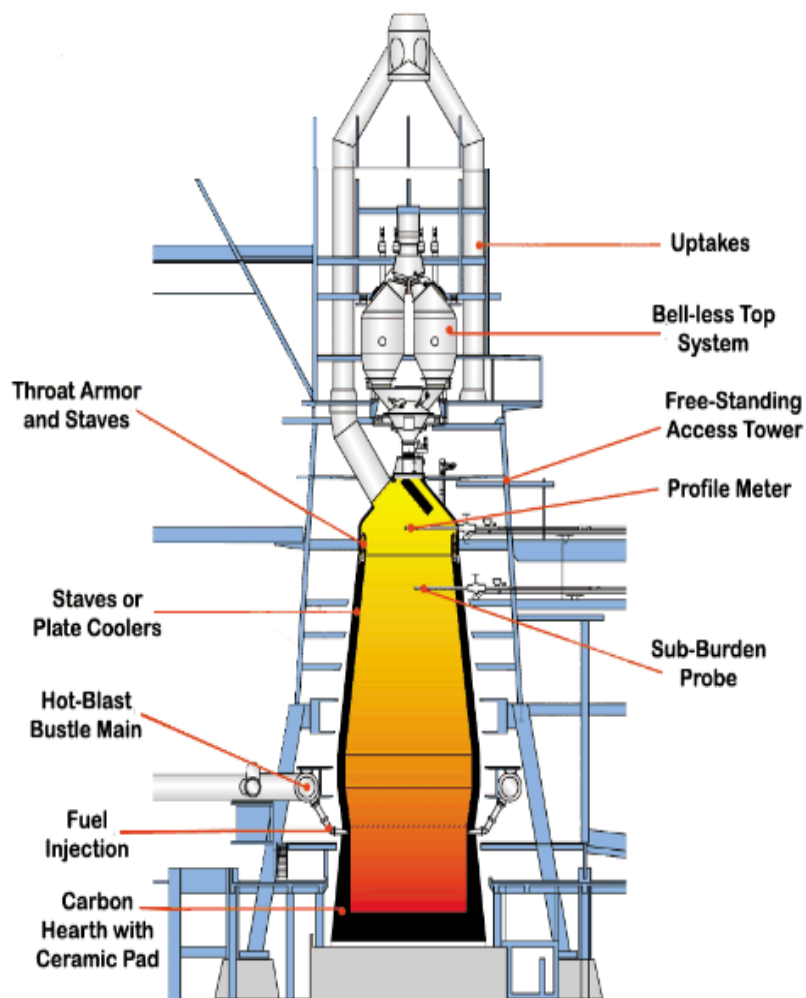
- vlivem gravitace klesají dolů,
- surový materiál sestupuje do spodní části pece 5 až 7 hodin,

#### **Ve spodní části pece jsou umístěny výfučny:**

- do pece dmýchá horký vítr (1000-1300°C), který je připravován v ohřívacích větrů,

- v oblasti před jednotlivými výfučnými horký vítr reaguje s koksem, vzniká oxid uhelnatý, který postupuje směrem nahoru pecí a redukuje oxidy železa

Schéma a jednotlivé části vysoké pece přináší obr.2.



Obr.2 Schéma vysoké pece

Uptakes-Stoupačky, Bell-less Top Systém-Bezzvonová sazebna, Profile Meter-Profilometr, Sub-Burden Probe-horizontální sonda, Throat Amor and Staves-Ochrana a chlazení sazebny, Staves or Plate Coolers- Chladicí klíny anebo desky, Hot-Blast, Bustle Main- Okružný větrovod, Fuel Injection- Injektáž náhradních paliv, Carbon Hearth with Ceramic Pad – Uhlíková nístěj s keramickým pohárem.

Redukční plyn prochází pecí od výfučen směrem k sazebně 5 – 10 vteřin, přičemž se účastní několika chemických reakcí. U dna nístěje se shromažďuje tekutý kov. Vedle surového železa vzniká i struska, která z důvodu nižší hustoty plave na lázni tekutého kovu. Tekuté surové železo (1500°C) a struska (1550°C) jsou paralelně vypouštěny. Surové železo a struska jsou pak spolu se sazebním plynem a jemným prachem produkty vysokopecního pochodu.



## Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- vysoká pec, její hlavní části;
- přednosti vysoké pece;
- produkce surového železa;
- vsázkové vrstvy;
- přehled chemických a fyzikálních dějů ;



## Otázky:

- Jaké hlavní části má vysoká pec.?
- Které tři složky vždy obsahuje vysokopecní vsázka?
- Jaké jsou vsázkové vrstvy?
- Co je účelem vysokopecního pochodu?



## Doporučená a použitá literatura:

1. Brož, L. Teoretické základy výroby železa, SNTL/ALFA, Praha, 1975, 404 s.
2. Geerdes, M., et al. Výroba železa v moderních vysokých pecích. Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 2004, 118 s.
3. Babich, A. et al. IRONMAKING, Aachen, 2008, 402 s., ISBN 3-86130-997-1.

## 2 Vysokopecní vsázka a její úprava

### Členění kapitoly:

- Základní pojmy
- Složení vysokopecní vsázky;
- Proces aglomerace;
- Peletizace;
- Palivo pro vysokopecní pochod;



**Čas potřebný ke studiu: 130 minut**



### Cíl: Po prostudování této kapitoly

- Pochopíte složení vysokopecní vsázky;
- ujasníte si funkci a význam procesu aglomerace;
- seznámíte s procesem peletizace;
- Pochopíte způsoby aglomerace a peletizace rud;
- pochopíte princip vysokoteplotní pyrolýzy uhlí.



### Výklad

#### Vysokopecní vsázka a její úprava

Vysokopecní vsázku tvoří rudná část, struskotvorné přísady a palivo. Rudnou část vsázky tvoří železné rudy a koncentráty, manganové rudy a různé druhy odpadů obsahující železo. Tyto rudné složky bývají ve vsázce obsaženy obvykle jako produkty vysokoteplotní úpravy t.j. jako aglomerát nebo pelety. Aglomerát tvoří v současnosti asi 70 % kovanosné vsázky, pelety asi 30 %. Aglomerát má ve srovnání s peletami lepší pevnost při redukci a vyšší zásaditost. Má nevýhodný tvar zrna a menší obsah železa. Pelety mají ideální tvar a vyšší obsah železa, ale bývají obvykle kyselé, při redukci mají sklon k puchnutí a rozpadají se. Základním zdrojem železa jsou železné rudy.

#### Železné rudy

Za železnou rudu se považuje hornina vhodného chemického a mineralogického složení, z níž lze přiměřenými náklady získat železo žádaného složení.

Z chemického hlediska lze železné rudy rozdělit do čtyř skupin:

### 1. *Bezvodé oxidy*

- a. Oxid železitý,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , hematit (krevel). V čistém stavu obsahuje 70 % železa, v přírodě asi 60 %. Krystalizuje v trigonální soustavě, je nemagnetický, tmavě červené barvy a jeho hlušina obsahuje obvykle hodně  $\text{SiO}_2$
- b. Oxid železnato-železitý,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , magnetit (magnetovec). Obsah železa v čistém stavu je 72,4 % železa, v přírodě do 68 %. Má feromagnetické vlastnosti a krystalizuje v kubické soustavě. Bývá těžko redukovatelný.

2. *Hydratované oxidy*,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – limonity nebo hnědely. Podle obsahu chemicky vázané vody (n) rozlišujeme čtyři druhy hydratovaných oxidů.

- a. Hydrohematit
- b. Goetit
- c. Limonit
- d. Turit

Všechny hydratované oxidy obsahují podstatně méně železa než odpovídá čistým minerálům. Před použitím ve vysoké peci se vždy zbavují chemicky vázané vody (disociací).

### 3. *Uhličitany*

Siderit, (ocelek),  $\text{FeCO}_3$ , obsahuje v čistém stavu 48,3 % Fe, 13,8 %  $\text{O}_2$  a 37,9 %  $\text{CO}_2$ . Má šedou barvu, krystalizuje v trigonální soustavě a před použitím se vždy disociací zbavuje  $\text{CO}_2$ .

### 4. *Křemičitany*

Chamozit  $[\text{Fe},\text{Mg}]_{15}\text{Al}_{10}\text{Si}_{11}\text{O}_{52} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Těží se jen velmi zřídka a nemá praktický význam.

### *Druhotné suroviny*

Mnoho odpadů z průmyslové výroby vzhledem k svému chemickému složení a vlastnostem může sloužit jako náhrada železných rud, případně struskotvorných přísad. Mezi nejpoužívanější druhotné suroviny patří ocelový odpad, okuje odprašky a kaly z hutní výroby,

ocelářenská struska apod. Podíl druhotních surovin ve vysokopecní vsázce závisí na obsahu škodlivých látek v těchto materiálech.

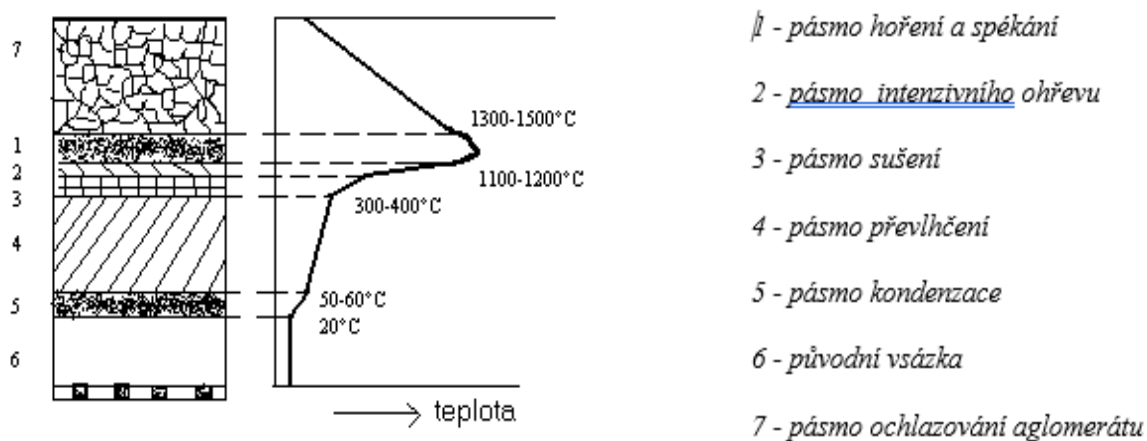
Většina jemnozrnných materiálů, hlavně odpadů ve formě odprašků a kalů nejen že není schopna přímého zpracování v metalurgickém výrobním agregátu, ale činí velké potíže i při dopravě. Z tohoto důvodu je téměř vždy potřeba tyto materiály zkusovět.

Vlastnosti takto upraveného materiálu (pelety, nebo aglomerát) musí odpovídat způsobu jeho dalšího zpracování, nebo manipulaci s ním.

### Aglomerace železných rud a koncentrátů

Aglomerace, anebo spékání železných rud, je zahřívání prachové aglomerační směsi (rudná část, palivo, přísady) na takovou teplotu, že dojde k natavení povrchu jednotlivých zrn vsázky a vzniklá tavenina vytvoří mezi zrny kapalinové můstky, které po ztuhnutí zajistí vznik pevného pórovitého aglomerátu.

Vsázka pro výrobu aglomerátu se skládá z aglomerační rudy o zrnitosti pod 10 mm, koksu o zrnitosti pod 3 mm a zásaditých přísad o zrnitosti pod 3 mm. Po promíchání a předpeletizaci směsi se vrstva na povrchu zapálí, vytvoří se pásmo hoření a spékání (fronta hoření), která se v důsledku prosávání vzduchu pohybuje směrem k roštu a ve vrstvě se vytvoří pásma znázorněná na obr. 3. Když pásmo spékání dosáhne roštu, proces výroby aglomerátu končí.



Obr.3 Schéma spékání aglomerační vsázky ve třech různých fázích pochodu

Směs aglomerační rudy, jemnozrnného koncentrátu, přísad a paliva se před spékáním zvlhčí. Ve sbalovacím bubnu se předpeletizuje s cílem zmenšit podíl jemnozrnných částic a zvýšit prodyšnost směsi. Předpeletizovaná směs, uložená na spékacím zařízení, se na povrchu vrstvy zapálí silným vnějším zdrojem tepla a účinkem prosávaného vzduchu pak hoření postupně pokračuje i v dalších částech vrstvy, ve směru prosávaného vzduchu, a tak zabezpečuje vytvoření a ochlazení taveniny. Teploty hoření se pohybují v rozmezí 1300 až 1500 °C.

Vyhořením paliva nad roštem, proces spékání končí. Aglomerát opouští aglomerační zařízení, dále se drtí, třídí, chladí a dopravuje do zásobníků vysokých pecí. Při třídění vzniká určitý podíl drobné a prachové frakce, který se nazývá vratný aglomerát. Tento vratný aglomerát se přidává do aglomerační směsi a pohybuje se kolem 25 % a opětovně se spéká. Větší množství vratného aglomerátu snižuje výtěžnost a výkon spékacího zařízení. Vratný aglomerát má při spékání příznivý vliv na prodyšnost spékané směsi, protože má větší zrnitost jako mikrosbalky spékané směsi a také tím, že zahřívá vsázku. Kromě toho obsahuje složky, které již prošly spékáním, a proto spotřeba tepla na spečení vratného aglomerátu je nižší než na spečení surové rudy.

### **Fyzikálně-chemické děje ve spékané vrstvě**

Podle toho jak se k určitému místu ve spékané vsázce blíží pásmo spékání, mění se teplota a složení plynné fáze, probíhají zde různé fyzikálně-chemické děje :

- **Odstraňování hygroskopické vody – sušení**

Probíhá v pásmu hlubokém 5 – 30 mm, velmi intenzivně  $-30 - 85 \text{ gm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Příčinou je velký měrný povrch zrn, podtlak, a nízký parciální tlak vodní páry v prostředí.

- **Odstraňování hydrátové vody**

Probíhá při teplotách 320 až 1000 °C, podle druhu hydrátu. Jedná se v podstatě o disociaci.

- **Disociace uhličitánů**

Probíhá v pásmu intenzivního ohřevu a v pásmu spékání. Plyny odcházejí do spalin, tuhé produkty reagují se vsázkou. Rozkládají se hlavně zásadité přísady,  $\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3, \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , případně  $\text{FeCO}_3$ . Silně endotermické reakce.

- **Redukčně-oxidační reakce**

Celkově je ve vrstvě přebytek vzduchu- probíhají oxidační reakce. Na hranicích zrn koksu uvnitř mikropelet je redukční atmosféra- probíhá redukce. Reakcí se zúčastňují hlavně oxidy železa a reagují s kyslíkem, nebo s CO.

- **Odstraňování škodlivin**

Odstraňuje se hlavně síra – sulfidická až 90 %, síranová asi 40-50 %. Zplodiny (SO<sub>2</sub>) unikají do vzduchu a poškozují životní prostředí. Arzén, zinek, olovo a alkalické sloučeniny se odstraňují problematičtěji.

- **Hoření paliva**

- **Tuhnutí**

- **Chlazení a rekrystalizace**

V této fázi může docházet k pnutí a rozpadu aglomerátu.

**Plynodynamická stránka procesu spékání**

Proudění vzduchu a spalin vrstvou směsi nejvíce ovlivňuje výrobnost zařízení. Prodyšnost zrnité vrstvy je definována jako množství vzduchu (plynné fáze) prosávaného (protlačovaného) přes jednotku plochy, za jednotku času:

$$w = \frac{V}{\tau \cdot A}$$

kde V je množství prosávaného vzduchu, nebo plynu [m<sup>3</sup>]

$\tau$  je doba [s]

A je průřez vrstvy ve směru kolmém na proud [m<sup>2</sup>]

Protože však vzduch proudí jen volnými prostory mezi zrny, skutečná (ekvivalentní) prodyšnost se vztahuje na „živý“ průřez vrstvy a je dána vztahem:

$$w_e = \frac{w}{\varepsilon} \text{ [m.s}^{-1}\text{]}$$

Prodyšnost spékané směsi je velmi těžko kontrolovatelná a řízena protože je granulometricky značně nehomogenní, silně závisí na její vlhkosti, chemickém složení a fyzikálních vlastnostech.

Protože prodyšnost zrnité vrstvy zatím není možno v praxi vždy kontinuálně určovat, nahrazuje se většinou hodnotou tlakové ztráty v zrnité vrstvě (tlakové difference).

Nejčastěji se pro výpočet tlakové difference používá tzv. Ergunova vzorce :

$$\Delta P = \xi \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\Delta h}{d \cdot \Phi} \cdot \frac{\rho_0 \cdot w_0^2}{2} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P}$$

kde  $\Delta P$  je ztráta tlaku plynu v zrnité vrstvě (Pa)

$\xi$  – součinitel aerodynamického odporu (1)

$\varepsilon$  – mezerovitost vrstvy ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\Delta h$  – výška hodnoceného sloupce (m)

$d$  – střední lineární rozměr zrn (m)

$\Phi$  – součinitel tvaru zrn (1)

$\rho_0$  – hustota plynu ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$w_0$  – rychlost proudění plynu ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

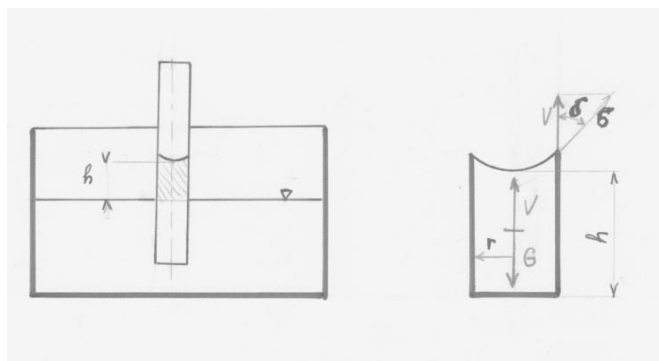
$T$  – skutečná teplota plynu (K)

$T_0$  – standardní teplota plynu (K)

$P$  – skutečný tlak (Pa)

$P_0$  – standardní tlak (Pa)

Z uvedeného vzorce vyplývá, že tlakovou diferencí je možno snižovat (zvyšovat prodyšnost) prakticky hlavně zvětšováním středního průměru zrna vsázky ( $d_s$ ) a zlepšováním součinitele tvaru zrna ( $\phi$ ). Mezerovitost ( $\varepsilon$ ) je daná hodnotami uvedených veličin. Rozhodující význam má tedy funkce sbalovacího bubnu t.j. tvorba mikropelet ve druhém stupni míchání aglomerační směsi. Tvorbu mikropelet ovlivňují hlavně kapilární síly, které jsou hlavní příčinou tvorby kulovitých sbalků. Schéma rovnováhy v kapiláře přináší obr.4.



Obr. 4 Rovnováha sil v kapiláře

Hladina kapaliny se vlivem kapilární elevace ustálí ve výšce – h. Na vystouplý sloupec kapaliny působí gravitační síla – G a kapilární síla –V, která je důsledek působení povrchového napětí –  $\sigma$ .

Rovnováhu sil v kapiláře naplněné vodou možno vyjádřit :

$$\pi * r^2 * h * \rho * g = 2 * \pi * r * \sigma * \cos\varphi$$

z toho možno vyjádřit :

$$h = \frac{2 * \sigma * \cos\varphi}{r * \rho * g}$$

kde:

h – výška kapilární elevace

$\sigma$  - povrchové napětí vody

$\varphi$  - uhel smáčení

r – poloměr kapiláry

$\rho$  - hustota vody

g – gravitační zrychlení

Výška h do které vystoupí voda v kapiláře je mírou kapilárních sil, které jsou hlavní příčinou sbalování jemnozrnných surovin za přítomnosti vody při pohybu na nakloněné rovině. Pro zjednodušení možno při konstantní složení vody, při konstantní teplotě, při konstantní hodnotě povrchového napětí a hustoty vody na určitém místě považovat část uvedeného výrazu  $k_1$  za konstantu:

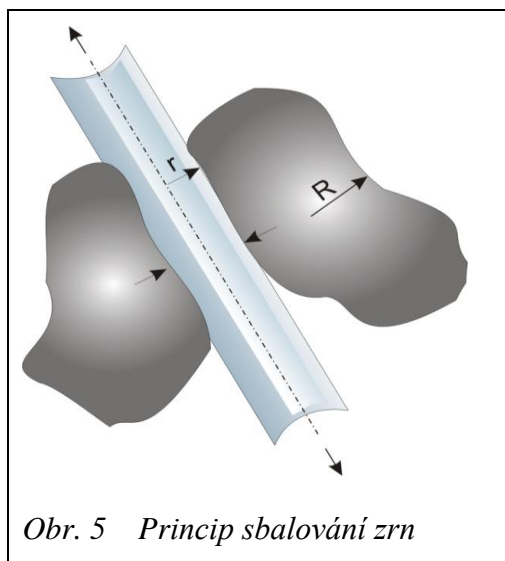
$$k_1 = \frac{2 * \sigma * \cos\varphi}{\rho * g}$$

Velikost kapilární síly je po zjednodušení :

$$h = \frac{k_1}{r}$$

Kapilární síly jsou tedy nepřímo úměrné

poloměru (průměru) kapiláry. Čím menší má kapilára průměr, tím výše v ní vystoupí voda. Princip sbalování zrn je uveden na obr. 5.



Aglomerační směs je tvořena drobnými zrny rud, koncentrátů, zásadité přísady a koksu. Mezery mezi jednotlivými zrny je možno považovat za kapiláry. Podle této úvahy závisí kapilární síly ve sbalované směsi na průměru a množství mezer mezi jednotlivými zrny (kapiláry). Laplace matematicky odvodil, že při malém rozptylu zrnitosti existuje lineární závislost mezi průměrem zrn a velikostí mezer mezi nimi.

Na základě této úvahy je možno odvozený vztah napsat ve formě :

$$h = \frac{k}{R}$$

kde

$k$  – je konstanta (lineárně závislá na  $k_1$ )

$R$  – je poloměr středního zrna vsázky

Z uvedeného vyplývá, že velikost kapilárních sil je nepřímo úměrná hodnotě středního průměru zrna aglomerační vsázky. Z tohoto důvodu se nejjemnější zrna sbalují nejlépe a nejjemnější koncentráty se používají k peletizaci.

Tyto závěry však platí jen za předpokladů uvedených při zavádění konstanty  $k_1$ . Ve skutečnosti existují povrchové aktivní a neaktivní látky, které zvyšují, nebo snižují hodnotu povrchového napětí. Stejně mohou ovlivňovat hodnotu hustoty vody a její smáčivosti.

Typickým příkladem takové látky je např. vápno, které se běžně používá ke zlepšení sbalovatelnosti.

V případě, že vlhkost přesáhne určitou hraniční hodnotu, protilehlé kapiláry se spojí a kapilární síly se vyruší. Vytvořené peletky ztratí soudržnost, rozpadnou se v beztvarem hmotu a prodyšnost prudce klesne.

### **Tepelná stránka procesu spékání**

Tepelné procesy ve spékané vrstvě ovlivňují především kvalitu vyrobeného aglomerátu.

#### *- Zapalování směsi*

Vsázka se zapaluje směsným plynem. Je potřebné určité množství tepla (asi  $45 \text{ MJm}^{-2}$ ), určitý čas (40 až 90 s.) a určitý podtlak (5 kPa-tlak 95kpa).

#### *- Hoření paliva*

Po zapálení se vytvoří fronta hoření o výšce 10-30 mm. Rychlost pohybu fronty hoření je  $0,03 - 0,04 \text{ cm.s}^{-1}$ . Ve vrstvě je přebytek vzduchu a uhlík koksu hoří asi z 80 % na  $\text{CO}_2$  a 20 % na CO. Spékanou vrstvou probíhají dvě tepelné vlny. Jedna od hoření paliva, druhá od výměny tepla. Tyto tepelné vlny by měly být ve fázi – stejná rychlost pohybu maximální teploty. Protože rychlost výměny tepla neumíme regulovat, regulujeme rychlost hoření koksu. Protože rychlost hoření závisí na reakčním povrchu, regulujeme tento změnou zrnitosti koksu. Každé hodnotě hořlavosti paliva odpovídá určitá velikost zrna. Pro koks je optimální zrnitost 1 až 3 mm.

#### *- Přestup tepla*

V horním pásmu přestupu tepla předehřívá horký aglomerát procházející vzduch, zatímco ve spodním pásmu horké spaliny předehřívají vsázku. Na začátku procesu není vzduch ani vsázka předehřátá a na konci procesu nad roštem je předehřev maximální. Ve spodní části vrstvy je proto podstatně více tepla než v horní. Projeví se to v mineralogickém složení a vlastnostech vyrobeného aglomerátu. Ve spodní části vrstvy je intenzita výměny tepla podstatně větší (až 7krát), protože je tu větší tepelná vodivost, měrný povrch zrn, vlhkost i tepelná kapacita plynu (více trojatomových molekul)

### **Peletizace železných rud**

Peletizace je úprava kusovosti jemnozrných materiálů sbalováním do tvaru kuliček. Přitom se zásadně mění i vlastnosti sbalovaných materiálů. Vsázka pro peletizaci neobsahuje

palivo ani při vysokoteplotním zpevňování. Jako paliva se obvykle používá zemního plynu. Výroba pelet má 2 fáze.:

- Výroba surových pelet (sbalků)
- Zpevňování sbalků, které může být vysokoteplotní (vypalování) nebo nízkoteplotní (chemicko-katalytické), pomocí pojiv.

Surové sbalky se vyrábějí v paletizačních bubnech nebo v peletizačních mísách. Peletizačné bubny mají větší výrobnost, ale vyžadují třídění produktů. Rozhodující vazební silou při peletizaci jsou kapilární síly a vazné síly pojiva. Peletizační závody obvykle bez problémů recyklují vlastní prachové odpady. Jako technologie pracující s velmi jemnozrnnými materiály a využívající spalování zemního plynu jako zdroje energie však patří mezi významné znečišťovatele ovzduší. Peletizace, jako kompletní technologie se v současnosti v České republice průmyslově nepoužívá (dovážejí se pelety ze zahraničí).

### **Požadavky na jakost rudných surovin**

Mezi nejdůležitější vlastnosti rudných surovin patří :

- 1) Chemické vlastnosti, mezi které patří hlavně obsah železa, bazicita, a obsah škodlivin (S,P,Cd,Zn,Pb,As,Na<sub>2</sub>O,K<sub>2</sub>O atd.).
- 2) Fyzikální vlastnosti – vlhkost, kusovost, granulometrická homogenita, hustota, sypané vlastnosti, pórovitost a magnetické vlastnosti.
- 3) Technologické vlastnosti :

#### ➤ ***Pevnostní charakteristiky***

Pevnost rudných surovin se zjišťuje bubnovou zkouškou a pevnost je daná procentuálním podílem kusů rudné suroviny, které mají po zkoušce rozměr větší než 6,3 mm (P<sub>ISO 6,3</sub>).

Určuje se i parametr otěr, který je dán procentuálním podílem kusů rudné suroviny, které mají po zkoušce rozměr menší 0,5 mm (O<sub>ISO 0,5</sub>). U pelet se zkouší pevnost v tlaku na peletu.

#### ➤ ***Redukovatelnost***

nazýváme souhrn vlastností suroviny, které určují rychlost přeměny oxidů železa na kov působením redukovadla. Měřítkem redukovatelnosti je úbytek hmotnosti rudného vzorku za jednotku času, způsobený přechodem kyslíku do plynu.

#### ➤ ***Termoplastické vlastnosti (měknutí rud)***

Termoplastické vlastnosti jsou dány teplotou počátku měknutí a teplotou konce měknutí. Rozdíl těchto teplot se označuje jako interval měknutí. Hodnoty uvedených teplot se zjišťuje z deformace rudného vzorku pod zatížením při rostoucí teplotě. Teplota počátku měknutí má být co nejvyšší, hodnota intervalu měknutí má být co nejmenší.

V současnosti se v České republice používá do rudné části vysokopecní vsázka asi 70 % aglomerátu a 30% pelet. Aglomerát je zásaditý, má dobrou pevnost při redukcí ale má nevýhodný tvar zrn a má menší obsah železa. Pelety mají ideální tvar zrna, více železa, ale se rozpadají při redukcí a jsou kyselé (musí se přidávat vápenec).

### *Struskotvorné přísady*

Prvky a sloučeniny které se neredukují přecházejí do strusky.

Za struskotvorné přísady považujeme bazické přísady ( vápenec a dolomit ), které vytvářejí během přechodu do tekuté fáze strusku, za účelem trvale vázat kyselé hlušinové složky rud a další nežádoucí příměsi.

Struskotvorné přísady zabezpečují, aby vznikla vysokopecní struska o optimálním chemickém složení a s optimálními technologickými vlastnostmi. Nejpoužívanějšími struskovými přísady jsou vápenec, dolomitický vápenec a dolomit.

## **Paliva pro vysokou pec**

Převažujícím palivem při výrobě surového železa je vysokopecní koks. Koks ve vysoké peci plní úlohu nejen paliva, ale i funkci redukovadla, nauhličovadla a funkci nosné kostry. Část vysokopecního koksu je možno nahradit palivy v tekutém, nebo plynném stavu dmýchané výfučnami do nístěje vysoké pece (olej , zemní plyn, dehet apod.).Míra náhrady koksu injektovanými palivy závisí na ekonomické výhodnosti a na technologických faktorech. Vysokopecní koks by měl mít vysokou výhřevnost, dostatečnou pevnost (MICUM, CSR), přiměřenou hořlavost, reaktivitu (CRI), zápalnou teplotu a optimální kusovost.

Z chemického hlediska je důležitý obsah uhlíku, nízké obsahy popela a škodlivých příměsí (S, P, As). Z fyzikálního hlediska především hustota, pórovitost, měrná tepelná kapacita a sypné vlastnosti.

Koks vzniká **pyrolýzou černého uhlí** při vysoké teplotě - nad 1000 °C - **bez přístupu vzduchu**. Pro výrobu koksu se používá **černé uhlí**, pokud možno s nízkým obsahem síry a vhodnými vlastnostmi pro koksování. Při koksování uhlí vzniká také surový dehet, čpavek, surový benzol, koksárenský plyn a sulfan.

**Proces koksování**

- manipulace s uhlím
- příprava vsázky
- vysokoteplotní karbonizace (vsazování uhlí, koksování, vytlačování koksu, chlazení koksu)
- manipulace s koksem, jeho třídění
- chlazení a čištění surového koksárenského plynu a získávání vedlejších chemických produktů

Samotné koksování probíhá v koksárenských bateriích, které obsahují desítky úzkých komor. Do nich se koks buď volně sype, nebo je zavážen v pěchované formě. Komory jsou odděleny vyhřívanými stěnami, jako palivo se nejčastěji používá vyčištěný koksárenský plyn. Podle velikosti komor a teploty koksování probíhá zahřívání nejčastěji 16, nebo 32 hodin.

Při karbonizaci probíhají složité fyzikálně-chemické a chemické reakce (uvolňování nízkomolekulárních plynů a dehtu, štěpení složitějších chemických vazeb, zplastičtění hmoty, zhuštění tuhé fáze aj.), při nichž se uvolňují paroplynové produkty a vzniká koks.

Po dokončení karbonizace se žhavý koks z komor vytlačuje a hasí. Hašení probíhá nejčastěji vodou (která se díky tomu v množství 1 - 15 % dostává do koksu), v případě suchého chlazení koksu se využívají inertní plyny - N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>. Ochlazený koks pak putuje přes odprašovací stanici na hrubé a jemné třídění. Tam se odtrídováním na roštnicích a sítích získávají jednotlivé zrnitostní frakce koksu, které mají specifické použití.

Během karbonizace jsou z komor odváděny horké plyny, které se ochlazením nechávají kondenzovat. Sráží se z nich čpavková voda a dehet, které jsou základem navazujícího chemického zpracování .

Velikost a rozměrová distribuce (podíl jednotlivých velikostí). Typická průměrná velikost metalurgického koksu se pohybuje v rozsahu 45 do 55 mm. Rozměrová distribuce by měla být tak úzká, aby zabezpečovala vhodnou propustnost koksu a tím proudění plynu ve vysoké peci. Velký podíl koksu s velikostí nad 80 mm je indikátorem nesprávné regulace koksárenského procesu.

Odolnost vůči fyzickému poškození v důsledku transportu a jiných mechanických napětí je charakterizována výsledky zkoušky nazývané I10, M10 a tvrdosti.

**Koksovací vlastnosti uhlí**

- ovlivňují koksovací proces

**1. Spékavost uhlí** – schopnost uhlí tvořit po koksování pevný zbytek**2. Plasticita uhlí****3. Puchnutí uhlí****4. Rozpínavost uhlí****5. Smršťování uhlí**

Jednotlivé vlastnosti jsou uvedeny v tab.1.

<b>Fyzikální vlastnosti</b>	<b>Rozmezí</b>
Střední zrno (mm)	47 – 70
M <sub>40</sub> (+60) Micum test (hm.%)	> 80 to > 88
M <sub>10</sub> (+60) Micum test (hm.%)	< 5 to < 8
I <sub>40</sub> IRSID test (hm.%)	53 – 55
I <sub>20</sub> IRSID test (hm.%)	> 75,5
CSR (hm.%)	> 60
CRI (hm.%)	20 – 30
<b>Chemické vlastnosti</b>	<b>Rozmezí</b>
Vlhkost W <sub>r</sub> <sup>t</sup> (hm.%)	1 – 6
Prchavá hořlavina V <sup>d</sup> (hm.%)	< 1,0
Popel A <sup>d</sup> (hm.%)	8 – 12
Síra S <sup>d</sup> (hm.%)	0,5 – 0,9
Fosfor P <sup>d</sup> (hm.%)	0,02 – 0,06
Alkalie (hm.%)	< 0,3

**Nejdůležitějšími funkcemi koksu jsou:**

- Koks se spotřebovává hořením před výfučnami, čímž produkuje teplo na tavení vsázky.
- Koks zabezpečuje takovou strukturu vsázky, přes kterou může prostupovat plyn směrem nahoru a rozděluje ho mezi železonosou vsázkou. Koks si udržuje dobrou propustnost a pevnost do vysokých teplot (nad 2000°C), což má dost podstatný význam hlavně v oblasti nístěje a v zóně měknutí a tavení. V oblasti pod zónou tavení zůstává koks jedinou tuhou složkou vsázky. Celá tíha vsázky je nesená strukturou, kterou vytváří tuhý koks. Toto koksové lůžko musí být dostatečně propustné, tak aby se koks a struska mohli shromažďovat v nístěji a vytékat odpichovým otvorem.

- Koks je i zdrojem uhlíku, který je potřebný na nauhličení surového železa.
- Nerovnoměrnost kvality koksu způsobuje rozdíly v distribuci vsázky a může nepříznivě ovlivnit proudění plynu uvnitř pece.
- Významnou vlastností koksu, užitého ve vysoké peci je obsah popela v koksu. Vysoký popel snižuje obsah uhlíku a vyžaduje použití většího množství vápence jako tavidla a tedy i použití i více energie pro tvorbu strusky. Důsledkem je nižší efektivnost metalurgického procesu. Bylo zjištěno, že zvýšení popela o 1 % způsobuje nárůst spotřeby koksu o 1,5 % a snížení efektivnosti procesu o 3 – 5 %.

### **Požadavky na jednotlivé složky vysokopecní vsázky**

#### **Požadavky se týkají:**

- Chemického složení vsázky. Dobré složení surového železa a vysokopecní strusky závisí na chemickém složení materiálů.
- Plynopropustnost. Dobrá odolnost materiálů proti degradaci a minimální objemové změny při ohřevu.
- Vlastnosti ovlivňující měknutí taveného materiálu.

Redukční schopnost vsázky je řízena dobrým kontaktem mezi plynem a částicemi vsázky a dále i dobrou difúzní schopností prostupu plynu do vsázky. Zda se dosáhne dobrá redukce je ovlivněno strukturou vsrstev vsázky, plynopropustností vrstev a prouděním plynu v peci.

Redukční schopnost bude mít menší význam, jestliže proudění plynu uvnitř pece zabezpečí dostatečná kontakt pro potřebné reakce.

### **Požadavky na rudnou vsázku pro VP**

- ❖ Vhodné rozměrové vlastnosti
- ❖ Optimální kusovost
- ❖ Dobrá redukovatelnost
- ❖ Vysoký obsah Fe
- ❖ Nízký obsah hlušin a nežádoucích složek
- ❖ Mechanická pevnost



## Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- Vysokopecní závod, surové železo, struska;
- vysoká pec, její hlavní části;
- složky vysokopecní vsázky a jejich úloha v procesu výroby surového železa;
- princip výpočtu vysokopecní vsázky;
- přehled chemických a fyzikálních dějů v jednotlivých částech vysoké pece;



## Otázky:

- Jaké hlavní části má vysoká pec.?
- Které tři složky vždy obsahuje vysokopecní vsázka?
- Vysvětlete pojem aglomerace a peletizace.
- Které jsou nejdůležitější vlastnosti rudných surovin a koksu?
- Co znamená pojem – volné zásady?
- Na základě jakých informací se stanoví podíl koksu ve vysokopecní vsázce?
- Jaké jsou výhody aglomerátu ve srovnání s peletami?



## Úloha k řešení:

Vypočítejte potřebu vápence na 100kg pelet o složení :CaO<sub>p</sub> : 3 %, MgO<sub>p</sub>: 0,6 %, SiO<sub>2p</sub> : 6%, Al<sub>2</sub>O<sub>3p</sub> : 0,2% při složení vápence CaO<sub>v</sub> : 56 %, MgO<sub>v</sub> : 0,6 %, SiO<sub>2v</sub> : 0,8%, Al<sub>2</sub>O<sub>3v</sub> : 0,2% , CO<sub>2</sub> : 43 %. Požadovaná bazicita strusky je B<sub>2</sub> = 1,11.



## Doporučená a použitá literatura:

1. Brož, L. Teoretické základy výroby železa, SNTL/ALFA, Praha, 1975, 404 s.
2. Geerdes, M., Toxopeus H., van der Vliet, C.: Výroba železa v moderních vysokých pecích, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 2004, 118 s.
3. Babich, A. a kol. : IRONMAKING, Aachen, 2008, 402 s., ISBN 3-86130-997-1

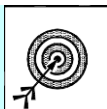
### 3 Reakce a pochody v oxidační oblasti

#### Členění kapitoly:

- Poloha, účel a popis oxidačních prostor ve vysoké peci;
- Složení a vlastnosti vysokopecního větru;
- Fyzikálně-chemické děje a procesy probíhající před výfučnami ;
- Výpočet teoretické teploty hoření v oxidačním prostoru;
- Využití oxidačních prostor k řízení teploty a složení redukčních plynů;



**Čas potřebný ke studiu: 60 minut**



#### Cíl: Po prostudování této kapitoly

- pochopíte základní funkce oxidačních oblastí ve vysoké peci;
- ozřejmíte si význam složení a vlastností vysokopecního větru na chemické a tepelné procesy ve vysoké peci;
- budete mít přehled o fyzikálních, chemických a tepelných dějích probíhajících před výfučnami;
- pochopíte princip využití tepelné bilance oxidační oblasti pro výpočet adiabatické teploty hoření;
- Budete znát složení, množství a vlastnosti plynů opouštějících oxidační prostory.



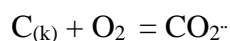
#### Výklad

Oxidační zóny ve vysoké peci existují jen v oblastech před výfučnami (koks a injektovaná náhradní paliva) se spalují v proudu větru. Počet výfučen se pohybuje 12 - 42 v závislosti na rozměrech pece. Tyto zóny jsou vitální oblasti vysoké pece, neboť dodávají procesu teplo a redukční plyn.

Oxidační oblasti vznikají působením kinetické energie větru a pohybem částic koksu v určitém cirkulačním prostoru specifického tvaru, podobného deformované elipse.

V horní části nístěje, asi půl metru pod hranou sedla jsou po obvodu nístěje rozmístěny otvory, kterými se pomocí speciálních zařízení (výfučen) vhání do vysoké pece ohřátý vzduch – vysokopecní vítr.

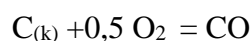
Koks, který společně s ostatními surovinami klesá od sazební do nístěje, se dostává do oxidačního prostoru před jednotlivými výfučnými, kde dochází k intenzivnímu hoření uhlíku koksu v proudu dmýchaného větru.



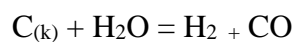
Protože je v nístěji přebytek uhlíku, je oxid uhličitý redukován na oxid uhelnatý a tento produkt Boudouardovy reakce ve vysoké peci má zásadní význam pro redukční oblasti vysoké pece. Oxidační prostory opouští tedy vždy CO jako produkt spalování koksu.



V místech s nedostatkem kyslíku hoří uhlík koksu nedokonale na CO.

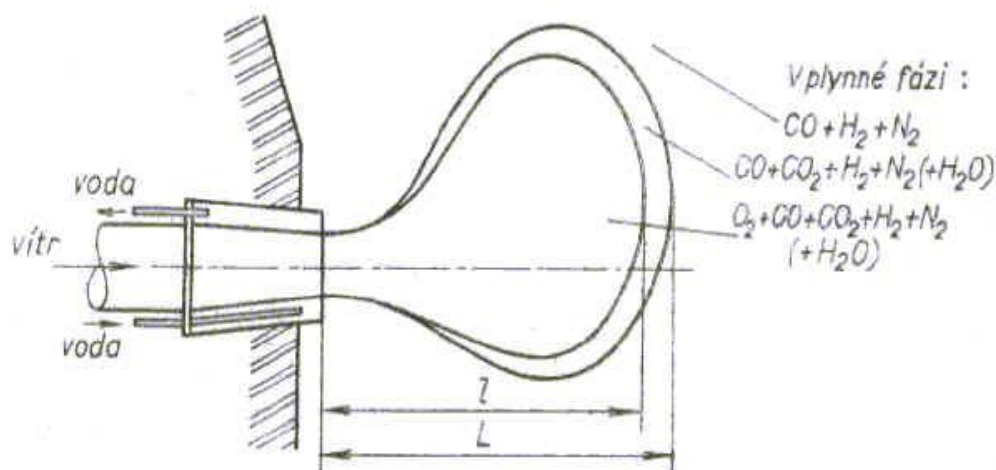


Dmýchaný vítr obsahuje přirozenou vlhkost a často se i záměrně vlhčí. Při reakci uhlíku koksu s vodní párou vzniká vedle oxidu uhelnatého také vodík, který se stává další složkou redukčního plynu.



K výraznému obohacování redukčního plynu vodíkem však dochází při injektování uhlovodíkových paliv do nístěje tryskami, umístěnými ve výfučnách. Tím se nahrazuje část koksu a zvyšuje se redukční schopnost plynu, ale nemůže ho nahradit ve funkci „nosné kostry“, proto další výrazné zvyšování množství injektovaného paliva není reálné.

Jak Boudouardova reakce, tak reakce vodíku s uhlíkem koksu jsou reakce velmi endotermické a snižují teplotu v dané oblasti. Náklady na koks činí přibližně jednu třetinu celkových nákladů na výrobu surového železa. Z fyzikálního hlediska je hoření koksu v oxidačních prostorech (viz. obr.6) možno považovat za zplyňování pevného koksu, což uvolňuje prostor ve spodní části vysoké pece pro sestup další vsázky. Nístějový plyn opouštějící oxidační prostory obsahuje kromě CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, ještě SO<sub>2</sub> z oxidace síry koksu hořícího před výfučnými. Tato složka plynu se však rozpouští v prokapávaném surovém železu a vrací se do nístěje kde dochází k odsířování.



Obr. 6 Oxidační prostor před výfučnou

$l$  - délka kyslíkového prostoru

$L$  - délka oxidačního prostoru

Jak již bylo uvedeno, oxidační prostor je tvarován do tvaru elipsy. Hloubka oxidačního prostoru se zvětšuje s množstvím a rychlostí větru. Zvyšováním rychlosti proudění ve výfučnách se zvyšuje energie dmýchaného větru a poloha oxidačních oblastí se protahuje směrem ke středu pece. Při zvětšení světlého průměru výfučny se snižuje hloubka oxidačního prostoru, která se obvykle pohybuje v rozmezí 0,6 – 1,6 m ve směru větru. Široký rozsah oxidační oblasti může být vysvětlen čtyřmi příčinami :

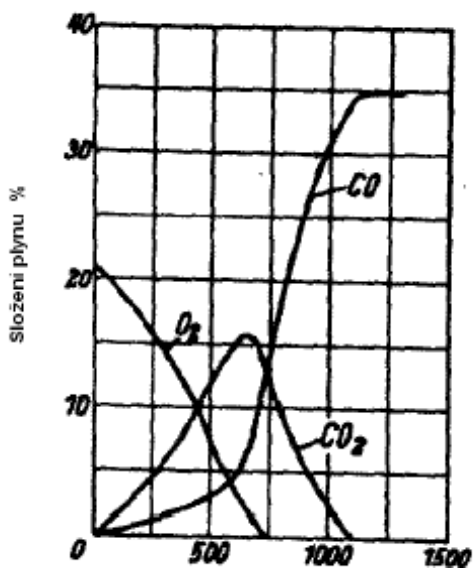
1. Přestože prováděná měření i propočty rozsahu oxidačního prostoru, jsou velmi komplexní , výsledky získané s různými nástroji měření a kalkulace jsou značně rozdílné
2. Faktory ovládání dimenzí oxidačního prostoru závisí na velikosti výfučen a operačních parametrech pece. Obecně ovlivňují rozměry oxidačních oblastí kinetická energie nebo impuls kombinovaného větru a vlastnosti koksu v nístěji. Kombinovaný vítr tvoří horký vzduch obohacený kyslíkem s přidáváním páry, náhradních paliv/redukovadel, nehořlavých materiálů a odpadů.
3. Jsou různé definice pro vymezení oxidačního prostoru. Např. hloubka oxidačního prostoru je definována jako vzdálenost od čela výfučny do bodu, kde obsah  $\text{CO}_2$  je 1 %, nebo jako maximální vzdálenost od čela výfučny do “stěny” kusového koksu.
4. Hloubka i výška oxidační oblasti podléhají periodickým změnám v důsledku přirozených fluktuací a možných zhroucení stěn (klenby).

Koks nesestupuje vertikálně ve všech partiích sedla, ale sestupuje analogicky s pohybem tavenin a trychtýře nad výfučnými. Podle tohoto konceptu, poprvé vyjádřeného Van Vlotenem je zbytek koksu umístěn v relativně stabilní centrální oblasti pece.

Jak je všeobecně známo, procesy v oxidačních oblastech jsou charakteristické přirozenou fluktuací. Periodické změny velikosti oxidačních oblastí (hloubka a výška) a dílčích zborcení oxidačních oblastí byly pozorovány i během experimentálních studií s využitím studeného modelu i poloprovozního zařízení, stejně jako při provádění matematického modelování.

### Složení plynu a jeho teplota v oxidační oblasti

Kolísání složení plynu podél osy výfučen je znázorněno na obr. 7 pro případ malé kinetické energie dmýchaného větru. V subzóně A dochází k vymizení kyslíku a dosažení maxima v obsahu  $\text{CO}_2$ . V subzóně B proto  $\text{CO}_2$  postupně mizí se současným zvyšováním obsahu  $\text{CO}$ . Formování cirkulační zóny suspenzovaných kousků koksu a kinetická energie dmýchaného větru jsou odpovědné za difference ve složení plynu. V případě formování cirkulační zóny většina hoření probíhá v bezprostřední blízkosti čela (nosu) výfučny



Obr. 7 Kolísání složení plynu podél osy výfučen

Z hlediska nejvyšší tepelné účinnosti by měla být teplota větru udržována na maximální úrovni za současně pravidelného poklesu vsázky. Obohacení kyslíku ve větru o 1% zvyšuje teplotu hoření o 45 – 50°C. Vlhkost ve větru snižuje teplotu hoření o 35 – 45 °C na 1 %  $\text{H}_2\text{O}$  v souvislosti s endotermickou reakcí.

Proto je přidávání vlhkosti žádoucí k udržování normální teploty hoření v případech, kdy je vítr obohacován kyslíkem. Zároveň přidávání kyslíku a vlhkosti snižuje obsah dusíku ve větru a v sedlovém plynu.

### **Teoretická teplota hoření**

Největší teplota plynu v oxidačním prostoru, která dosahuje 1800 – 2200 °C se nachází v místech kde je nejvyšší koncentrace CO<sub>2</sub> je zapříčiněna teplotou větru a jeho složením. Naopak nejnižší teplota plynu je v místech kde mizí CO<sub>2</sub>, je to zpravidla na hranici oxidačního prostoru, a je zapříčiněna endotermickou Boudouardovou reakcí.

Teoretická teplota na hranici oxidačního prostoru se dá vyjádřit jako:

$$t_{teor.} = \frac{Q_{CK} + Q_{EK} + Q_{EV} + Q_{EH_2O} + Q_{NP} + Q_{ENP} - Q_{DNP} - Q_{DH_2O}}{V_{N_2} * cp_{N_2} + V_{CO} * cp_{CO} + V_{H_2} * cp_{H_2}} \quad [^{\circ}C]$$

Z uvedeného vzorce vyčteme, že teplota v oxidačním prostoru vzrůstá s výhřevností paliva, se stupněm predehřátí koksu, dmýchaného větru a náhradních paliv. Naopak se zvýšenou hodnotou vlhkosti větru, disociačního tepla náhradních paliv a nárůstem plyných zplodin teoretická teplota klesá.

Během průchodu koksu vysokou pecí se on ohřívá na teplotu blízkou 1500 °C, při středním měrném teple koksu asi 1,67 kJ. kg<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup> je hodnota Q<sub>CK</sub> 2345 až 2512 kJ.kg<sup>-1</sup>. Disociační teplo vodní páry je 10802 kJ. m<sup>-3</sup>. Z náhradních paliv má největší disociační teplo zemní plyn, kolem 3182 kJ. m<sup>-3</sup>, kdežto těžké oleje spotřebují ke své disociaci 1465 až 1591 kJ. kg<sup>-1</sup>. Tato spotřeba vzrůstá se vzrůstajícím poměrem  $\frac{H}{C}$  v palivu.



### **Shrnutí pojmů:**

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- vysokopecní vítr, kombinovaný vítr, náhradní paliva;
- hoření uhlíku paliva před výfučnými VP;
- Boudouardova reakce;
- výpočet teoretické teplota hoření před výfučnými(TTH);
- množství a složení plynů opouštějících oxidační prostory



## Otázky:

- Jaké je složení vysokopecního větru?
- Jaká je teplota vysokopecního větru v současnosti?
- Jakou rychlostí se do pece fouká vysokopecní vítr?
- S čím reaguje kyslík v oxidačních oblastech?
- Co se v oxidační oblasti děje s vodní párou?
- Proč za hranicí oxidačních oblastí nemůže existovat  $H_2O$  a  $CO_2$ ?
- Proč uhlovodíkové náhradní paliva snižují TTH?
- Proč obohacování větru kyslíkem zvyšuje TTH?
- Jak ovlivňuje TTH vlhčení vysokopecního větru?



## Úloha k řešení:

Vypočítejte měrné množství vysokopecního větru při měrné spotřebě koksu 500 kg na tunu surového železa bez přídavků náhradních paliv a kyslíku. Koks obsahuje 90 % uhlíku. Vlhkost vzduchu je 1 %.



## Doporučená a použitá literatura:

1. Brož, L. Teoretické základy výroby železa, SNTL/ALFA, Praha, 1975, 404 s.
3. Babich, A. a kol. : IRONMAKING, Aachen, 2008, 402 s., ISBN 3-86130-997-1

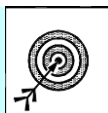
## 4 Protiproud vsázky a plynu ve vysoké peci

### Členění kapitoly:

- Základní podmínka chodu vysoké pece;
- Vertikální síly působící na kusy vsázky ve vysoké peci;
- Ztráta tlaku plynu v zrnité vrstvě;
- Vliv složení a vlastností vsázkových surovin na ztrátu tlaku plynu;
- Možnosti řízení plynových proudů ve VP



**Čas potřebný ke studiu: 60 minut**



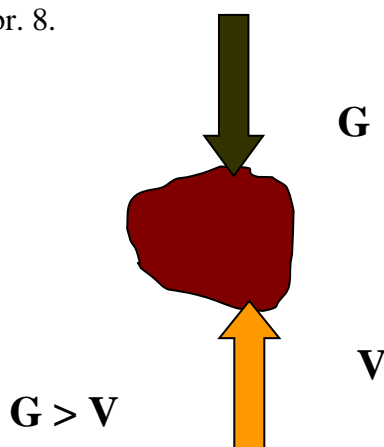
### Cíl: Po prostudování této kapitoly

- pochopíte nutnost plynulého poklesu vsázky a proudění pecních plynů;
- seznámíte se silami působícími na jednotlivé kusy vsázky;
- seznámíte se základními charakteristikami proudění plynu vrstvou;
- pochopíte vlivy vlastností a složení vsázky a plynu na tlakovou ztrátu;
- pochopíte metody řízení plynových proudů ve vysoké peci;



### Výklad

Práce vysoké pece je podmíněna neustálým poklesem vysokopecní vsázky a neustálým prouděním redukčních plynů v protisměru. To znamená, že síly působící na částice vsázky směrem dolů musí být větší než síly působící proti poklesu vsázky – kinetická energie plynu, třecí síly a nadnášivá síla koksu ponořeného do surového železa a strusky. Podmínka chodu vysoké pece je znázorněna na obr. 8.



Obr. 8 Podmínka chodu vysoké pece

$$G = \rho_m \cdot g \cdot h$$

$$V = 0,5 \cdot \rho_g \cdot w_g^2 + T + A$$

$\rho_m$  - hustota zrn vsázky

$w_g$  - rychlost plynu

$\rho_g$  - hustota plynu

$T$  - třecí síly

$g$  - gravitační zrychlení

$A$  - vztlaková síla od koksu ponořeného do strusky

$h$  - vzdálenost od hladiny zásypu

$a$  - surového železa

Rozhodující úlohu má kinetická energie plynu, tj. rychlost proudících redukčních plynů. Schopnost zrnité vsázky propouštět plynnou fází se hodnotí obvykle její prodyšností. Protože prodyšnost vsázky ve vysoké peci není možno kontinuálně, s dostatečnou přesností sledovat, nahrazuje se tento parametr obvykle hodnotou ztráty tlaku plynu v určité výšce.

Ztráta tlaku plynu v zrnité vrstvě se obvykle počítá pomocí tzv. Ergunova vzorce :

$$\Delta P = \xi \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\Delta h}{d \cdot \Phi} \cdot \frac{\rho_0 \cdot \omega_0^2}{2} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P}$$

kde  $\Delta P$  je ztráta tlaku plynu v zrnité vrstvě (Pa)

$\xi$  - součinitel aerodynamického odporu (1)

$\varepsilon$  - mezerovitost vrstvy ( $m^3 \cdot m^3$ )

$\Delta h$  - výška hodnoceného sloupce (m)

$d$  - střední lineární rozměr zrn (m)

$\Phi$  - součinitel tvaru zrn (1)

$\rho_0$  - hustota plynu ( $kg \cdot m^{-3}$ )

$\omega_0^2$  - rychlost proudění plynu ( $m \cdot s^{-1}$ )

$T$  - skutečná teplota plynu (K)

$T_0$  - standardní teplota plynu (K)

$P$  - skutečný tlak (Pa)

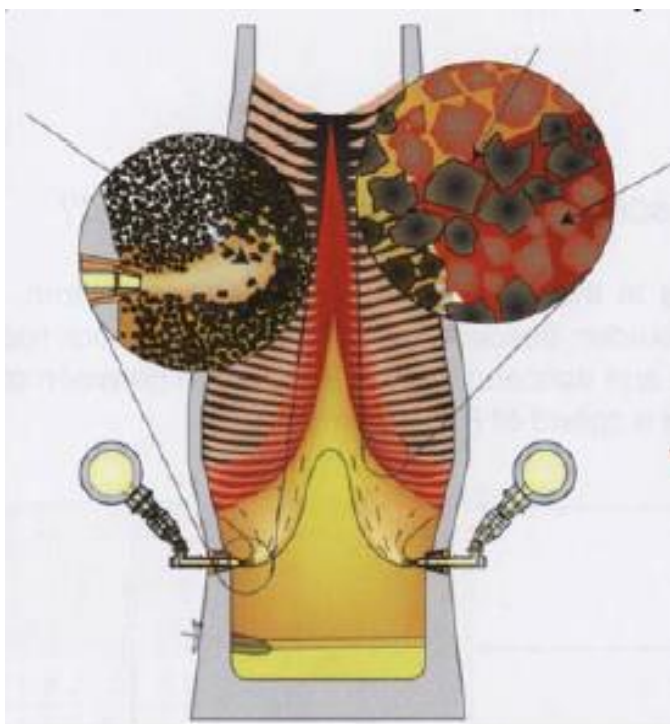
$P_0$  - standardní tlak (Pa)

Abychom dospěli k výpočtu ztráty tlaku v zrnité vrstvě, potřebujeme znát hodnoty výše uvedených veličin, případně je dopočítat z dostupných hodnot.

Aby ve vysoké peci probíhal pokles vsázky, musí být v peci vytvořena dutina:

- koks je zplyněn před výfučnami vysoké pece a vytváří dutinu v oblasti výfučen
- horký plyn stoupá nahoru pecí a taví vsázku a tím se objem vsázky v oblasti tavení zmenšuje
- prokápávající železo spotřebovává uhlík jak pro nauhličení železa, tak i pro reakci přímé redukce a tím je koks pod oblasti tavení spotřebován.

Tvorba dutin je znázorněna na obr.9.



*Obr.9 Vytváření dutin ve vysoké peci*

Protože v různých vzdálenostech od osy vysoké pece je různé granulometrické složení vsázky (podíl koksu a rudy) je tam různá mezerovitost tím různá rychlost proudění pecních redukčních plynů. Důsledkem je i různá rychlost klesání pevné vsázky v různé vzdálenosti v radiálním směru. Vsázka tedy klesá ve vysoké peci v radiálním směru nerovnoměrně. Z technologického hlediska tato nerovnoměrnost má být účelová má být řízena.

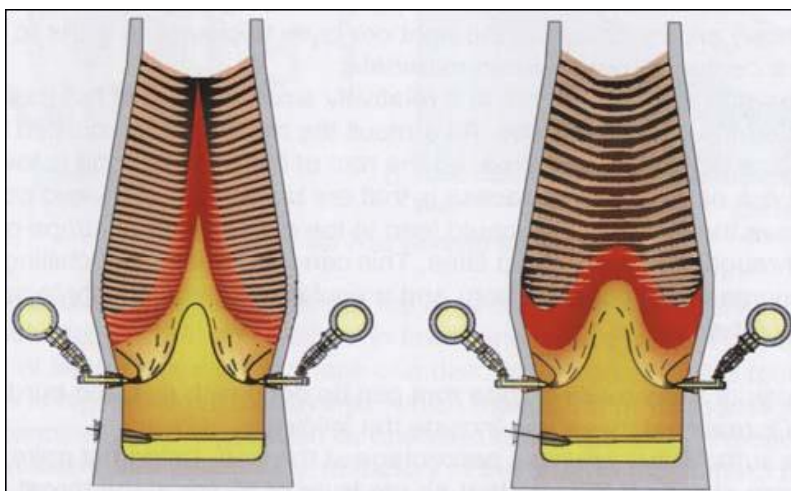
Podle této nerovnoměrnosti rozeznáváme tři typy „chodu“ vysoké pece:

- 1) Vnitřní (centrální) chod vysoké pece je takový chod, při kterém plyn proudí a vsázka klesá hlavně v ose pece. U stěn pece je pokles vsázky pomalý.
- 2) Vnější (periferní) chod vysoké pece je takový chod pece, při kterém plyn proudí a vsázka klesá hlavně u stěn pece a jen málo v centrální oblasti pece.
- 3) Pravidelný chod vysoké pece je kompromisem mezi vedenými chody pece, rozdělení plynových proudů je účelově rozděleno v radiálním průřezu pece.

Rozložení plynových proudů nevysoké peci předpokládá znalost jejich rozložení. Na sazebně vysoké pece (nad vsázkou) se měří teplota a složení plynu v ose pece a v jednotlivých oktantech po obvodě (u stěny pece).

Nístějový plyn opouštějící oxidační prostory má vysokou teplotu (až 2000°C) a obsahuje uhlík ve formě CO (žádný CO<sub>2</sub>). V místech kde plyn proudí rychle se nestihne ochladit a CO se nestihne redukcí změnit na CO<sub>2</sub>. U periferního chodu bude tedy na sazebně u stěny vysoká teplota plynu a nízký obsah CO<sub>2</sub>. U centrálního chodu naopak, bude vysoká teplota a nízký obsah CO<sub>2</sub> v osové části peci.

Plynové proudy řídíme většinou shora (sypáním) Do míst, kde chceme proudění plynu podpořit sypeme prodyšnou vsázku (koks). Do míst kde chceme proudění potlačit sypeme drobnější neprodyšnou vsázku (rudnou část). K řídicím parametrům patří i velikost vsázky, pořadí jednotlivých složek vsázky apod. Podstatně lepší podmínky pro řízení plynových proudů ve vysoké peci poskytuje bezzvonová sazebna než sazebna zvonová. Plynové proudy se dají řídit i zdola pomocí parametrů vysokopecního větru. Různý chod vysoké pece přináší obr.10.



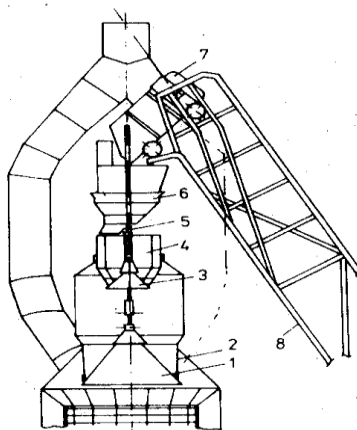
Obr.10 Centrální (středový) a periferní (obvodový) chod vysoké pece

*Zavážení vysoké pece:*

- Zavážením (sypaním) se rozumí vytváření struktury sloupce vsázky v prostoru vysoké pece.
- Struktura materiálů ovlivňuje většinu procesů vysokopecního pochodu: plynodynamickou prodyšnost, kontakt pevné vsázky a plynu, výměnu tepla a průběh redukce, polohu a tvar kohezivního pásma, charakteristiky „mrtvého muže“ a tím měrnou spotřebou koksu, jakost produkce a opotřebení pecního zařízení, i souhrnnou ekonomickou efektivnost výroby surového železa.
- Suroviny se do vysoké pece dopravují z denních zásobníků (zásoba na 1 den). Před nasypáním do skipové nádoby se jednotlivé suroviny třídí. Odstraňuje se drobná frakce, podle
- požadavků na jejich zrnitost. Důležité je to hlavně u rudné části vsázky, kde se odstraňují zrna pod 6,3 mm (5 mm).

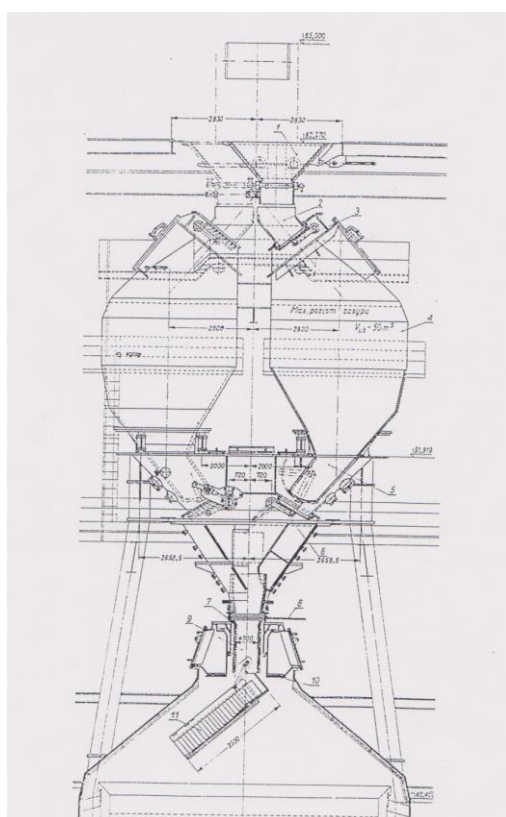
*Zvonová sazebna*

Vlastní rozložení vsázky po průřezu sazebny se provádí sazebním zařízením. Klasická zvonová sazebna je již v současnosti technicky překonaná, protože úhel zvonu se nedá měnit a rozdělování materiálu po průřezu sazebny se provádělo hlavně řízením velikosti a pořadí jednotlivých vsázek. Schéma sazebny viz. obr.11.

*Obr. 11 : Schéma sazebny*

*Následně bezzvonová sazebna*

- Zvyšování užitečného objemu vysoké pece (jejich rozměrů) a používání vysokého tlaku způsobilo, že zvonové sazebny nebyly schopny zajistit účelné rozložení jednotlivých komponent vsázky po povrchu vsázky ani utěsnit vnitřní prostor vysoké pece od atmosféry.
- Z těchto důvodů byla vyvinuta bezzvonová sazebna. Původní návrh byl vypracován v Československu (patent ing. Babinec 1956). Princip je ve dvou materiálových komorách, které se střídavě propojují s pecním prostorem, nebo plnicím zařízením (přesuvná násypka). Schéma viz. obr.12.



Obr. 12 Sazebna vysoké pece

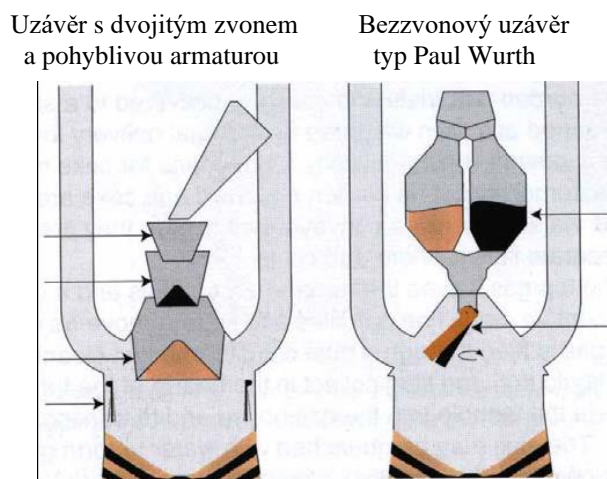
- V sestavě bezzvonové sazebny je možné sypat jemné částice ve vsázce přes rozličné body dopadu pomocí nastavení sklopného žlabu otočného rozdělovače do různých vertikálních pozic a koks lze dopravovat například pouze do středu pomocí naprogramování v řídicím systému.

U moderních pecí se zvonovou sazebnou lze flexibilitu distribuce vsázky realizovat způsobem pohyblivých a průměr měnícím zařízením nazývaným pohyblivý odrazový pancíř. Typ používaného sazebního zařízení má největší účinek na distribuci jemných částic vsázkového materiálu.

Vysoká pec je v horní části uzavřená, protože moderní vysoké pece pracují s vysokým tlakem v horní části. Existují dva rozdílné systémy:

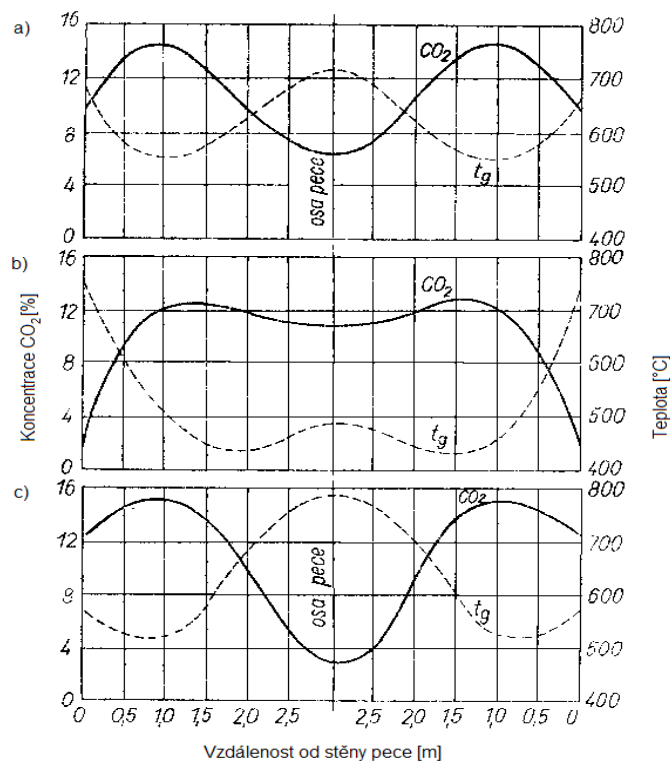
- systém s dvojitým zvonem, který pro kvalitní zavážení vsázky vysoké pece vyžaduje pohyblivé armatury v oblasti sazebny
- bezzvonový uzávěr, který umožňuje jednodušší rozložení vsázky při zavážení

Příklady obou typů jsou uvedeny na obr. 13.



Obr. 13 Typy sazeben

Křivky obsahu  $\text{CO}_2$  pro různé chody pece přináší obr. 14.



Obr. 14 Křivky obsahu  $\text{CO}_2$  a teploty v radiálním směru vysoké pece

- a) při pravidelném chodu pece
- b) při vnějším chodu pece
- c) při vnitřním chodu pece

## Výměna tepla ve vysoké peci

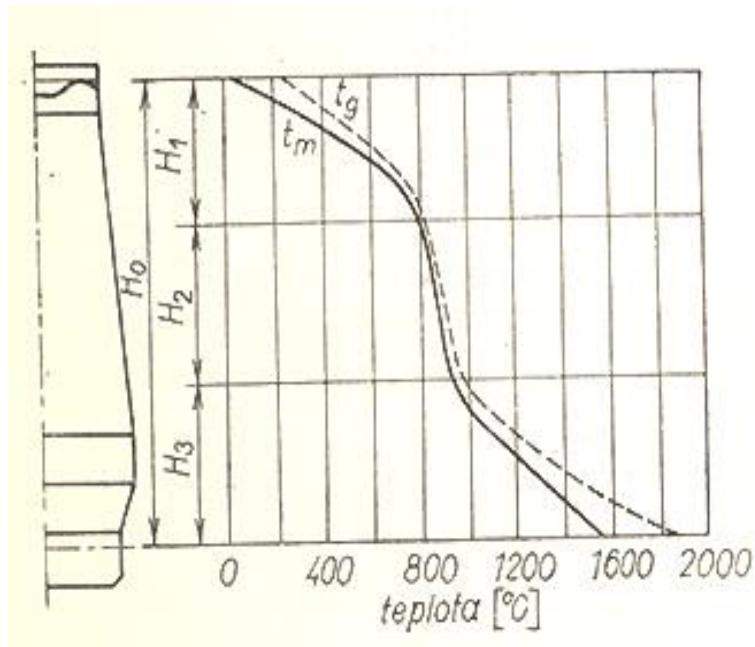
Redukční plyn opouštějící oxidační prostory s teplotou kolem 2200 °C proudí velkou rychlostí k sazebně a cestou předává své teplo vsázce. Sám se tím ochlazuje na teplotu, která je vždy vyšší než teplota vnější atmosféry. Vsázka se ohřívá ze vstupní teploty, která bývá často rovna teplotě vnější atmosféry, na střední teplotu kapalných produktů u výpusti kolem 1450 – 1500°C. Výpočtem i měřením byl zjištěn průběh teplot patrný z obr. 15. Se zřetelem k těmto teplotním poměrům lze vysokou pec rozdělit po její výšce na tři části (pásma) :

$H_1$  – horní pásmo výměny tepla (tepelně přípravné pásmo)

$H_2$  – střední pásmo výměny tepla (tepelně neúčinné pásmo, jalové pásmo)

$H_3$  – spodní pásmo výměny tepla (výrobní pásmo)

Vysokou pec je tedy možno přirovnat k dvěma výměníkům tepla vzájemně spojeným tepelně neúčinným pásmem.



Obr. 15 Průběh teploty vsázky ( $t_m$ ) a plynu ( $t_g$ ) ve vysoké peci

Někteří výzkumníci zabývající se přestupem tepla používají hodnotu tepelného obsahu vztaženého na 1 K – tzv. vodního ekvivalentu.

Vodní ekvivalent plynového proudu :

$$W_g = G_g \cdot c_g \quad [W.K^{-1}]$$

Vodní ekvivalent proudu vsázky :

$$W_m = G_m \cdot c_m \quad [W.K^{-1}]$$

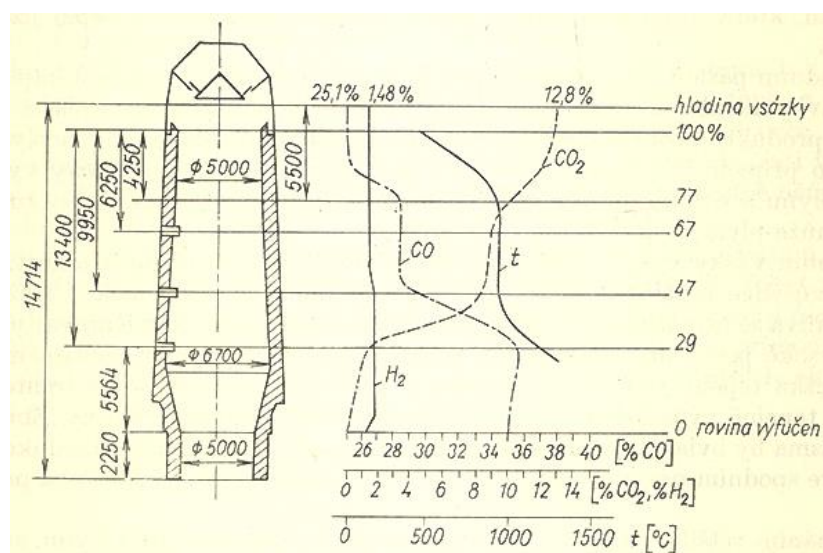
Pro hodnocení přestupu tepla se používá poměru obou ekvivalentů :

$$u = \frac{W_m}{W_g}$$

Pro horní pásmo výměny tepla kde  $W_m < W_g$  je  $u < 1$ , pro střední pásmo  $W_m = W_g$

je  $u = 1$  a pro spodní pásmo kde  $W_m > W_g$  je  $u > 1$

Teplota a chemické složení plynu ve vysoké peci je znázorněno na obr. 16.



Obr. 16 Teplota a chemické složení plynu ve vysoké peci

Existence tepelně neúčinného pásma svědčí o tom, že ve výrobním pásmu probíhá prakticky dokonalá výměna tepla. Teplota plynné a pevné fáze se ve středním pásmu prakticky vyrovnají (rozdíl teplot je 10 až 50 K). Výšku vysoké pece však nemožno o výšku středního pásma snížit, protože zde probíhá množství chemických a fyzikálních procesů. Srovnání teplot na konci výrobního pásma umožňuje vypracování tepelné bilance tohoto pásma.

V horním pásmu výměny tepla je vždy přebytek tepla. Například zvýšení vstupní teploty vsázky by se projevilo jen snížením výšky středního pásma a zvýšením teploty vystupujícího plynu. Teplo se do výrobního pásma, kde je využitelné nedostane a zvýšená teplota plynu komplikuje jeho odvod z vysoké pece.

Řešení rovnic přestupu tepla v jednotlivých pásmech vychází z předpokladu, že množství tepla, které plyn odevzdá vsázce se rovná teplu, které vsázka přijme.

$$G_g \cdot c_g \cdot dt_g = G_m \cdot c_m \cdot dt_m$$

Znalost teplot vstupu a výstupu a rovnost teplot ve středním pásmu umožňují určit pro jednotlivé pásma okrajové podmínky pro sestavení diferenciálních rovnic pro jednotlivé pásma.



## Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- prodyšnost sloupce vsázky ve VP;
- ztráta tlaku plynu v zrnité vrstvě
- vnitřní chod vysoké pece
- vnější chod vysoké pece;
- pravidelný chod vysoké pece;
- řízení protiproudu vsázky a plynu ve vysoké peci



## Otázky:

- Co je podmínkou poklesu vsázky ve vysoké peci?
- Jaké síly působí na zrna vsázky směrem dolů a nahoru?
- Co je to prodyšnost zrnité vrstvy?
- Co je tlaková ztráta v zrnité vrstvě?
- Jak ovlivňuje tlakovou ztrátu zrnitost vsázky a její mezerovitost?
- Jak ovlivňuje tlakovou ztrátu druh proudění plynu?
- Jaké jsou zákonitosti vyplývající z přestupu tepla v peci;



## Doporučená a použitá literatura:

1. Brož, L. Teoretické základy výroby železa, SNTL/ALFA, Praha, 1975, 404 s.
2. Geerdes, M., et al. Výroba železa v moderních vysokých pecích, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 2004, 118 s.
3. Babich, A. a kol. IRONMAKING, Aachen, 2008, 402 s., ISBN 3-86130-997-1

## 5 Vlhkost a hydrátovaná voda vsázky, rozklad uhličitánů

### Členění kapitoly:

- Reakce vodní páry ve vysoké peci;
- Disociace sulfidů ve vysoké peci;
- Disociace uhličitánů ve vysoké peci;
- Vliv disociačních reakcí na průběh chemických reakcí a fyzikálních dějů ve VP;



**Čas potřebný ke studiu: 60 minut**



### Cíl: Po prostudování této kapitoly

- pochopíte záporný vliv disociačních reakcí na průběh vysokopecního procesu;
- získáte přehled o disociačních reakcích ve vysoké peci;
- seznámíte se s možnými reakcemi vodní páry při různých teplotách;
- získáte přehled o úloze a důsledcích disociace uhličitánů ve vysoké peci;
- seznámíte se s důsledky disociace síranů ve vysoké peci.



**Výklad**

### *Disociace hydrátů*

Volná, **hygroskopická voda**, která je poutána na povrchu kusů a uvnitř pórů jen slabými silami povrchového napětí je obvykle označována jako vlhkost se odstraňuje snadno zahřátím na teplotu kolem 100°C.

Hygroskopická voda se začíná odstraňovat ze vsázky už během sypání a uniká do sazebního plynu, její zbytek se odstraní velmi rychle, ještě před sypáním další vsázky. Rychlému vypařování pomáhá velká rychlost proudícího plynu a vysoká pórovitost vsázky (hlavně koksu). Reakce vypařování vlhkosti je endotermická a spotřeba tepla je 2 441 kJ.kg<sup>-1</sup>.

V sazebně je však vždy značný přebytek tepla, a proto ani větší vlhkost surovin nevede ke zvýšení spotřeby paliva.

**Chemicky vázaná**, hydrátová voda se odstraňuje mnohem obtížněji neboť jejímu vypařování musí předcházet disociace hydrátů.

Za počátek disociace hydrátů se považuje teplota, při níž disociační napětí hydrátů dosahuje parciálního tlaku vodní páry v plynu, avšak rychlost pochodu je velmi malá. Intenzivní rozklad hydrátů nastává až při teplotě, při níž disociační napětí dosáhne hodnoty celkového tlaku plynu. Vysokopeční vsázka je špatným vodičem tepla a disociační napětí se proto s teplotou zvyšuje je zvolna. Proto je skutečná disociační teplota hydrátů značně vyšší než vyplývá z termodynamiky. Nejlehčeji se rozkládá Götit (300 °C), nejpozději Kaolinit (nad 1000 °C). Disociační teplo hydrátů je značně velké a jestliže reakce probíhají při vysokých teplotách, vzrůstá spotřeby paliva. Dalším nepříznivým důsledkem disociace hydrátů jsou reakce uvolněné vodní páry s uhlíkem. Problém disociace hydrátů však značně ztratil na významu zavedením tepelné úpravy rud (aglomerace, peletizace).

Voda uvolněná z hydrátů ale i voda z redukce vodíkem reaguje buď z CO nebo s uhlíkem koksu.

Při teplotě 500-600 °C



při teplotě 600-900 °C



Plynnými zplodinami obou reakcí jsou vodík a CO<sub>2</sub>. Vodík je využitelný při redukci, avšak při teplotách pod 820 °C je redukční schopnost vodíku menší než redukční schopnost CO<sub>2</sub>, což se projeví ve stupni jejich využití. Druhá reakce je navíc endotermická. Proto se reakce považují za nevýhodné.

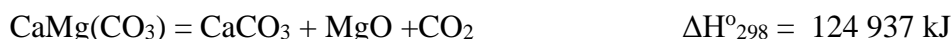
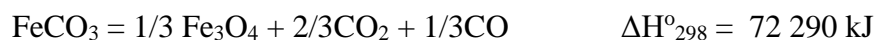
Nad 1000 °C



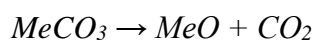
Reakce poskytuje oba redukční plyny, ale je silně endotermická. Zvyšuje spotřebu paliva hlavně uhlíku koksu, který potom chybí před výfučnami.

**Disociace uhličitánů**

Uhličitany mohou být součástí surových rud, ale zejména struskotvorných přísad. Při jejich disociaci ve vysoké peci přicházejí do úvahy tyto reakce :



Disociaci uhličitánů vyjadřujeme všeobecnou rovnicí:



Rovnovážnou konstantu uvedené disociační rovnice můžeme vyjádřit vztahem:

$$K_p = \frac{1}{p_{\text{CO}_2}}$$

Termodynamická stálost uhličitánů při dané teplotě je v přímém vztahu k disociačnímu napětí uhličitánu  $p_{\text{CO}_2(\text{MeCO}_3)}$  :

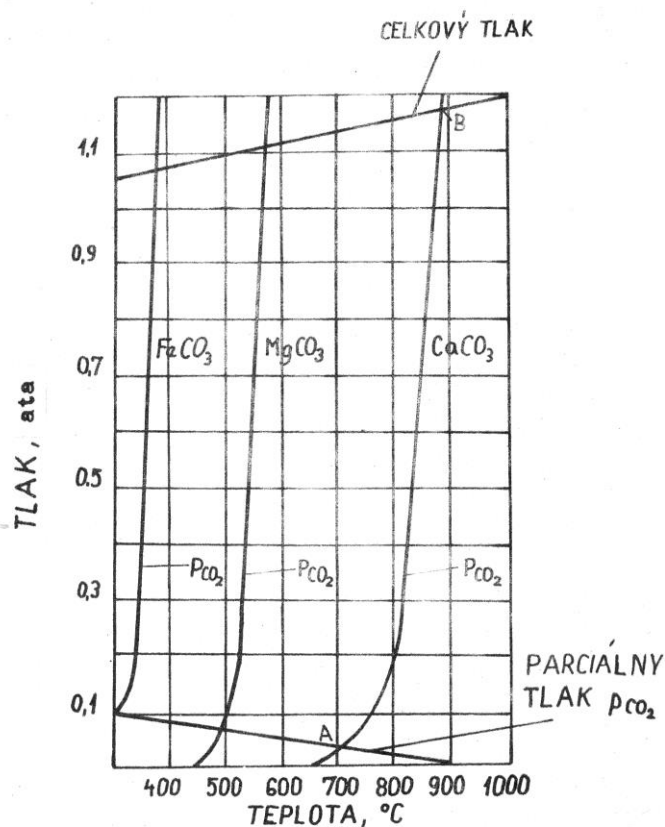
$$\Delta G = RT \ln p_{\text{CO}_2} = 4,574 \log p_{\text{CO}_2}$$

Hodnota  $\Delta G_T$  je teda mírou termodynamické stálosti uhličitánů. Začátek disociace uhličitánů je daný podmínkou rovnosti hodnot disociačního napětí uhličitánů a parciálního tlaku  $\text{CO}_2$  v j atmosféře:

$$p_{\text{CO}_2(\text{MeCO}_3)} \geq p_{\text{CO}_2(\text{g})}$$

Teplotní závislost disociačního napětí různých uhličitánů je zobrazená graficky na obr.17.

Disociace  $\text{CaCO}_3$  začíná při teplotě vyšší než  $700^\circ\text{C}$ , když je splněna výše uvedená podmínka t. j. disociační tlak  $p_{\text{CO}_2}$  je větší než parciální tlak  $\text{CO}_2$  v plyne. Intenzívně probíhá disociace až tehdy jestli disociační tlak je vyšší jako celkový tlak v peci. Na grafickém znázornění tomu odpovídá bod B. Bod B se nazývá bodem chemického varu vápence.



Obr. 17 Teplotní závislost disociačního napětí různých uhličitanů

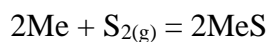
Obecně se teplota disociace pro tlak 101,33 kPa určí pomocí vztahu :  $T_{dis} = \frac{\Delta H_T}{\Delta S_T}$

Znalost podmínek chemického varu různých uhličitanů ve vysoké peci je nutná k vyhodnocení vlivu uhličitanů na stupeň přímé redukce, na měrnou spotřebu koksu a na chemické složení plynu.

### Disociace sulfidů

Ze sulfidů bývají ve vysokopecní vsázce nejčastěji obsaženy FeS<sub>2</sub> a FeS a jen zřídka CuS, ZnS, PbS apod. V zásaditém aglomerátu je síra přítomna ve složitých roztocích se základní složkou CaS a v kyselém aglomerátu s FeS.

Podle obecné reakce:



$$\Delta G^{\circ}_T = -RT \ln K_p = -RT \ln p_s$$

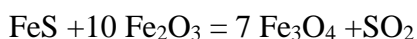
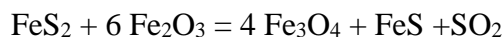
Stupeň disociace je při určité teplotě charakterizován rovnovážným parciálním tlakem dvojjatomové plynné síry, nebo hodnotou  $\Delta G$ .

Pro disociaci pyritu :



Pro tlak 101,3 kPa vychází disociační teplota 690 °C.

Za přítomnosti oxidů železa je však pyrit oxidován za vzniku SO<sub>2</sub>.



Uvedené reakce probíhají při teplotě 527 a 469°C.

Síra je obsažena v koksu zčásti jako FeS a zčásti jako organické sloučeniny. Podle měření ztrácí koks při sestupu do nístěje 20 - 50% veškeré síry. Většina uvolněné síry reaguje s rudnou vsázkou a s vyredukovaným železem, a teprve v nístěji přechází do strusky.

## Shrnutí pojmů:

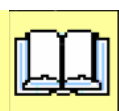
Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- zdroje vodní páry v jednotlivých oblastech VP;
- vliv disociace hydrátů na složení redukčních plynů a tepelné poměry v peci;
- reakce vodní páry s uhlíkem;
- disociace zásaditých přísad, disociační teplota;
- vliv disociace zásaditých přísad na spotřebu koksu;
- disociace sulfidů, oxidace sulfidů



## Otázky:

- Jak ovlivňuje vysokopecní pochod hygroskopická vlhkost vsázky?
- Jak ovlivňuje vysokopecní pochod vlhkost foukaného vysokopecního větru?
- Jak ovlivňuje vysokopecní pochod hydrátová voda?
- Proč je reakce vodní páry s CO<sub>2</sub> při nízkých teplotách nepříznivá?
- Jak ovlivňuje vysokopecní pochod disociace uhličitánů?
- Který uhličitán má nejvyšší teplotu disociace?
- Jak se rozkládá pyrit?
- Která součást vsázky přináší do vysoké pece nejvíc síry?



## Doporučená a použitá literatura :

1. Brož, L. Teoretické základy výroby železa, SNTL/ALFA, Praha, 1975, 404 s.

## 6 Redukce a redukovadla ve vysoké peci

### Členění kapitoly:

- Charakteristika jednotlivých oxidů železa;
- Afinita prvků ke kyslíku;
- Základní teorie redukce;
- Redukční prostředky ve vysoké peci;
- Výhody a nevýhody přímé redukce;
- Výhody nevýhody nepřímé redukce;
- Množství uhlíku na přímou redukci, nepřímou redukci a na tepelné potřeby;
- Využití CDR diagramu pro řízení vysoké peci.



**Čas potřebný ke studiu: 150 minut**



### Cíl: Po prostudování této kapitoly

- pochopíte základní charakteristiky jednotlivých oxidů železa;
- pochopíte co rozumíme pod pojmem wústit;
- budete znát disociační teorii redukci oxidů železa;
- budete znát adsorpční teorii oxidů železa;
- budete vědět které prvky se požívají k redukci oxidů železa ve vysoké peci;
- pochopíte že celková spotřeba uhlíku ve vysoké peci není daná sumou potřeb na přímou, nepřímou redukci a na teplo, ale maximální hodnotou z nich;
- seznámíte se s konstrukcí CDR diagramu a určení optimálního stupně přímé redukce z wústitu



### Výklad

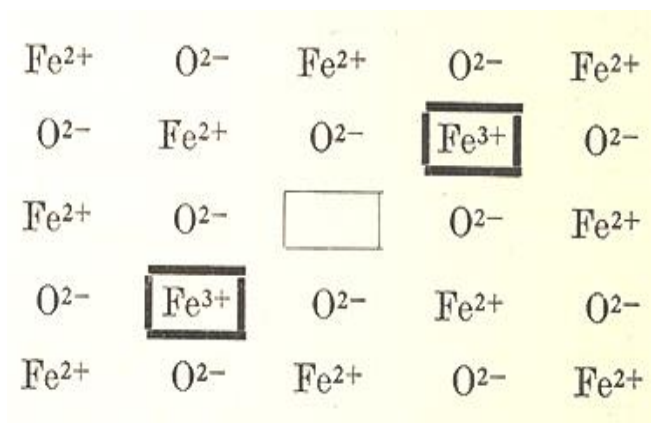
#### Oxidy železa

Nejrozšířenějším oxidem železa na zemi je hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Krystaluje v trigonální soustavě a má mřížku typu korundu ( $a = b = c = 5,4271 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 55^\circ 15,8'$ ). Maghemit ( $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) má kubickou mřížku jako magnetit, je magnetický (využívá se toho při magnetickém obohacování rud).

Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ ) krystalizuje v kubické soustavě a tvoří mřížku typu spinelů. Základní buňka má rozměry  $a = b = c = 8,41 \text{ \AA}$ .

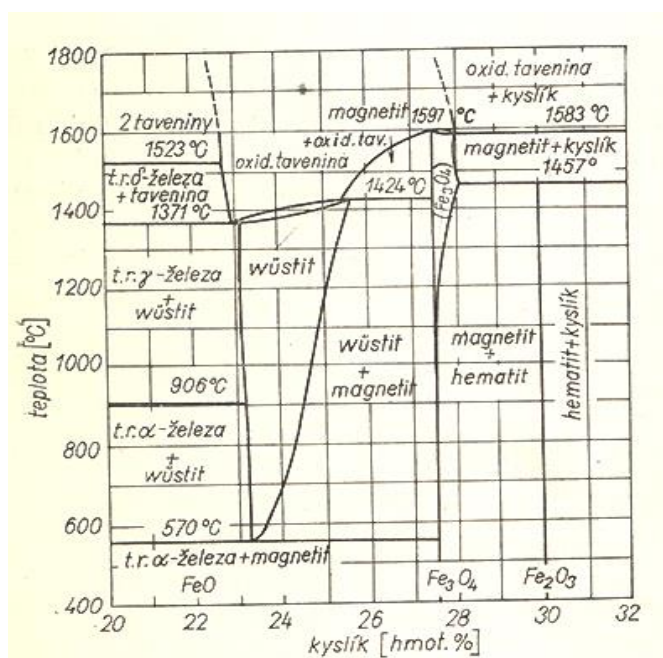
Wüstit je vlastně vakantní FeO a dá se označit obecním vzorcem  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ , kde-  $y$  je koncentrace vakancí. ( $0,0463 < y < 0,1674$ ). Každá vakance železa je kompenzovaná dvěma ionty trojmocného železa. Má kubickou krystalovou mřížku a při teplotě  $570 \text{ }^\circ\text{C}$  je  $y = 0,05$ .

Hrubá představa o struktuře je znázorněna na obr. 18.



Obr. 18 Struktura mřížky wüstitu

Základní parametry jednotlivých oxidů jsou znázorněny na výšce binárního diagramu Fe-O v obr. 19.



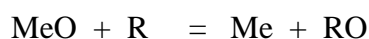
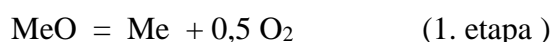
Obr. 19 Binární diagram železo - kyslík

Pořadí redukce jednotlivých oxidů železa i jiných oxidů uhlíkem je možno určit z Richards-Ellingtonova diagramu (viz. obr. 20)

Základními redukovadly ve vysoké peci jsou oxid uhelnatý, uhlík a vodík, které se v průběhu redukčního pochodu oxidují na oxid uhličitý, oxid uhelnatý a vodní páru. Největší podíl na redukci má CO (40 až 60 %) a nejmenší vodík (3 až 20 %), avšak význam redukce vodíkem vzrůstá při injektování uhlovodíkových paliv.

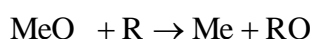
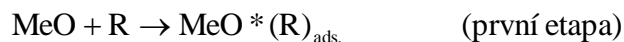
Jelikož jsou vzniklé produkty z vysoké pece neustále odváděny nevzniká nebezpečí, že by byla redukce zvratná a kov by se ve vysoké peci znovu oxidoval.

Redukční mechanismus se vysvětluje dvěma způsoby. Starší teorie (disociační) vysvětluje mechanismus ve dvou etapách:



V první etapě probíhá disociace oxidu a ve druhé etapě je redukováno oxidováno uvolněným kyslíkem.

Druhá modernější představa mechanismu (adsorpční) předpokládá tři postupné kroky.



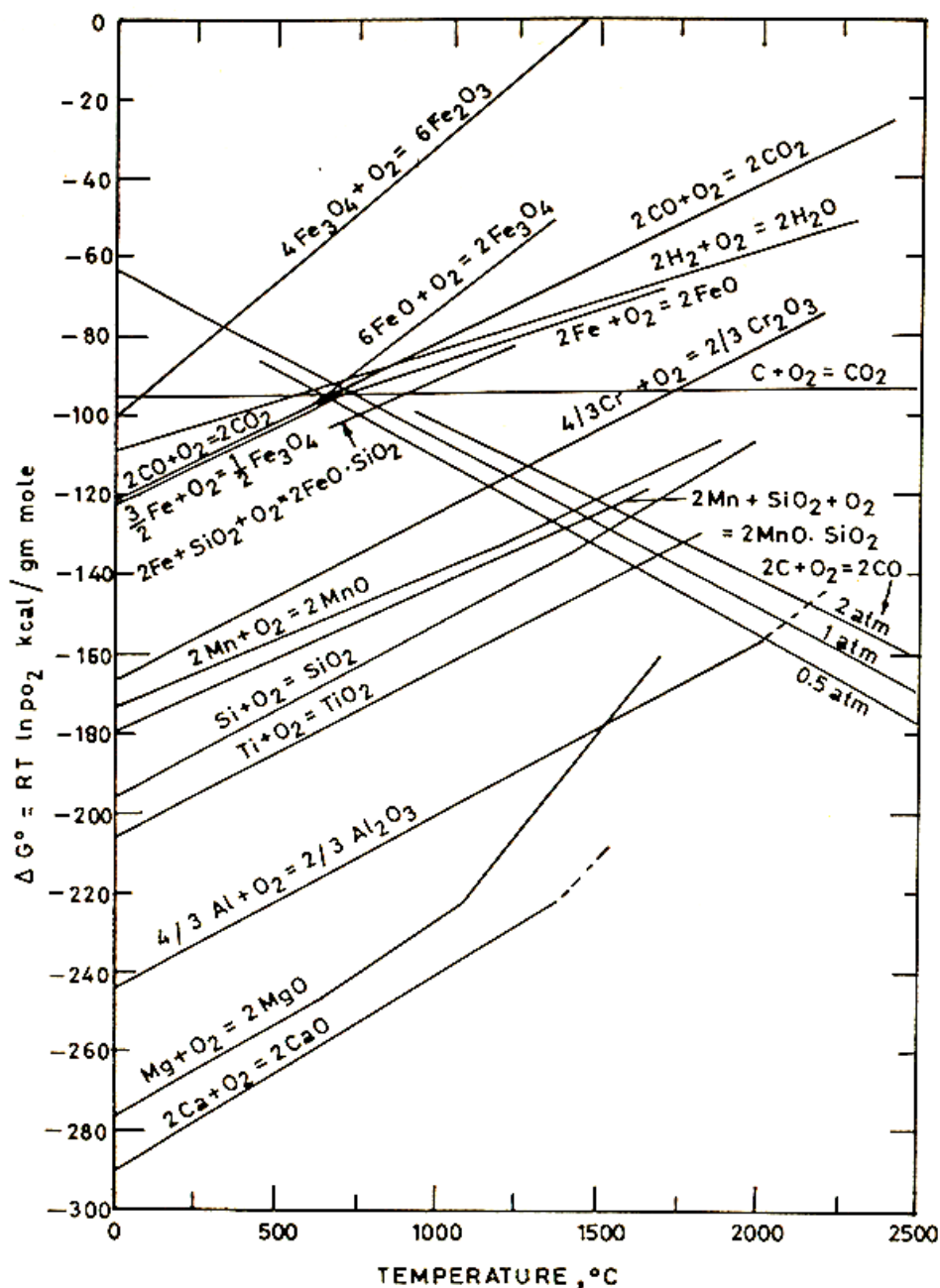
První etapa znázorňuje adsorpci plynného redukovadla na reakčním povrchu oxidu kovu, druhá etapa představuje vlastní průběh redukce a třetí etapa desorpci plynné zplodiny redukce z reakčního povrchu. Na obtížnost redukce má přímou souvislost i disociační napětí zapříčiněné disociací oxidu. Dá se říct, že čím nižší je při dané teplotě disociační napětí oxidu, tím obtížněji se oxid redukuje. Vysvětlením je, že disociační napětí oxidu úzce souvisí se změnou volné entalpie, jejíž záporná hodnota je mírou afinity prvku ke kyslíku, proto obtížnost redukce je daná stálostí oxidu v kovu.

Tepelná závislost chemické afinity kyslíku k železu je znázorněna na obr.20.

Nejvyšší disociační napětí má Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, proto se nejsnáze redukuje, naproti tomu FeO má od teploty cca 570 °C disociační napětí nejnižší a proto se redukuje nejhůře. Pořadí redukce tedy bude při teplotách vyšších 570 °C probíhat:



Při teplotách nižších 570 °C je FeO termodynamicky nestálý a samovolně se mění na Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a železo.



Obr. 20 Richards-Ellingtonův diagram

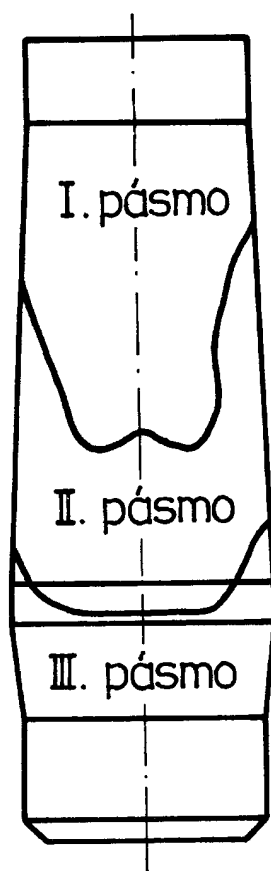
Průběh redukce lze teoreticky dosáhnout prostřednictvím :

- změny rovnováhy v důsledku odstranění některých komponent při konst. hodnotě  $K_p$ ,
- ovlivnění rovnovážné konstanty změnou tlaku nebo teploty v systému.

Nelze uvažovat jen ovlivnění redukce výhradně fyzikálními zásahy:

- teploty rozkladu disociace oxidů jsou velmi vysoké a za normálního tlaku nemohou být technicky aplikovány z ekonomických důvodů (teplota disociace pro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je za normálního tlaku  $0,981 \text{ N.m}^{-2}$   $1455 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- realizace vlivu tlaku by vyžadovala jeho enormní snížení, neboť tlak kyslíku v oxidech je velmi nízký

Teplotní pásma ve vysoké peci přináší obr. 21.



Obr. 21 Pásma vysoké pece

I. pásmo - při teplotách pod  $800^\circ\text{C}$  probíhá jen nepřímá redukce

II. pásmo - při teplotách  $800$  až  $1200^\circ\text{C}$  může probíhat současně nepřímá i přímá redukce.

III. pásmo - při teplotách nad  $1200^\circ\text{C}$  může probíhat jen přímá redukce

### Schéma a klasifikace redukce oxidů železa

Existují tři oxidy železa:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{FeO}$  obsahující 30,06; 27,64 a 22,28 % kyslíku. Jejich redukce probíhá podle následujícího schématu:



B. pro  $t < 570^\circ\text{C}$



protože

pro  $t < 570^\circ\text{C}$  platí



Redukce železa v podmínkách vysoké pece probíhá z velké části podle vysokoteplotního schématu A.

Základní redukovačla : oxid uhelnatý, uhlík a vodík

Největší podíl na redukci :

1. CO (40 až 60 %)
2. H<sub>2</sub> (3 až 20 %) - vzrůstá při injektování uhlovodíkových paliv

### **Redukce uhlíkem**

Železorudná vsázka přináší do vysoké pece potřebné množství železa v podobě jeho oxidů nebo jiných sloučenin, které tyto oxidy obsahují. Hlavními složkami železorudné vsázky jsou aglomerát, pelety a kusová ruda. Tyto železorudné suroviny jsou podrobeny redukci. Pořadí redukce oxidů železa při teplotách vyšších než  $570^\circ\text{C}$ .

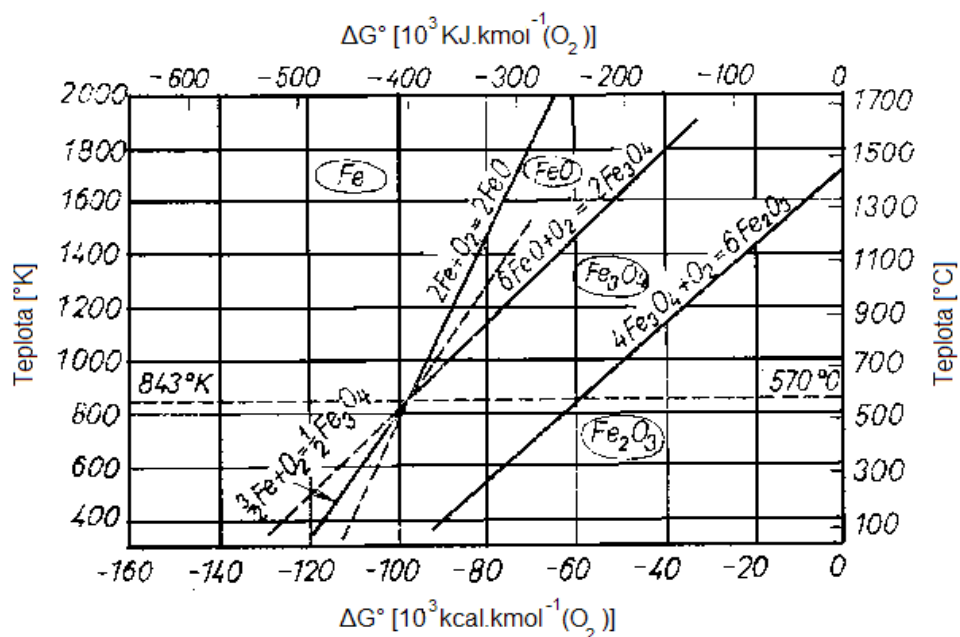


Z oxidů železa jsou v rudách jsou obsaženy jen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Volný FeO se vyskytuje jen jako součást sideritu a v aglomerátu v peletách v různých vazbách. Z obr. 22 je patrné, že FeO je při teplotách pod  $570^\circ\text{C}$  termodynamicky nestálý a samovolně se rozkládá podle rovnice :



To znamená, že pořadí redukce pod  $570^\circ\text{C}$  je :

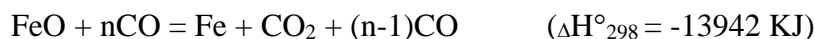
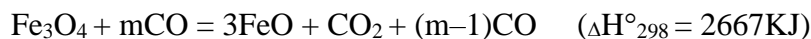
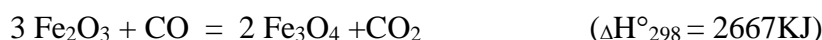




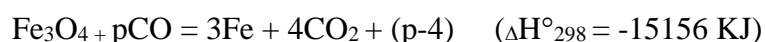
Obr. 22 Teplotní závislost chemické afinity kyslíku k železu

V souladu s tím probíhají reakce:

1) nad 570°C:



2) pod 570°C:



Součinitele m, n, a p vyjadřují nutné objemy CO pro vznik odpovídajícího objemu CO<sub>2</sub> v příslušné rovnovážné plynné směsi (CO + CO<sub>2</sub>).

Se známých závislostí změny Gibsovy energie

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad \text{a} \quad \Delta G^\circ = a + bT$$

je možno odvodit závislost rovnovážného složení plynu na teplotě. Například pro redukci magnetitu tak možno odvodit vztah :

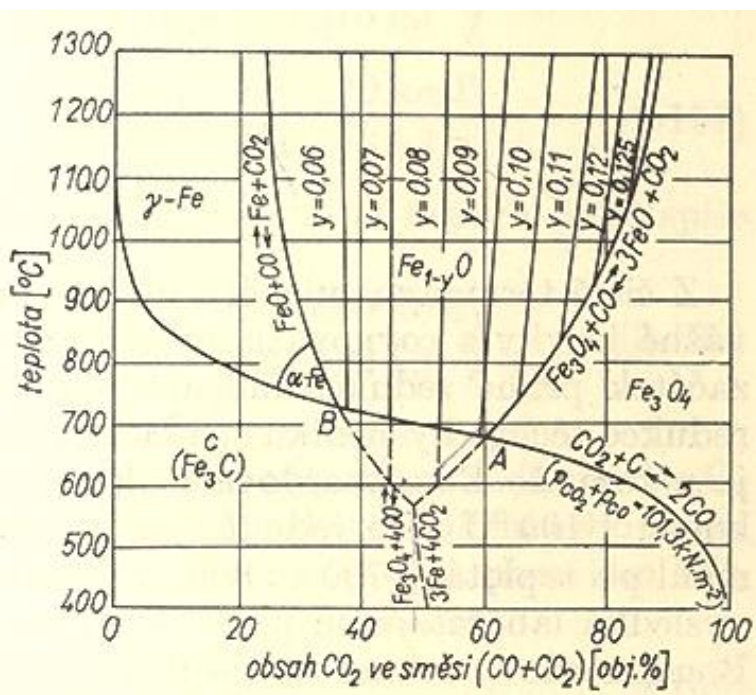
$$\log K_p = \log (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}) = -1834/T + 2,17$$

Hodnota součinitele „m“ pro tuto reakci se vypočítá z rovnice :

$$\frac{1}{m-1} = \frac{\%CO_2}{\%CO} = K_p$$

$$m = \frac{K_p + 1}{K_p}$$

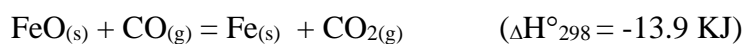
Grafické vyjádření vypočítaných závislostí pro jednotlivé reakce je zobrazeno na obr. 23. Diagram zahrnuje také rovnovážnou křivku Boudouardovy reakce, která je pro soustavu Fe-O-C zvláště důležitá. Graf je znám pod názvem Baur-Glässner-Boudouardův diagram.



Obr. 23 Rovnováhy mezi železem, wústitem, magnetitem, směsí (CO + CO<sub>2</sub>) a uhlíkem

Z termodynamického hlediska představují průsečíky Boudouardovy rovnovážné křivky s rovnovážnými křivkami redukčních reakcí začátky přímé redukce magnetitu a wústitu (obr. 23). V oblasti teplot do asi 800°C probíhá redukce nepřímá, v rozmezí 800 až 1100 °C probíhají redukce obě a nad teplotou 110 °C jen redukce přímá.

Přímá redukce tuhých oxidů železa může probíhat prostřednictvím plynné fáze a za součinnosti Boudouardovy reakce, jejíž rovnováha závisí jak na teplotě, tak na celkovém tlaku plynu, má výrazný vliv na podíly jednotlivých druhů redukcí na celkovém pochodu.



Stupeň využití redukčních schopností plynu (CO) závisí na hodnotách koeficientů  $m$ ,  $n$ ,  $p$  a je vyjádřený vztahem :

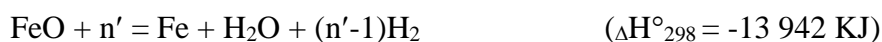
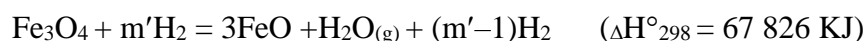
$$\eta = \frac{CO_2}{CO + CO_2}$$

## Redukce vodíkem

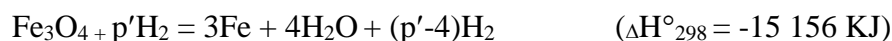
Reakce oxidů železa vodíkem jsou analogické reakcím těchto oxidů s oxidem uhelnatým, liší se reakční entalpií a hodnotami koeficientů  $m, n, p$ .

Průběh reakcí redukce železa vodíkem při teplotě:

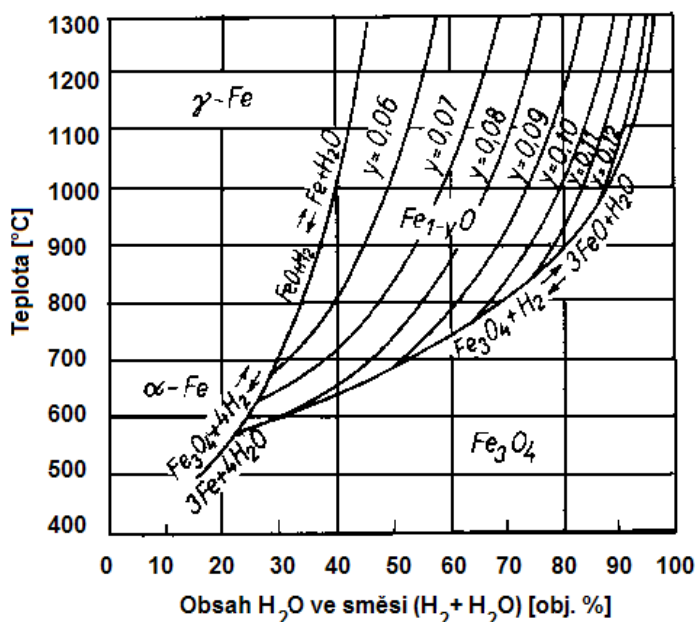
1) nad 570°C:



2) pod 570°C:



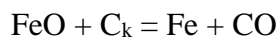
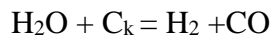
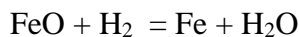
Grafické znázornění závislosti rovnovážného složení plynu na teplotě pro jednotlivé redukční reakce vodíkem je na obr. 24.



Obr. 24 Rovnováhy mezi železem, wüstitem, magnetitem a plynou směsí ( $H_2+H_2O$ )

Redukční schopnost vodíku se uplatňuje především při vysokých teplotách, avšak jeho účast na redukci se jen málo projevuje změnou chemického složení plynu. Příčinou je, že vzniklá

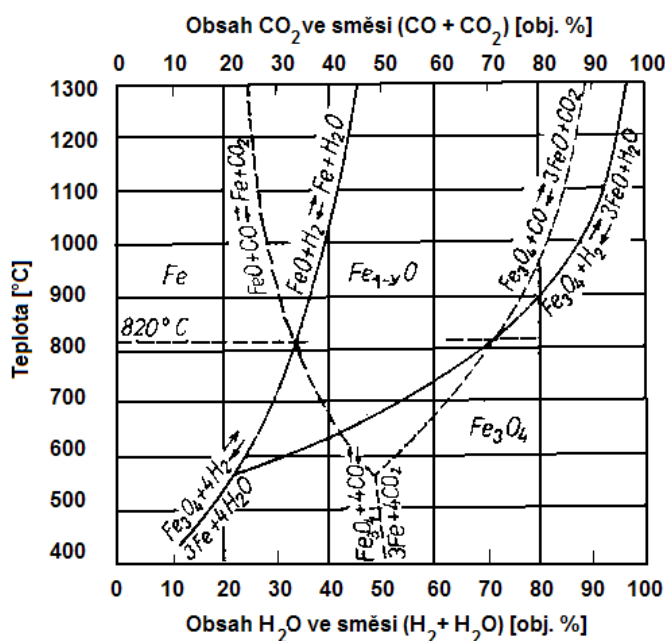
vodní pára reaguje s uhlíkem koksu, takže redukce vodíkem probíhající při vysokých teplotách se projevuje ve svém důsledku jako přímá redukce.



Rovnovážný stupeň využití vodíku:

$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{H_2 O}{H_2 + H_2 O}$$

Ze srovnání termodynamických rovnováh soustavy Fe-O –H se soustavou Fe-O-C (obr. 25) vyplývá, že stupeň využití obou redukčních plynů (H<sub>2</sub>, CO) je přibližně stejný při teplotě 820°C. Při této teplotě je m = m', n = n'. Pod teplotou 820°C je lepším redukovadlem CO nad touto teplotou je lepším redukovadlem vodík. Toto však platí jen z hlediska termodynamiky. Z hlediska kinetiky je lepším redukovadlem vodík i pod touto teplotou u důvodu lepších difuzních schopností.



Obr. 25 Srovnání termodynamické rovnováhy soustav Fe-O-C a Fe-O-H

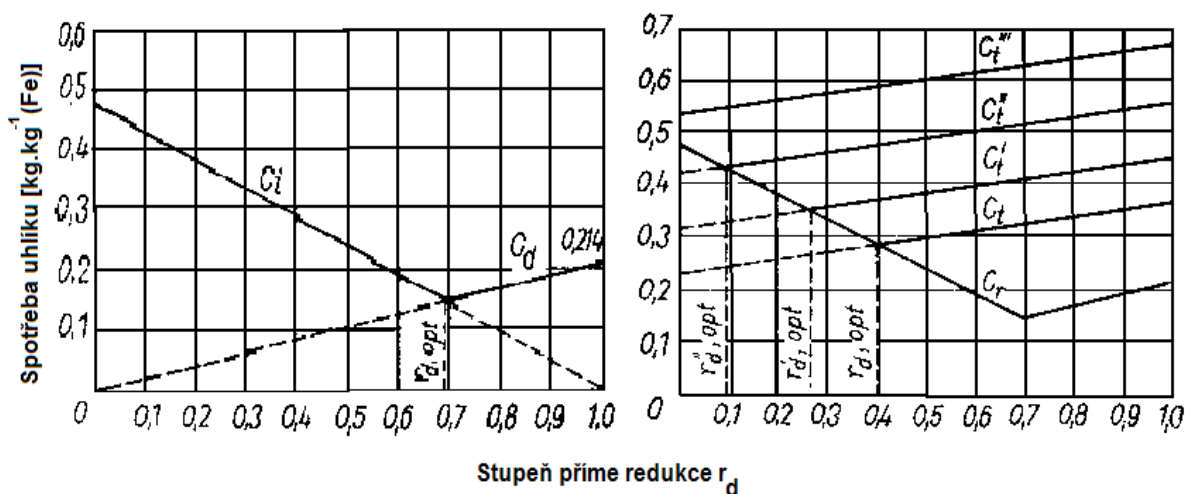
### Využití CDR diagramu pro řízení vysoké peci

K výrobě surového železa ve vysoké peci je potřeba uhlík na přímou redukci, uhlík na nepřímou redukci a uhlík na tepelné potřeby (endotermické reakce, ohřev a tavení).

Výhodou vysokopecní výroby železa je skutečnost, že celková spotřeba uhlíku není sumou tří uvedených potřeb ale maximální hodnotou z nich. Příčinou je skutečnost, že uhlík koksu spáleného před výfúčnami uvolní při hoření (na CO) teplo –  $C_t$  a produkt hoření (CO) se využije k nepřímé redukci. Stejně produkt přímé redukce (CO) se dále využije k nepřímé redukci.

Vysoká pec tedy může pracovat v „tepelné oblasti“ vpravo od  $r_{dopt}$  (obr. 24), kde spotřebu uhlíku (koksu) určuje jeho spotřeba na teplo ( $C_t$ ), nebo v chemické oblasti vlevo od  $r_{dopt}$ , kde spotřebu uhlíku určuje spotřeba na redukci ( $C_i$ ). Když do diagramu zakreslíme skuteční aktuální spotřebu koksu a skutečný  $r_d$  je možné určit opatření pro snížení spotřeby uhlíku (koksu). Opatření mohou být v oblasti řízení chodu pece (vnější, vnitřní chod apod.), nebo v oblast jakosti vsázky (redukovatelnost rudné vsázky, reaktivita koksu).

V současnosti již neplatí zásada „čím menší stupeň přímé redukce, tím menší měrná spotřeba koksu“ (Grünerův princip). Tento princip platil v minulosti pro malé, špatně chlazené vysoké pece a neupravenou vsázku, kde bylo potřeba velmi velké množství uhlíku na pokrytí tepelných potřeb (horní čára  $C_t$  v pravé části obr. 26). Zlepšováním konstrukce pece a úpravou vsázky se čára  $C_t$  pohybuje směrem dole a minimální spotřeba uhlíku je při optimálním stupni přímé redukce z wústitu -  $r_{dopt}$ .



Obr. 26 CDR – diagram



## Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- pořadí redukce oxidů železa;
- afinita ke kyslíku;
- mechanismus redukce; redukční prostředky
- význam Boudouardovy reakce pro průběh přímé redukce;
- Baur-Glässner-Boudouardův diagram ;
- koeficient využití CO ve vysoké peci;
- uhlík potřebný na průběh nepřímé redukce;
- uhlík potřebný na průběh přímé redukce;
- uhlík potřebný na teplo;
- stupeň přímé redukce z FeO;
- optimální stupeň přímé redukce z FeO



## Otázky

- Vysvětlete pojem „afinita ke kyslíku“;
- Který mechanismus redukce je přesnější?
- Jaké redukční prostředky znáte?
- Jaké jsou zdroje vodíku ve vysoké peci?
- Při teplotách nad 820 °C je lepším redukovadlem uhlík, nebo vodík?
- Které redukční reakce pomocí uhlíku jsou exotermické a které endotermické ?
- Vysvětlete princip konstrukce Baur-Glässner-Boudouardůva diagramu;
- Které oxidy železa jsou lehko a které těžko redukovatelné?
- Proč Baur-Glässner-Boudouardův diagram obsahuje rovnovážnou křivku Boudouardovy reakce?
- Jaký fyzikální význam mají průsečníky křivky Boudouardovy reakce s křivkami redukčních reakcí?
- Co je optimální stupeň přímé redukce z wüstitu?
- Co je „Grünerův princip“?



## Doporučená a použitá literatura:

1. Brož, L. Teoretické základy výroby železa, SNTL/ALFA, Praha, 1975, 404 s.



## Úloha k řešení:

Vypočítejte měrné množství vysokopecního větru při měrné spotřebě koksu 500 kg na tunu surového železa bez přísadů náhradních paliv a kyslíku. Koks obsahuje 90 % uhlíku. Vlhkost vzduchu je 1 %.

## 7 Redukce dalších prvků ve vysoké peci

### Členění kapitoly:

- Redukce manganu ve vysoké peci;
- Redukce křemíku ve vysoké peci;
- Redukce fosforu ve vysoké peci;
- Redukce ostatních prvků ve vysoké peci;
- Výťažnost jednotlivých prvků ve vysoké peci;
- Úprava složení surového železa mimo vysokou pec.



**Čas potřebný ke studiu: 100 minut**



### Cíl: Po prostudování této kapitoly

- pochopíte zákonitosti redukce manganu ve vysoké peci ze vsázky a ze strusky;
- ozřejmíte si vliv manganu na vlastnosti surového železa a strusky;
- pochopíte zákonitosti redukce křemíku ve vysoké peci ze vsázky a ze strusky;
- seznámíte se s možnostmi řízení obsahu křemíku v surovém železe;
- pochopíte příčinu dokonalé redukce fosforu ve vysoké peci;
- budete vědět proč se přidává titan do vysokopecní vsázky (nebo větru).
- ozřejmíte si redukci dalších vybraných prvků ve vysoké peci;



### Výklad

Vysokopecní proces je definován jako proces redukční v šachtové peci. Redukce železa a doprovodných prvků z jejich oxidů a jiných sloučenin je hlavním úkolem procesu.

#### Koloběh prvků ve vysoké peci

Cirkulujícími prvky jsou ty, které přestupují do plynné formy ve spodní části pece a vystupují do oblasti nízkých teplot, kde kondenzují na povrchu vsázky a koksu.

Když tento vsázkový materiál sestoupí do oblasti rozporu a nístěje, tak se taví a prvky přestupují opět do plynné fáze. Plynné prvky stoupají s proudem pecního plynu přes horní oblast vysoké pece a kondenzují za současné reoxidace. Ke koloběhu mají sklon zinek, olovo, sodík, draslík a některé další prvky.

Akumulace kolujících prvků zapříčiňuje snížení výrobnosti a vyšší spotřebu redukovadla, poruchy pochodu, tvorbu nasazenin a snížení doby životnosti agregátu.

U evropských pecí se vstup těchto prvků pohybuje v případě alkálií v rozmezí od 1,5 – 5 kg / t s.ž. a 0,05 – 0,25 kg/ t s.ž. v případě Zn a Pb.

### Redukce manganu

Mangan je v rudách obsažen jako oxid  $MnO$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ , dále jako uhličitan  $MnCO_3$ . Tyto oxidy obsahují dále křemičitany a manganaté ferity. Manganaté oxidy se dále člení na:

- 1) Snadno redukovatelné:  $MnO_2$  a  $Mn_2O_3$  za vzniku  $Mn_3O_4$  a kyslíku.
- 2) Těžko redukovatelné:  $Mn_3O_4$  a zvláště pak  $MnO$  jsou oxidy velmi stálými a těžce redukovatelnými.

Nejméně manganu (0,1 až 0,3 %) bývá v hematitových a magnetitových rudách, zatímco ocelky obsahují 2 až 12 % manganu. Železné rudy s 12 až 30 % manganu se nazývají železo-manganové, zatímco rudy bohatší na mangan jsou označovány jako manganové.

Největší význam ze všech oxidů manganu má při redukci ve vysoké peci  $MnO$ . Je redukovatelný pouze uhlíkem při vysokých teplotách.



Obdobně pro reakci:



Oxid manganičitý  $MnO_2$  (pyroluzit) je základním minerálem čiaturských a nikopolských manganových rud.

Reakce vzniku  $MnO_2$ :

nad 525°C:



Pro reakci vzniku  $Mn_2O_3$ :

nad 900°C:



$Mn_3O_4$  (hausmanit) oxid manganato – manganičitý se podobá svou strukturou magnetitu. Pro reakci vzniku  $Mn_3O_4$ :

nad 1 180°C:



Z termodynamického hlediska je pak nejméně stálým oxid  $MnO_2$  (pyroluzit), patřící do sféry vyšších oxidů, který se redukuje oxidem uhelnatým a vodíkem na  $Mn_2O_3$ , už za pokojových teplot. Reakce je v podmínkách vysoké pece nezvratná a je silně exotermická:



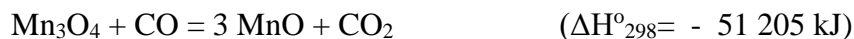
Shodně pak z termodynamického hlediska málo stály je oxid  $Mn_2O_3$  (manganit). Redukce probíhá za účasti oxidu uhelnatého nebo vodíku. V podmínkách vysoké pece je tato reakce nezvratná a je silně exotermická a je ukončena již při teplotách 400 – 500 °C:



Oxid  $Mn_3O_4$  (hausmanit) je dalším z řady obtížněji redukovatelných. Redukce v podmínkách vysoké pece je však zvrtná a probíhá v teplotním intervalu 600 – 1000 °C:



Vyšší oxidy manganu, pokud jsou ve vysokopecní vsázce, mohou být tedy redukovány oxidem uhelnatým i vodíkem. Je však také možné, že větší kusy  $Mn_3O_4$  zcela nepřejdou na  $MnO$  v teplotní oblasti nepřímé redukce a zčásti budou redukovány uhlíkem:



Nepřímá redukce vyšších oxidů manganu je doprovázena uvolňováním značného tepla, což je jednou z příčin vysoké teploty sazebního plynu a značných ztrát manganu těkáním.

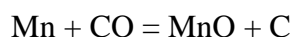
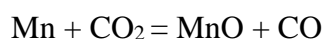
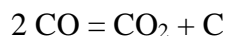
Redukce manganu z oxidu  $MnO$  oxidem uhelnatým nebo vodíkem není možná. Redukce manganu je možná pouze uhlíkem a je silně endotermická.



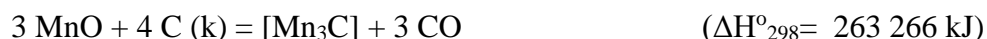
Přímá redukce manganu z MnO probíhá podobně jako redukce wüstitu za účasti plynné fáze. Jedná se o reakce endotermické. Důležitou podmínkou pro průběh redukce je vysoká teplota, která zajišťuje potřebnou koncentraci CO v plynu z Boudouardovy reakce:



Nicméně mnohem příznivější podmínky pro přímý styk MnO s uhlíkem obsaženým v koksu jsou až v kapalně fázi. Přímá redukce je zvrtná a v opačném směru probíhá intenzivně při teplotách 600 až 700 °C. V podmínkách vysoké pece je průběh této reakce malý, protože při uvedených teplotách není ještě mangan vyredukován. K oxidaci manganu oxidem uhelnatým pak dochází za následujících reakcí:



Vyloučený uhlík je podobný uhlíku vyloučenému z rozpadu oxidu uhelnatého přičemž železo i mangan působí katalyticky. Při teplotách intenzivní redukce oxidu MnO, tj. nad 1300 °C se přednostně tvoří karbidy manganu, z nichž převažuje karbid Mn<sub>3</sub>C, tomuto vzniku karbidů manganu ve vysoké peci nelze zabránit. Uvážíme-li např. reakci:



Při teplotě okolo 1200 °C přechází podstatná část MnO do primární strusky a slučuje se s SiO<sub>2</sub> dříve než je vyredukována.

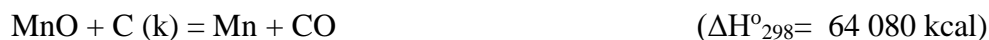
### ***Redukce manganu ze strusky***

Konečná vysokopecní struska bude vždy obsahovat určitou část Mn pokud jsme ho přidali do vsázky, protože se redukce při určité koncentraci MnO zastaví. Koncentrace MnO ve strusce potom záleží na bohatosti vsázky na mangan, výšce teplotě v nístěji, zásaditosti a měrném množství strusky. Pokud tedy chceme dosahovat nízkých koncentrací MnO ve strusce je nutné zajistit:

- 1) Chudou vsázku na Mn
- 2) Vysokou teplotu v nístěji

- 3) Vysokou zásaditost strusky
- 4) Vysoké měrné množství paliva

Pro zvýšení obsahu manganu v surovém železe je nutná přítomnost oxidů CaO a MgO, které mají větší chemickou afinitu k SiO<sub>2</sub>, než jakou má MnO. Pozitivní vliv zvýšené zásaditosti strusky na redukci manganu probíhá následovně:



Přítomnost CaO ve strusce je účinnější než přítomnost MgO, neboť vazební energie Ca<sup>2+</sup> s křemičitanovými anionty je asi dvounásobná proti vazební energii Mg<sup>2+</sup>. Přesto je určitá koncentrace MgO ve strusce příznivá, neboť snižuje viskozitu strusky. Z tohoto důvodu pak bývá, při výrobě feromanganu, část vápence nahrazována dolomitem. Snížená viskozita strusky pak umožňuje zvýšit její zásaditost bez nebezpečí, že by docházelo k potížím při odpichu.

Přítomností železa se snižuje teplota redukce manganu a reakce se urychluje. To má pro vysokou pec mimořádný význam, neboť při teplotách redukce manganu ze strusky je veškeré železo téměř již vyredukované a roztavené.

Z praxe je známo, že při zpracování železných rud obsahujících mangan se dosahuje větší výtěžnosti manganu než při používání manganových rud nebo ocelářských strusek (nikopolských rud) jako manganu - nosných součástí vsázky. Lze to vysvětlit dokonalejším stykem MnO s vyredukovaným železem v oblasti redukce manganu a možností okamžitého rozpouštění manganu v železe.

Stupeň redukce manganu a jeho přechodu do surového železa (výtěžnost) je ovlivňován čtyřmi základními činiteli:

- 1) teplotou v nístěji
- 2) zásaditostí strusky
- 3) měrným množstvím strusky
- 4) koncentrací manganu v železe, resp. jeho relativním množstvím ve vsázce

Poslední vliv pak souvisí nejen s redukcí, nýbrž i s těkáním manganu. Těkání manganu je podporováno vysokou teplotou v šachtě a sazebně vysoké pece.

Obsah manganu v železe může být i prudce snížen vlivem dmýchání uhlovodíkových paliv nebo porušené výfučny, která zapříčiní náhle ochlazení, zároveň se však zvyšuje obsah manganu ve strusce. Obohacováním větru kyslíkem se snižuje teplota plynu v sazebně a i když současně vzrůstá teplota v nístěji, ztráty manganu těkáním klesají.

### Redukce křemíku

Část křemíku, který se ve vysoké peci redukuje, vždy přechází do surového železa. Zbytek nevyredukovaného křemíku přechází do strusky, kde je jednou ze základních složek. Hlušina železných a manganových rud, až na malé výjimky, obsahuje  $\text{SiO}_2$  a taktéž  $\text{SiO}_2$  je v popelu koksu. Křemík se rozpouští v železe ve všech poměrech a tvoří silicidy  $\text{FeSi}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}_2$  a  $\text{Fe}_2\text{Si}_5$ . Při vysokých teplotách je stálý pouze  $\text{FeSi}$ .

Mimo  $\text{SiO}_2$ , který je termodynamicky stálý, existují tři metastabilní oxidy:

- 1)  $\text{SiO}$
- 2)  $\text{Si}_2\text{O}_3$
- 3)  $\text{Si}_3\text{O}_4$ .

$\text{SiO}$  je taky nazýván (monoxidem, nebo suboxidem křemíku) má pro vysokopecní pochod značnou důležitost a to zejména pro jeho nepatrnou hustotu. Tato vlastnost způsobuje obtíže v chodu pece při nadměrné teplotě v nístěji.

Získává se reakcí křemíku s  $\text{SiO}_2$  ve vakuové peci při teplotách 1420 až 1500 °C:



Redukce křemíku vodíkem probíhá i při velmi vysokých teplotách jen v nepatrném rozsahu:



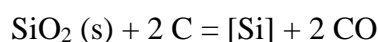
Výpočty se zjistilo, že redukce  $\text{SiO}_2$  vodíkem a oxidem uhelnatým vede pouze ke vzniku  $\text{SiO}$  a reakční prostor musí být dokonale zbavován plynné reakční zplodiny. Redukce křemíku z  $\text{SiO}_2$  ve vysoké peci je možná jen uhlíkem a reakce přitom probíhá ve dvou stupních:



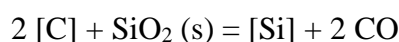
Vyredukovaný křemík se slučuje se železem na křemičitan železa FeSi, který je stálý jen při vysokých teplotách  $T_1 = 1420 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tímto způsobem se snižuje teplota připadající na redukci křemíku z  $\text{SiO}_2$  uhlíkem.



Vliv rozpouštění křemíku v železe na teplotu redukce je větší než vliv rozpouštění manganu v železe na redukci MnO, což souvisí se vznikem silicidu. Redukce křemíku za přítomnosti železa:



Při teplotách redukce křemíku je již vyredukováno železo, které se postupně nasycuje uhlíkem. Je tedy nutno předpokládat, že se tento uhlík podílí na redukci křemíku také:



Ve vysoké peci se určitá část  $\text{SiO}_2$  slučuje ještě v tuhém stavu s CaO za vzniku křemičitanů, čímž se značně ztěžuje redukce křemíku. Např. redukce křemíku z  $\text{CaSiO}_3$  podle reakce:



Reakce začíná probíhat až při teplotách nad  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  a dosažení 1,8 % Si v železe je třeba teploty nad  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ve vysoké peci se Si redukuje z roztavené strusky do železa. Při přechodu  $\text{SiO}_2$  nebo tuhých křemičitanů do strusky se poměr znovu mění a teplota redukce křemíku se snižuje.

Přechod  $\text{SiO}_2$  do roztavené strusky mění i kinetické podmínky redukce křemíku. Redukce probíhá rychleji pravděpodobně vlivem zlepšeného styku  $\text{SiO}_2$  s uhlíkem koksu a také možností reakce  $\text{SiO}_2$  s uhlíkem, který je rozpuštěn v železe.

Základními činiteli ovlivňující redukci křemíku ve vysoké peci a jeho rozpouštění v surovém železe jsou:

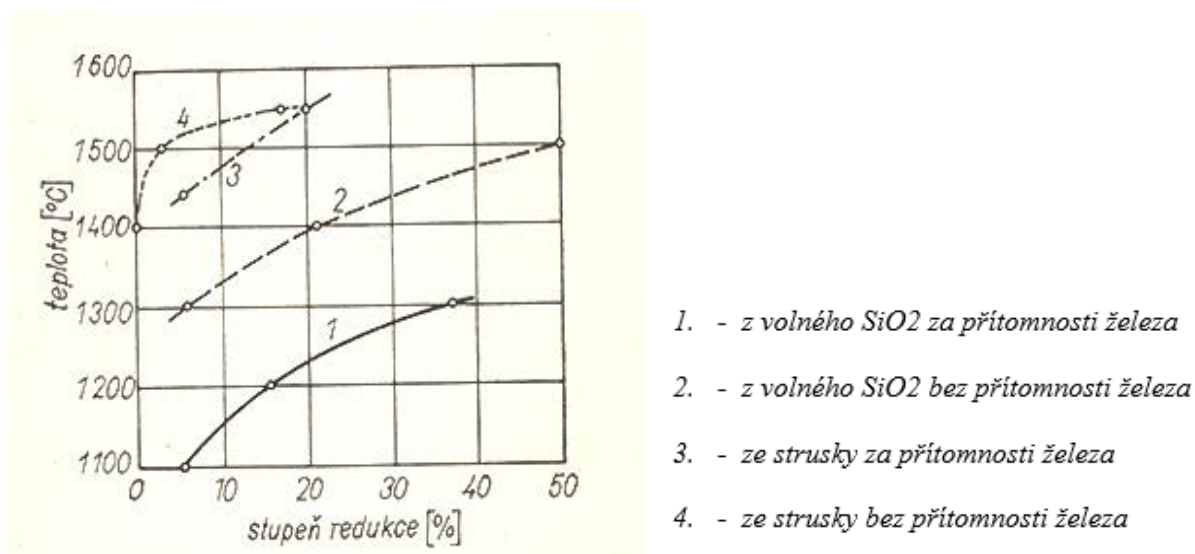
- 1) teplota v nístěji
- 2) chemické složení a fyzikální vlastnosti strusky
- 3) množství strusky
- 4) redukovatelnost rudné vsázky

Teplota v nístěji určuje teplotu strusky v této části pece a obsah křemíku v surovém železe je přímo úměrný teplotě strusky. Nedostatečné ohřátí strusky způsobuje, že obsahuje mnoho

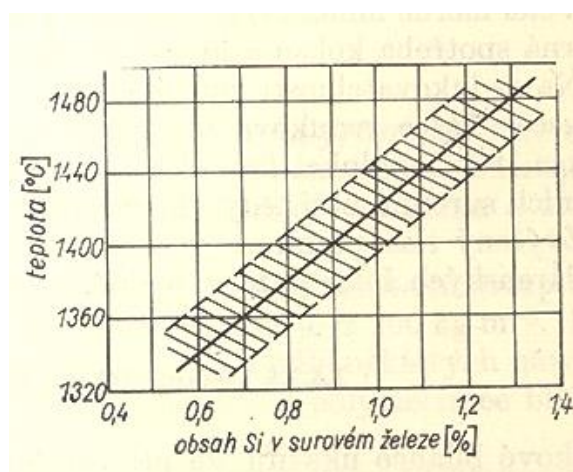
FeO, který může oxidovat křemík a snižovat jeho obsah v surovém železe. Podobně se chová i MnO. Koncentrace MnO je do jisté míry závislá na koncentraci křemíku v železe. Oxidace křemíku:



Větší měrné množství strusky je výhodné pro redukci křemíku, avšak tím vzrůstá měrná spotřeba koksu a klesá výrobnost. Na redukovatelnosti rudné vsázky závisí koncentrace FeO a MnO v primární strusce. Zvýšený tlak plynu ve vysoké peci omezuje redukci křemíku. Teplotní závislost stupně redukce křemíku přináší obr.27. Závislost mezi teplotou strusky s obsahem křemíku v surovém železe přináší obr.28.



Obr. 27 Teplotní závislost stupně redukce křemíku



Obr. 28 Závislost mezi teplotou strusky s obsahem křemíku v surovém železe

## Redukce fosforu

Fosfor obsažený ve vsázce, nejčastěji jako fosforit  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  nebo také jako vivianit  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , přechází z velké části do vyrobeného surového železa. K dosažení požadovaného obsahu fosforu je nutno se zaměřit na volbu vhodné vsázky tak, abychom nepřekročili daný limit. Největšími zdroji fosforu, který vstupuje se vsázkou do vysoké pece jsou:

- 1) aglomerát
- 2) upravená ocelářská struska
- 3) koks

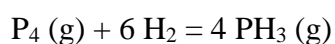
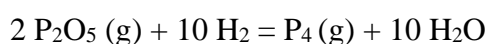
Vysokému obsahu fosforu pak předcházíme:

- 1) vhodná volba aglomerační směsi pro spékání
- 2) kvalitní koks s minimálním množstvím popela

U omezení obsahu fosforu u ocelářské strusky narážíme na problém jeho koloběhu a navyšování, kde ocelářská struska s poměrně vysokým obsahem železa vnese určitý podíl fosforu, který přechází do surového železa a toto surové železo znovu předá fosfor při ocelářských pochodech ocelářské strusce.

Při teplotách redukce je oxid fosforečný pouze v plynném stavu. Při redukci vodíkem vznikají jako přechodné nebo konečné produkty fosfor a jeho nižší oxidy (fosforovodík) různé kyseliny a vodní pára, přičemž elementární fosfor se redukuje pouze při vysokých teplotách.

Redukce fosforu:

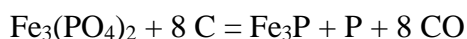
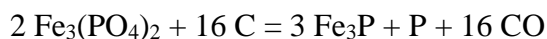


Podobně pak dochází i reakcím s oxidem uhelnatým. Avšak v podmínkách vysoké pece může probíhat redukce jen v oblastech s malou koncentrací  $\text{CO}_2$  nebo  $\text{H}_2\text{O}$  v plynu.

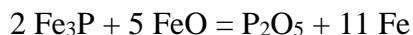
Probíhá pak silně endotermická přímá redukce:



Při redukci vivianitu se tvoří fosfidy železa  $\text{Fe}_2\text{P}$  nebo  $\text{Fe}_3\text{P}$ . Redukce vodíkem začíná už při teplotě kolem  $400^\circ\text{C}$ , avšak končí až při teplotě  $1300^\circ\text{C}$ . Podobně probíhá i redukce oxidem uhelnatým, takže je nutno opět uvažovat přímou redukci:



Fosfidy mohou být dále oxidovány oxidem železnatým podle reakce:



Fosfor může být tedy dokonale redukován až po redukcí železa. Redukce fosforu z fosforitu  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  uhlíkem, může probíhat až při teplotě nad  $1100^\circ\text{C}$  a je rovněž silně endotermická.



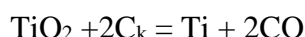
Začátek redukce fosforu z  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  spadá do teplot nad  $1100^\circ\text{C}$  kdy už se začíná tvořit struska. Většina fosforu obsaženého v rudách se proto redukuje až z kapalné fáze. Při redukcí se postupně snižuje koncentrace  $\text{P}_2\text{O}_5$  ve strusce a po dosažení určité mezní hodnoty se pochod zastavuje.

Redukce fosforu ve vysoké peci je tedy téměř dokonalá. Zásaditost strusky v rozmezích, která jsou obvyklá při výrobě kteréhokoli druhu surového železa, stupeň redukce fosforu téměř neovlivňuje. Jeho koncentrací v surovém železe nelze tedy ovlivňovat jiným způsobem než volbou vhodných surovin.

Hlavní příčina nemožnosti převedení fosforu do strusky je v redukční atmosféře vysoké pece a v poměrně vysokých teplotách v nístěji.

### **Redukce titanu**

Ve vysoké peci probíhá redukce titanu jen přímou cestou.



Konečným produktem je  $\text{TiC}$ , který se rozpouští v železe

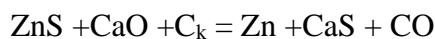
### **Redukce chromu**

Chrom se redukuje velmi obtížně uhlíkem při vysokých teplotách.

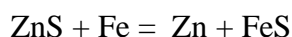


### **Redukce zinku**

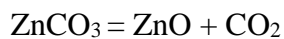
Zinek taje při  $420^\circ\text{C}$  a vře při  $907^\circ\text{C}$ . Teplota redukce  $\text{ZnO}$  je o něco vyšší. Sfalerit  $\text{ZnS}$  může reagovat jak s uhlíkem za přítomnosti  $\text{CaO}$



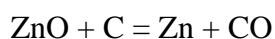
Tak i se železem



Smitshonit  $\text{ZnCO}_3$  se poměrně snadno rozkládá



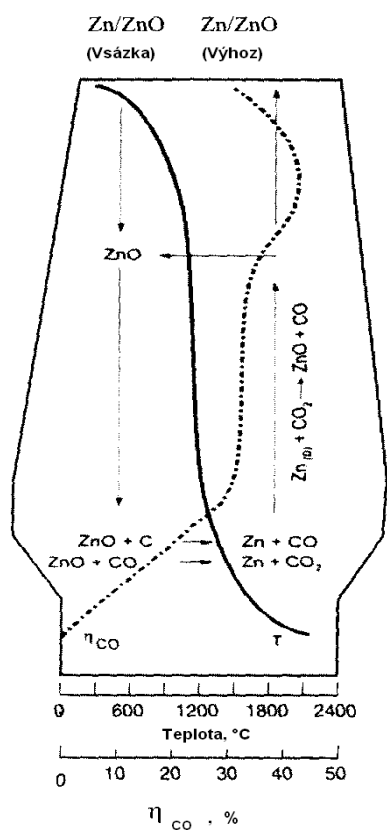
a uvolněný  $\text{ZnO}$  se redukuje uhlíkem



Cesta k minimalizaci problémů se zinkem - respektování termodynamických, teplotních a chemických účinků. Většina technologických opatření snižuje akumulaci i škodlivý vliv zinku – např. :

- klidný chod pece s vysokým podílem zavážení na periferní oblast průřezu
- snížení teplotní úrovně zinkových par, kondenzujících při nižší teplotní diferenci

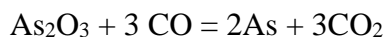
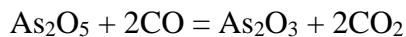
Schéma cirkulace zinku ve vysoké peci přináší obr. 29.



Obr. 29 Cirkulace Zn ve vysoké peci

## Redukce arzenu

Arzén patří k prvkům, které znehodnocují surové železo. Jeho redukce probíhá velmi snadno a téměř úplně:



### Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- přímá redukce manganu;
- výtěžnost manganu;
- monoxid (suboxid) křemíku;
- řízení obsahu křemíku v surovém železe;
- mimopecní úprava složení surového železa;
- kumulace zinku ve vysoké peci;



### Otázky:

- Jaká je výtěžnost manganu u ocelářského a slévárenského sur. železa?
- Proč se v posledním období snižuje obsah manganu v surovém železe?
- Vyšší teplota zvyšuje, nebo snižuje obsah manganu v surovém železe?
- Křemík z  $\text{SiO}_2$  se redukuje přímo, nebo nepřímo?
- Přítomnost železa napomáhá, nebo brzdí redukci křemíku?
- Které faktory umožňují řídit obsah železa v surovém železe?
- Proč je výroba surového železa s vysokým obsahem křemíku dražší?
- Jak možno regulovat obsah fosforu v surovém železe?
- Proč se titan přidává do vysoké pece?
- Proč je chrom považovaný za škodlivý prvek?
- Proč se zinek považuje za škodlivý prvek?



### Doporučená a použitá literatura:

1. Brož, L. Teoretické základy výroby železa, SNTL/ALFA, Praha, 1975, 404 s.

## 8 Produkty vysokopecní výroby

### Členění kapitoly:

- Jednotlivé produkty vysokopecní výroby;
- Definice a druhy vysokopecní strusky;
- Základní vlastnosti vysokopecní strusky;
- Samoregulační schopnost strusky;
- Úloha a využití vysokopecní strusky;
- Druhy surového železa;
- Využití vysokopecního plynu.



**Čas potřebný ke studiu: 180 minut**



### Cíl: Po prostudování této kapitoly

- zopakujete si molekulovou a iontovou teorii strusek;
- budete znát samoregulační mechanismus strusky ve vysoké peci;
- seznámíte se s vlivem chem. složení a teploty na vlastnosti strusky;
- budete znát základní způsoby využití vysokopecní strusky;



### Výklad

#### Surové železo

Pod pojmem surové železo se rozumí slitina železa a uhlíku s obsahem uhlíku nad 2 %, která obsahuje prvky v množství stejném nebo nižším než je uvedeno v normě. V České republice v současnosti platí norma ČSN EN 10001 (420041), která je identická s EN 10001/1990 a je vydána se souhlasem CEN. Surové železo je určeno k dalšímu přepracování v tekutém stavu na ocel nebo litinu. Surové železo je dodáváno buď v tekutém stavu, nebo v tuhém stavu ve formě housek nebo jiných podobných výrobků, popřípadě ve formě granulátu.

Podle chemického složení se surová železa dělí na nelegovaná a legovaná.

Nelegovaná surová železa se podle dalšího zpracování rozdělují na surová železa ocelářská, surová železa slévárenská a další nelegovaná surová železa.

Ocelářská surová železa se dále dělí na surová železa s nízkým obsahem fosforu a s vysokým obsahem fosforu.

Slévárenská surová železa se dělí na železa obyčejná, pro která se nedoporučuje užívat různé tradiční názvy jako železa s nízkým, středním či vysokým obsahem fosforu, hematit, Cleveland apod., ale zkratkou daných normou jako Pig-P1 Si, Pig-P3 Si, Pig-P6 Si, Pig-P12 Si a Pig-P17 Si, dále na železa s kuličkovým grafitem, železa s kuličkovým grafitem a vyšším obsahem manganu a na železa s nízkým obsahem uhlíku.

Legovaná surová železa se dělí na zrcadlovinu a další legovaná železa.

Na českých vysokopecních závodech se v praxi ještě stále užívá tradičního dělení surových želez na surová železa ocelářská, slévárenská a speciální.

Orientační složení ocelářského surového železa:

C - 4,5 %

Mn - pod 1 %

Si - pod 1 %

S - pod 0,03 %

P - pod 0,2 %

V jednotlivých výrobních závodech se vyráběné surové železa dále dělí na jakostní třídy podle obsahu síry. Např. Třída I - S < 0,01

Třída II - S < 0,02

Třída III - S < 0,03

Podniková norma dále obvykle určuje maximální obsah dalších prvků podle výrobního sortimentu podniku (např. –Cr, P, Cu, Mn, Ti apod.)

Orientační složení slévárenského surového železa:

Slévárenské surové železo obvyčné :

C - 4,3 %

Mn - pod 1 %

Si - 1,6 – 4,2 %

S - pod 0,03 %

P - pod 0,3 %

Dále se vyrábějí „slévárenské speciály“ studené, nebo teplé podle požadovaného obsahu Si, nebo Mn. Často se vyrábí nízkofosforaté slévárenské surové železo – hematit, které má velmi nízký obsah fosforu (do 0,15 %). Ojediněle se ve vysokých pecích vyrábí feromangan.

V tekuté fázi železo reaguje s uhlíkem intenzivněji a obsah uhlíku v železe se v rozporu zvyšuje na 3 – 3,5 % C. Při  $t > 1000$  °C se uhlík koksu stává silnějším redukovadlem než oxid uhelnatý. Finální nauhličování až na odpichovou hodnotu probíhá v nístěji, kde je kov v těsném styku se sloupcem ponořeného koksu.

Hlavní reakce nauhličování v nístěji probíhá dle schématu :



Obsah uhlíku na rozdíl od křemíku a manganu není závislý na parametrech vysokopecního pochodu, ale jen na obsahu jiných prvků v surovém železe a na teplotě železa. Např. nauhličování podporují Mn, Cr, V, Ti. Prvky jako Si a P obsah uhlíku snižují, neboť tvoří s uhlíkem stabilnější sloučeniny než železo.

## Vysokopecní struska

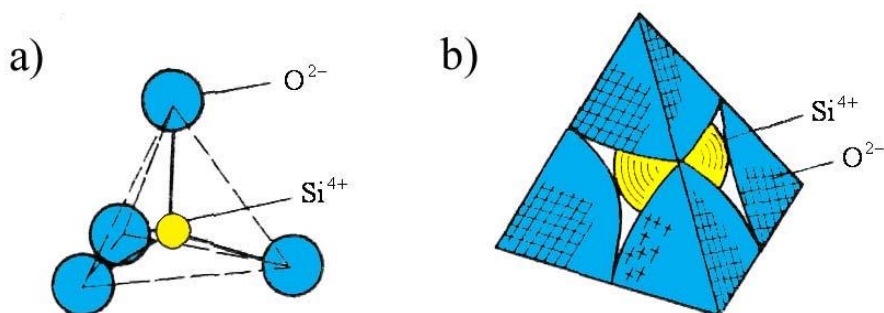
### Struktura křemičitanů- teorie

Oxidy a křemičitany mají prostorovou mřížku složenou z kationtů a aniontů. Rozměr základní strukturní buňky je ovlivňován velikostí kationtů. Jsou-li poloměry různých kationtů jen málo odlišné, pak oxidy těchto kovů mohou tvořit tuhé roztoky, jako např. FeO s MnO, FeO s MgO, FeO s Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apod. V opačných případech vznik roztoků není možný nebo je velmi omezený (např. CaO s MgO). Rozmístění iontů v jiných krystalických látkách je však složitější. Ve vysokopecních struskách má největší význam SiO<sub>2</sub>. Bylo zjištěno, že základní strukturní částicí všech křemičitanů (a tedy i strusek) je komplexní aniont SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> v němž jsou čtyři anionty kyslíku O<sup>2-</sup> vázány s jedním kationtem křemíku Si<sup>4+</sup>. Tato vazba je ze všech možných vazeb aniontů kyslíku s kationty nejstálější a pokud jde o srovnání s jinými křemičitanovými anionty, je také nejjednodušší. Aniont SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> má takové uspořádání, že kationt Si<sup>4+</sup> je uprostřed tetraedrů, a v jeho vrcholech jsou umístěny anionty kyslíku (viz Obr.30, 31). Jedna ze dvou valencí každého atomu kyslíku je využita na vazbu s atomem křemíku, kdežto druhá valence je volná. Anionty SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> mohou být buď samostatné, nebo vzájemně spojené svými anionty kyslíku. V takových případech je jeden aniont kyslíku společný dvěma tetraedřům a nazývá se kyslíkový můstek. Při využití jednoho anionu kyslíku jako spojovacího můstku vzniká komplexní aniont Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup> a v takovém případě na dva kationty křemíku připadá sedm aniontů kyslíku. Spojí-li se tři nebo čtyři tetraedry SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>,

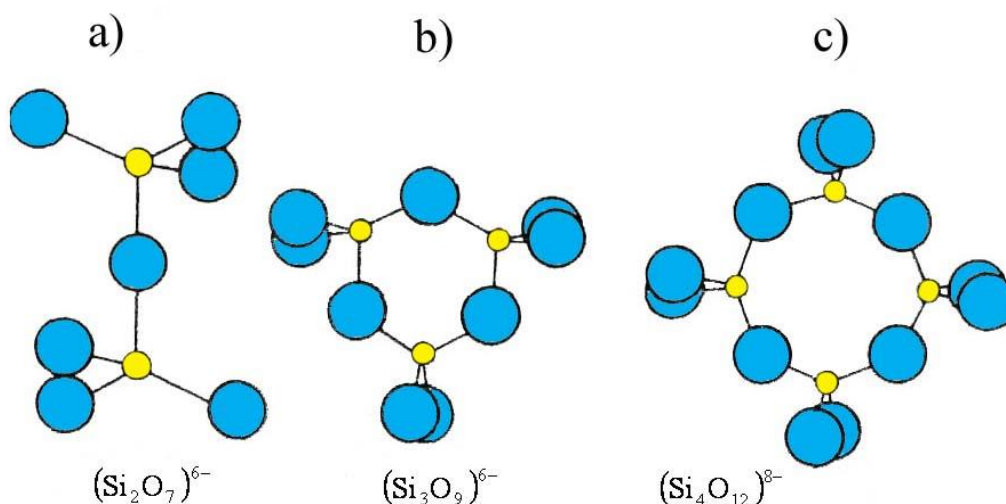
vznikají anionty  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$  a  $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ , atd. Schéma spojování křemičitanových tetraedru je uvedeno na (Obr.4).

Zvětšováním tetraedrových seskupení klesá elektrický náboj připadající na jeden iont křemíku a zároveň klesá poměr O/Si. To je způsobeno zvětšováním počtu iontů kyslíku s plně vázanými valencemi (kyslíkových můstků).

U roztavených křemičitanů je příslušná krystalická mřížka značně deformována, avšak její základní uspořádání se zachová. Proto se roztavené křemičitan v oblasti nad bodem tání podobají jak z energetického, tak i ze strukturního hlediska tuhým křemičitanům, neboť energie tepelného pohybu příslušných iontů svoji hodnotu podstatně nemění.



Obr.30 Křemičitanový základní tetraedr  $\text{SiO}_4^{4-}$   
 a) schématické znázornění  
 b) v řezu tetraedru středy anionů  $\text{O}^{2-}$



Obr.31 Schéma spojování křemičitanových tetraedrů

## Viskozita struskových tavenin

Viskozita, jako jedna z dynamických charakteristik tavenin významně ovlivňuje proudění redukčního plynu v oblastech protékání strusky mezerami mezi rozžhavenými kusy koksu a zbylé části tuhé rudné vsázky.

Má určující vliv na rychlost difúzních procesů (dle Rostovceva je rychlost difúze nepřímo úměrná viskozitě) jak v samotné strusce, tak i mezi struskou a kovem.

Viskozita je definována jako vnitřní tření, vznikající mezi jednotlivými elementárními, rovnoběžnými vrstvami taveniny, které se pohybují různou rychlostí. Příčinou viskozity je vzájemná přitažlivost mezi částicemi taveniny a tepelný pohyb těchto částic, který způsobuje migraci mezi sousedními vrstvami taveniny. Představuje tedy vzájemné působení mezi atomy, molekulami a ionty taveniny.

Hodnotu dynamické viskozity  $\eta$ , která závisí především na povaze taveniny a na teplotě, lze určit ze síly  $F$ , potřebné k překonání vnitřního tření mezi elementárními vrstvami.

$$F = \eta \cdot A \cdot \frac{dv}{dx}$$

kde  $F$  je síla potřebná k překonání vnitřního tření (N),

$A$  - velikost styčného povrchu obou vrstev ( $m^2$ ),

$\frac{dv}{dx}$  - gradient rychlosti dvou vrstev taveniny vzdálených o  $dx$  ( $s^{-1}$ ),

$\eta$  - součinitel vnitřního tření (dynamické viskozity) (Pa.s).

Tavitelnost, viskozita, entalpie; to jsou jedny z nejdůležitějších fyzikálních vlastností strusky

**Tavitelnost**, též teplotu tání strusky lze definovat jako porušení jejich prostorových mřížek takovým způsobem, že s teplotou vzrůstající energie tepelného pohybu částic krystalové mřížky překoná přitažlivé síly působící mezi těmito částicemi. Tavitelnost strusek je pojmem poměrně složitým a to z toho důvodu, že struska představuje vícesložkovou soustavu, ve které přechod z tuhého stavu do taveniny neprobíhá vždy jednoznačně.

Významný vliv na proudění plynu ve spodní části vysoké pece má **viskozita**, jejíž převrácenou hodnotou je tekutost. Viskozita roztavené strusky je vyvolána vnitřním třením, vznikajícím mezi jednotlivými elementárními vrstvami taveniny, pohybujícími se různou rychlostí. Nízká viskozita společně s promícháváním strusky urychlují odsíření surového železa. Z tohoto důvodu je účinnější tzv. *horní odsíření* ve vysoké peci, kdy kapky a

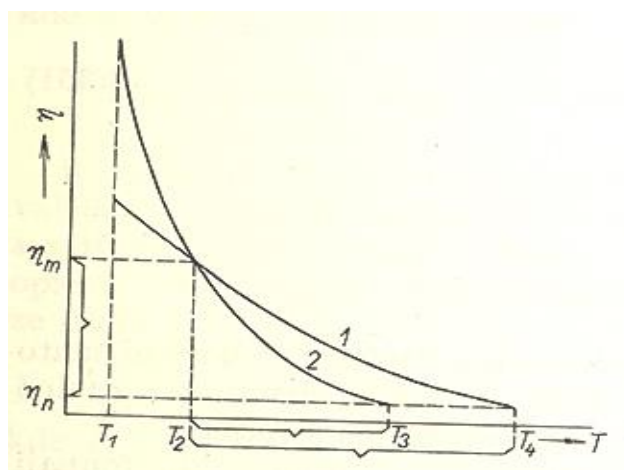
praménky surového železa protékají nahromaděnou vrstvou strusky v nížeji vysoké pece, než tzv. *spodní odsíření* na rozhraní mezi ustálenými vrstvami obou produktů.

**Entalpie** strusky je charakterizována množstvím tepla, které struska odvádí z vysoké pece. Její hodnota, která se pohybuje v rozmezí 1 800-2000 kJ . kg<sup>-1</sup>, je závislá na teplotě a chemickém složení strusky. Teplota strusky vytékající z vysoké pece bývá 1 500 - 1 560°C.

Jak již bylo zmíněno, struska je nejen „odsířovacím prostředkem“, ale je vnímána i jako vedlejší produkt, určený k dalšímu zpracování a to z důvodů:

- ✓ snížení celkových nákladů na výrobu surového železa
- ✓ jejího dalšího využití ve stavebnictví a jinde

V praxi se často používají termíny *krátká* a *dlouhá* struska. Tyto pojmy souvisí s rychlostí tuhnutí strusky. Když je časový interval z pracovní teploty po ztuhnutí strusky krátký – hovoříme o *krátké* strusce (zásadité), když je tento interval dlouhý, hovoříme o *dlouhé* strusce (kyselé). Závislost viskozity strusky na její teplotě přináší obr. 32.



Obr.32 Závislost viskozity strusky na její teplotě

1 dlouhá struska  
2 krátká struska

Dle vlastností strusky (její zásaditosti, teploty) a samozřejmě dle požadavků odbytu se z vysokopecní strusky dále vyrábí šterk, dlažební kostky, granulát pro cementářský průmysl, strusková vlna k použití jako izolační materiál, atd. V poslední době se zkoumají možnosti využití vysokopecní strusky v oblasti čištění znečištěných vod, jako náhrada cementu apod.

### Vznik vysokopecní strusky

Oxidy, které se nezredukovaly na kov, tvoří společně s některými dalšími prvky vsázku strusku. Jsou to zejména CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, BaO, malá množství oxidu titanu a železa, oxidy alkalických kovů, vanadu a dalších prvků. Do strusky přecházejí také sírany CaS, MgS, BaS, MnS, Na<sub>2</sub>S, K<sub>2</sub>S a v případě, je-li ve vsázce chrom, obsahuje struska i jeho karbidy.

Za počáteční teplotu vzniku strusky ve vysoké peci lze předpokládat teplotu začínajícího měknutí vsázky. Teplotní interval mezi tímto počátkem měknutí vsázky a úplným roztavením není stálý a mění se v závislosti na poměru přítomných látek. Přitom se tvoří nové chemické sloučeniny a tuhé roztoky, které snižují teplotu tání přítomných nebo nově vznikajících látek.

Struska, která se začíná tvořit, se nazývá **prvotní struska** neboli primární a jejímu vzniku předchází spékání částečně redukovaného aglomerátu. Toto spékání nemá jen fyzikální povahu, neboť se už během něj tvoří nové chemické sloučeniny nebo tuhé roztoky. Primární struska se vyznačuje vysokým obsahem FeO, popř. MnO. Obsah MnO je závislý především na jeho množství ve vsázce. Rozložení teplot a tedy i oblastí vzniku primární strusky může být velmi různé podle druhu vyráběného surového železa, mineralogického složení surovin, objemu pece, teploty dmýchaného větru a dalších technologických podmínek.

Primární struska postupně klesá vsázkou do oblastí s vyššími teplotami a její viskozita se snižuje. Přechází do těsnějšího styku se žhavým koksem, dokončuje se redukce železa a rozpouští se zbylé množství SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tím se mění chemické složení strusky a zvyšuje se její objem. Při nejvyšších teplotách se z ní redukuje také mangan, fosfor a křemík, avšak v oblasti výfúčen do ní přechází popel ze shořelého koksu. V těchto místech se struska také přechodně obohacuje FeO a dalšími oxidy kovů (z oxidačních oblastí), které jsou později znovu redukovány. Takto se neustále mění složení i vlastnosti strusky, která se proto nazývá **přechodová struska**.

**Konečná struska** pak musí mít takové chemické složení a fyzikální vlastnosti, aby byla schopna co nejdokonaleji odsířit surové železo, zabezpečila dokonalou redukci železa a vysoký stupeň redukce manganu a v neposlední řadě, aby snadno vytékala z pece. Tato struska obsahuje obvykle mezi 0,5 % až 0,8 % FeO. Taktéž je potřeba brát do úvahy další využití vysokopecní strusky (obsah MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atd.)

Pro práci vysoké pece je důležitá tzv. **samoregulační schopnost strusky**. Její princip spočívá v tom, že když struska má vysoký obsah FeO a MnO, má nízkou viskozitu (vysokou tekutost), rychle stéká do níže pece, nestačí se ohřát proudícím plynem a její viskozita je relativně nižší. V důsledku toho se rychlost tečení strusky zpomalí. Naopak, když je obsah

FeO a MnO nízký, struska stéká pomalu, má čas se ohřát a v důsledku nižší viskozity ztéká rychleji.

### Vlastnosti vysokopecní strusky

Z chemických vlastností vysokopecní strusky je nejdůležitější její zásaditost, která bývá vyjadřována jednoduchým nebo rozšířeným vztahem :

$$B_1 = \frac{w_{(CaO)}}{w_{(SiO_2)}},$$

$$B_2 = \frac{w_{(CaO)} + w_{(MgO)}}{w_{(SiO_2)} + w_{(Al_2O_3)}},$$

kde

$B_1, B_2$  je hodnota bazicity strusky (1),

$w$  - hmotnostní zlomek dané složky ve strusce (1).

Zásaditost neboli bazicitu je možno také definovat jako poměr zásaditých a kyselých složek (oxidů) strusky. Hodnota zásaditosti se obvykle pohybuje v rozmezí 0,9 až 1,2; přičemž celkový obsah těchto čtyř základních oxidů ve vysokopecní strusce bývá obvykle kolem 95 hmotnostních %.

### Vysokopecní plyn

Vysokopecní plyn je druhotní produkt procesů, probíhajících ve vysoké peci v průběhu výroby surového železa. Je to hořlavý, výbušný a jedovatý plyn. Hlavní hořlavá a jedovatá složka je CO. Na výhřevnosti se podílí i vodík a metan.

Složení vysokopecního plynu :

CO -	22 – 28 %
CO <sub>2</sub> -	14 -20 %
CO + CO <sub>2</sub> -	38-42 %
H <sub>2</sub> -	2 – 4 %
CH <sub>4</sub> -	0,3 – 0,8 %
N <sub>2</sub> -	53-57 %

Složení plynu závisí na mnoha faktorech, hlavně na množství paliva ve vsázce a na technologii řízení vysoké pece. Výhřevnost vysokopecního plynu závisí na jeho složení

pohybuje se kolem 4 MJ.m-3. Mez výbušnosti : spodní - 30 %, horní - 70 % . Kromě výhřevnosti je kritériem použitelnosti vysokopecního plynu množství prachu.

Vysokopecní plyn proudí ze sazebny čtyřmi a následně dvěma svislými plynovody, tzv. stoupačkami. Obsahuje podle provozních podmínek 2 až 60 gramů prachu v 1 m<sup>3</sup> plynu. Objem plynu a tím i jeho rychlost značně ovlivňuje jeho teplota.

Množství výhozu z vysoké peci ovlivňují fyzikální vlastnosti vsázky, dodržování správné technologie provozu, tepelný režim, množství dmýchaného větru, tlak na sazebně, způsob zavážení, konstrukce sazebny a sazebního zařízení.

Čištění vysokopecního plynu možno rozdělit na:

- Hrubé čištění plynu
- Polojemné čištění plynu
- Jemné čištění plynu



## Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy;

- surové železo;
- bazicita strusky, viskozita strusky, teplota tavení strusky;
- křemičitanový základní tetraedr  $\text{SiO}_4^{4-}$ ;
- samoregulační schopnost strusky;
- krátká struska, dlouhá struska;
- primární, přechodová konečná struska;
- vysokopecní plyn;
- čištění vysokopecního plynu;



## Otázky:

- Jak se dělí surové železo?
- Z čeho vzniká vysokopecní struska?
- Které 4 oxidy tvoří přibližně 95 % vysokopecní strusky?
- Které jsou nejdůležitější vlastnosti vysokopecní strusky?
- Co je primární, přechodová a konečná struska ve vysoké peci?
- Co je krátká a dlouhá struska?
- Co je samoregulační schopnost strusky?
- K jakým účelům se používá vysokopecní struska?
- Vznik vysokopecního plynu;
- Čištění vysokopecního plynu;



## Úloha k řešení:

Stanovte množství volných zásad ve 100 kg vápence a množství přídatku tohoto vápence na 100 kg rudy tak, aby ve vysoké peci vznikl a struska požadovaného složení. Složení surového železa : C 4,3%; Si 1,2%; S 0,02. Zásaditost strusky  $B_1 = 1,05$  a  $B_2 = 1,2$ ;  $\lambda_{\text{Fe,P,Si}} = 0$ ;  $\lambda_{\text{Mn}} = 0,02$ ;  $\mu_{\text{Fe}} = 0,003$ ;  $\mu_{\text{Mn}} = 0,05$ ;  $\mu_{\text{P}} = 0$ .

Chemické složení rudy a vápence (%)

Surovina	Fe	Mn	P	S	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Železná ruda	49,9	0,17	0,024	0,02	4,8	2,5	13,5	1,18
Vápenec	0,13	0,03	0,02	0,02	53,4	0,5	0,7	0,12



## Doporučená a použitá literatura:

1. Brož, L. Teoretické základy výroby železa, SNTL/ALFA, Praha, 1975, 404 s.
2. Definice a rozdělení surových želez, ČSN, EN 10001 (420041), 1994

## 9 Odsiřování ve vysoké peci

### Členění kapitoly:

- Zdroje a formy síry ve VP ;
- Mechanismus odsiřování ve vysoké peci;
- Termodynamika odsiřovacích reakcí ve vysoké peci;
- Odsiřování pomocí CaO a dalších sloučenin;
- Odsiřování mimo vysokou pec;



**Čas potřebný ke studiu: 120 minut**

### Cíl: Po prostudování této kapitoly

- pochopíte strukturu zdrojů síry ve VP;
- budete znát mechanismus odsiřování ve vysoké peci;
- budete vědět jaké odsiřovací prostředky se používají ve vysoké peci;
- poznáte faktory ovlivňující účinnost odsiřování ve vysoké peci;
- pochopíte vliv přítomnosti některých prvků na zlepšení, nebo zhoršení odsiřování ve vysoké peci.
- pochopíte proč vysoká pec odsiřuje účinněji než ocelářenské agregáty.



### Výklad

Ještě v padesátých letech minulého století byla přítomnost síry v surovém železe naprosto nežádoucím jevem. Dnes se přítomnost síry v oceli dá hodnotit jako převážně nežádoucí. Výjimku totiž tvoří oceli s řízeným obsahem síry, jako jsou např. automatové oceli tj. lépe obrobitelné oceli se zvýšeným obsahem síry (např. v rozmezí 0,035 % - 0,055 %),

Přítomnost síry v oceli totiž způsobuje lámavost v tzv. červeném žáru. Síra také snižuje odolnost oceli vůči korozi, vrubovou houževnatost a její elektrotechnické vlastnosti. Škodlivě působí také v šedé litině, kde způsobuje bublinatost odlitků.

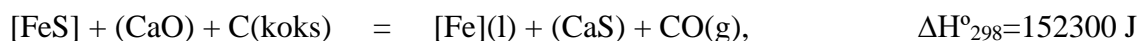
Síra do procesu výroby surového železa vstupuje o prostřednictvím vsázkových surovin, hlavně koksem (až 90 %), rudnou vsázkou (rudné suroviny obsahují cca 0,013 % síry) a jen minimálně zásaditými přísadami. V koksu je síra přítomna ve třech modifikacích; jako síra

organická, sulfidová a síranová v celkovém množství do 1 %. Značné množství síry přináší také náhradní paliva (těžké oleje, prachové uhlí, atd.). V rudné vsázce je síra po tepelné úpravě aglomerací nebo peletizací a disociaci přítomna jako FeS. Koks klesající šachtou vysoké pece v redukčním prostředí se ohřívá, ale jinak se mění jen minimálně. Stejně tak síra v něm obsažena. Při vstupu do oxidačních prostor dosahuje teplota koksu přibližně 1500°C. Uhlík koksu je před výfučnami oxidován na CO a síra na SO<sub>2</sub>. V plynu obsažený SO<sub>2</sub> stoupá spolu s redukčními plyny, v protiproudu se dostává do kontaktu s kapkami klesajícího surového železa, adsorbuje se na jejich povrchu a reaguje na FeS. Ve vysoké peci se tedy odsiřuje z FeS.

K největší míře odsíření dochází převážně v níštěji vysoké pece pod výfučnami, kdy kapičky surového železa obsahující FeS procházejí vrstvou zásadité strusky, jejíž výška dosahuje před odpichem 1 metr. Každá kapka surového železa má svůj povrch. Součet povrchů jednotlivých kapek dává velmi velkou mezifázovou hranici, proto je odsiřování velmi intenzivní. Účinek je ještě zesílen skutečností, že kapka surového železa se při svém poklesu potkává stále s další čerstvou struskou. Tomuto odsiřování se říká „*horní*“ a zde se odstraňuje převážná část síry.

Další etapa **odsiřování (spodní)** probíhá v místě styku vrstvy surového železa se struskou. Podíl tohoto odsiřování je stejný jako na ocelárně a má malý význam, protože je limitováno difuzí síry a kyslíku na mezifázovou hranici a difuzí produktů reakcí do objemu kovu a strusky.

Železo ve vysoké peci odsiřují látky, které mají vyšší afinitu k síře než železo. Jsou to zejména CaO a MgO. Protože je níštěj vysoké pece zaplněna kromě tavenin koksem (uhlíkem) a vysokopecní struska obsahuje velmi málo FeO je možno reakci odsíření napsat v tvaru :



Její rovnovážná konstanta má tvar:

$$K_a = \frac{a_{\text{Fe}(\text{l})} \cdot a_{\text{CaS}} \cdot p_{\text{CO}(\text{g})}}{a_{[\text{FeS}]} \cdot a_{(\text{CaO})} \cdot a_{\text{C}(\text{koks})}}$$

kde  $a$  je aktivita dané složky

$p_{\text{CO}(\text{g})}$  - parciální tlak CO (Pa)

Je-li možno předpokládat, že  $a_{Fe(l)}=1$  a  $a_{C(koks)}=1$  a vyjádříme-li  $a_{(CaS)}$  jako součin  $\gamma_{(S)} \cdot \chi_{(S)}$ , můžeme rovnovážnou konstantu vyjádřit ve tvaru:

$$K_a = \frac{\gamma_{(S)} \cdot \chi_{(S)} \cdot P_{r,CO(g)}}{\gamma_{[S]} \cdot \chi_{[S]} \cdot \gamma_{(CaO)} \cdot \chi_{(CaO)}},$$

kde  $\gamma_{(S)}$  je aktivitní součinitel síry ve strusce

$\gamma_{[S]}$  - aktivitní součinitel síry v surovém železe

$P_{r,CO(g)}$  - relativní parciální tlak CO (Pa),

$\chi_{(S)}$  - molární zlomek síry ve strusce

$\chi_{[S]}$  - molární zlomek síry v surovém železe (1),

$\chi_{(CaO)}$  - molární zlomek CaO ve strusce (1).

Mírou odsiřovací schopnosti strusky je pak *rozdělovací součinitel síry*  $L_S$ :

$$L_S = \frac{\chi_{(S)}}{\chi_{[S]}} = K_S \frac{\gamma_{[S]} \cdot \gamma_{(CaO)} \cdot \chi_{(CaO)}}{\gamma_{(S)} \cdot P_{r,CO(g)}}.$$

Přítomnost některých prvků výrazně ovlivňuje odsiřování tím, že zvyšuje, nebo snižuje aktivitní koeficient síry.

Nejvíce zvyšují aktivitní koeficient : uhlík, křemík a fosfor (obr.33).

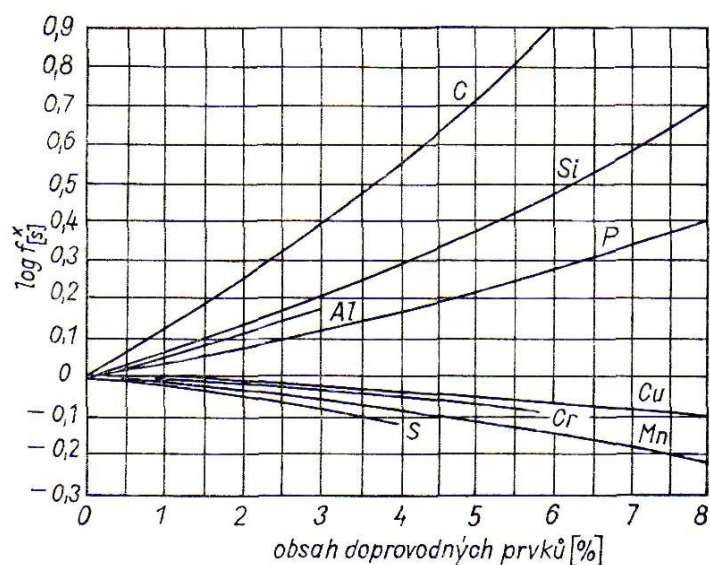
Ve vysoké peci je obsah těchto prvků podstatně větší než při ocelářských pochodech. Proto jsou ve vysoké peci podstatně lepší podmínky pro odsiřování než na ocelárně.

Z uvedených rovnic vyplývá že na odsiřování surového železa ve vysoké peci má příznivý vliv:

- zvýšená teplota, při níž vzrůstá hodnota rovnovážné konstanty  $K_S$ ,
- zvýšená bazicita strusky ( $a_{(CaO)}$ )

Aktivitu CaS ve strusce a parciální tlak CO není možno ve vysoké peci snižovat.

Snižování obsahu síry v surovém železe zvyšováním teploty v nístěji a bazicity strusky je doprovázeno zvyšováním měrné spotřeby koksu a tepla. Praxe ukázala, že takové snižování obsahu síry v surovém železe je efektivní jen do určité hranice. Při potřebě obsahu síry v surovém železe pod 0,01 %, je výhodnější instalovat před ocelárnou mimopecní odsiřování železa, jenž je schopno snížit obsah síry přibližně desetinasobně. Jedná se o samostatné zařízení ve kterém se do objemu surového železa injektují prachové komplexní odsiřovadla. Instalace takového zařízení je efektivní jen tehdy, když investiční a provozní náklady mimopecního odsiřování jsou menší, než úspora na vysoké peci. Úspory při výrobě surového železa vzniknou tím, že nepotřebujeme odsiřovat – klesá měrná spotřeba koksu, tepla a je možno pracovat s kyselou struskou. Závislost součinitele aktivity síry na obsahu doprovodných prvků přináší obr.33.



Obr. 33 Závislost součinitele aktivity síry na obsahu doprovodných prvků

## Shrnutí pojmů:

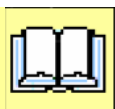
Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- horní a spodní odsiřování
- rozdělovací koeficient síry;
- měrné množství strusky;
- mimopecní odsiřování surového železa;



## Otázky:

- Z jaké sloučeniny se ve vysoké peci odsiřuje?
- Která surovina přináší do vysoké peci nejvíce síry?
- Co se děje se sírou v oxidačních prostorech vysoké pece?
- Které vlastnosti strusky ovlivňují odsiřování
- Které prvky nejvíce zvyšují aktivní koeficient síry (zlepšují odsiřování)?
- Proč jsou při odsiřování ve vysoké peci lepší podmínky než na ocelárně?
- Jakými opatřeními se dá snižovat obsah síry v železe ve vysoké peci?
- Co je rozdělovací koeficient síry?
- Proč při požadavcích na velmi nízký obsah síry je výhodnější odsiřovat mimopecně než ve vysoké peci?



## Doporučená a použitá literatura:

1. Brož, L. Teoretické základy výroby železa, SNTL/ALFA, Praha, 1975, 404 s.

## 10 Alternativní výroba železa

### Členění kapitoly:

- Principy a druhy přímé výroby železa;
- Tavná redukce;
- Tavná redukce bez dospalování a s dospalováním;



**Čas potřebný ke studiu: 40 minut**



### Cíl: Po prostudování této kapitoly

- pochopíte principy a druhy přímé výroby železa;
- pochopíte principy a druhy tavné redukce;



### Výklad

#### Základní principy přímé a tavné redukce

Jako způsoby přímé výroby jsou označovány ty technologické postupy, při kterých redukce železa z jeho nositelů probíhá z pevného stavu (při teplotě nižší, než teplota tavení) a výrobek je taktéž v pevném stavu. Produkt takových pochodů - zejména u kusových rud - připomíná svým silně pórovitým stavem mořskou houbu a byl proto nazván „železná houba“. Tento produkt obsahuje ještě také všechny hlušinové složky, neboť zde nedochází k oddělení v roztaveném stavu jako u vysoké pece. Redukce u přímých způsobů výroby železa probíhá při teplotách 700-1000 °C, neboť je nutno respektovat měknutí rud resp. slinování jemných částic.

V zahraničí se používají na označení železné houby zkratky:

DRI (direct reduced iron)

HBI (hot briquetted iron)

Účinnost procesu se hodnotí stupněm metalizace:

$$p = (F_{\text{metalické}} / F_{\text{celk}}) \times 100 \text{ [%]}$$

Železná houba je v důsledku redukčních pochodů velmi pórovitá. Při kontaktu s atmosférou v horkém stavu dochází k reoxidaci. V důsledku velkého specifického povrchu, který působí jako katalyzátor při štěpení vodní páry ve vzduchu na plynný vodík a kyslík, vzniká nebezpečí exploze vodního plynu.

Jako ochranná opatření se užívají:

- ochlazení v inertní nebo redukční atmosféře
- briketování za horka
- dávkování za horka do elektrických obloukových pecí
- velmi krátké skladování nebo transport (reoxidace na vzduchu).

Metody DRI se používají hlavně v zemích kde je dostatek levného zemního plynu. Mezi nejrozšířenější patří technologie MIDREX, při které se v šachtové peci redukuje připravené pelety reformovaným zemním plynem.

## **Procesy tavné redukce**

Technologie tavné redukce jsou po technologiích přímé výroby železa z rud další skupinou technologií, představujících skutečnou alternativu vysoké pece. Jedná se o výrobu tekutého kovu bez použití koksu a bez vysoké pece.

Rozdělení pochodů tavné redukce :

Podle typu reaktoru lze rozdělit na pochody:

- šachtou (slouží většinou jen pro předredukci)
- tavicím a zplyňovacím reaktorem COREX
- v cyklonu (CCF)
- nístějí (Romelt)
- ležatým i stojatým konvertorem (HIsmelt, DIOS)

Názvem tavné redukce jsou označovány pochody zahrnující spojení mezi tavným reaktorem, kde probíhá zbytková redukce oxidů železa z kapalné fáze a vzniká redukční plyn a mezi předredukčním reaktorem, kde se tento plyn uplatňuje při předredukci oxidů železa v protiproudu. Výsledný produkt je v tekutém stavu (surové železo = HM).

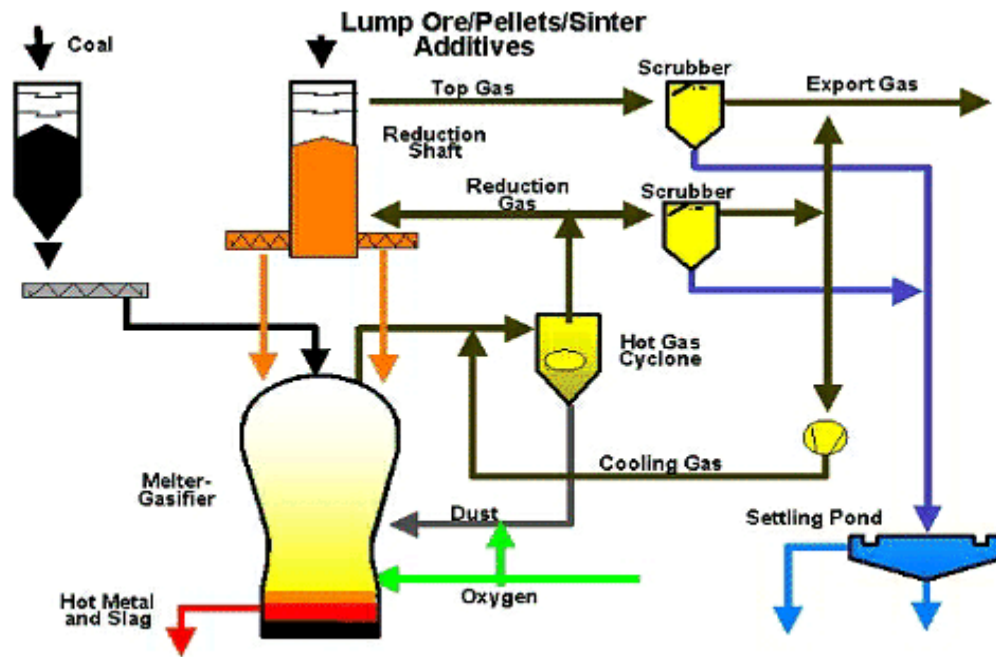
Největší podíl na výrobě železa mimo vysokou pec má technologie COREX (SRI). Výkon moderní jednotky této technologie je srovnatelný s výkonem našich vysokých pecí. V horním, redukčním agregátu se redukuje kusová železoxidná surovina plynem dopravovaným ze spodního tavného reaktoru. Dochází k téměř úplné redukci (nad 98 %). Vyredukované železo se dopravuje do tavného reaktoru. Spodní část tavného reaktoru slouží jako nístěj vysoké pece. Na dně se shromažďuje tekutý kov (surové železo) a struska. Nad hladinou jsou umístěny výfučny, přes které se dmýchá ohřátý vzduch s přísávkem kyslíku. Do horní části tavného reaktoru se kromě vyredukovaného železa dopravuje uhlí, jehož karbonizací vzniká koks, jenž je spalován před výfučnami a plyn, který spolu s redukčními plyny s konečné redukce tvoří plyn který je veden do redukčního agregátu.

Pro již popsané způsoby přímé výroby železa z rud o jediném výrobním agregátu (reaktoru) - např. MIDREX - je charakteristické, že vysoký stupeň metalizace vyráběné železné houby je zabezpečován redukčním plynem, připraveným z plynu zemního mimo vlastní výrobní reaktor.

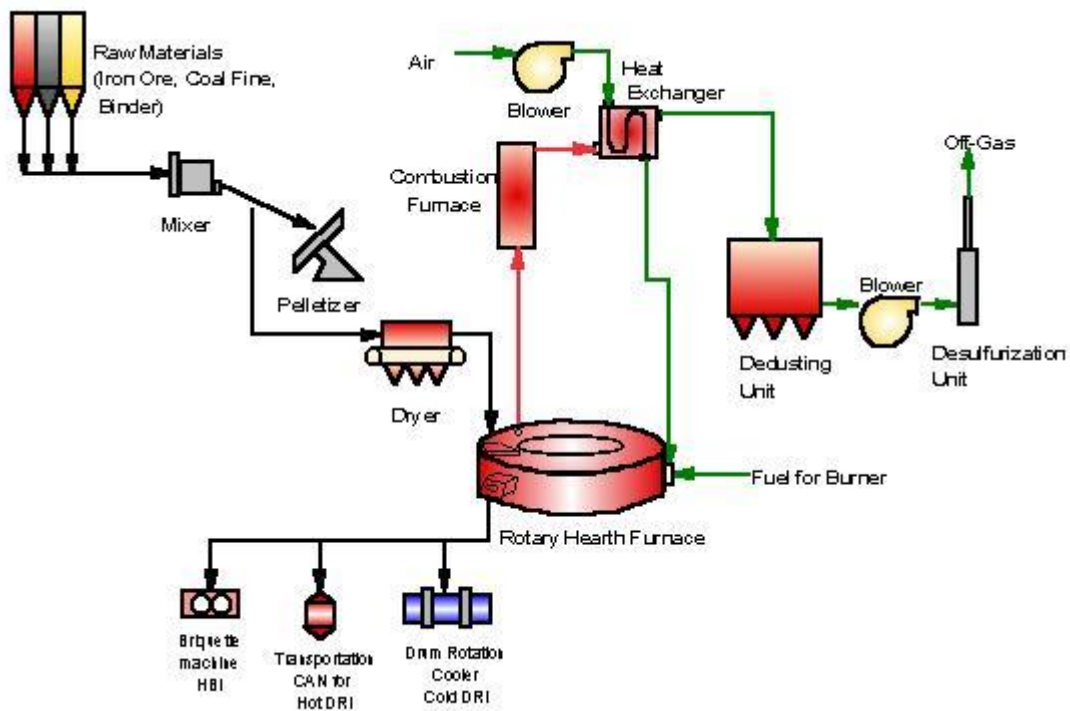
Pro pochody tavné redukce je naopak charakteristické, že předredukce se uskutečňuje redukčním plynem, vyrobeným ve vlastním tavném reaktoru výrobního agregátu. Dnes se pochody tavné redukce obvykle člení na pochody s předmetalizací a pochody bez předmetalizace. V tavných reaktorech technologií bez předmetalizace probíhá tavení, rozhodující část redukce oxidů železa a dodatečné spalování plynných produktů této redukce. Uvedené dospalování probíhá obvykle pouze z části, aby byla zachována možnost využít částečně dospáleného plynu pro alespoň dílčí předredukci vstupních železonosných surovin.

Hlavní výhodou výroby železa bez vysoké pece je skutečnost, že vyřazují z technologického cyklu ekologicky nejškodlivější provozy – koksovnu a aglomeraci. Nevýhodou je u DRI nízká výrobnost agregátů a u SRI vysoká energetická náročnost

Schéματα základních technologií DRI a SRI jsou uvedeny na obr. 34. a obr.35.



Obr. 34 Schéma procesu – COREX, (SRI)



Obr.35 Schéma procesu - FASTMET (DRI,HBI)

Principiální odlišností všech pochodů tavné redukce proti vysoké peci je v úplném vyloučení metalurgického koksu z pochodu výroby tekutého kovu. Uhlí má úlohu primárního redukovadla a paliva případně nahličovadla. Vyloučení koksu z procesu znamená nahradit nebo jinak řešit funkci koksu jako nosné kostry, nezbytné pro pásmo měknutí a tavení ve vysoké peci. Řešení této úlohy v procesech tavné redukce spočívá buď v rozdělení reakčních prostorů a vyloučení pásma měknutí skokovou změnou teploty (např. COREX), dávkováním jednotlivých porcí předredukované vsázky nebo omezení či vynecháním předredukce a koncentrací všech procesů do jedné vysokoteplotní lázně a jednoho reakčního prostoru.



### Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- železná houba, DRI, HBI;
- surové železo;
- přímá redukce železa z rud;
- tavná redukce;



### Otázky:

- Co znamená pojem – přímá výroba železa z rud?
- Vysvětlete pojem – tavná redukce.
- Jaké způsoby tavné redukce znáte?
- Co znamenají pojmy – DRI, HBI, SRI?
- Jaké jsou výhody alternativních způsobů výroby železa?



### Doporučená a použitá literatura:

1. Babich, A. et al. IRONMAKING, Aachen, 2008, 402 s., ISBN 3-86130-997-1.