



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

SLEDOVÁNÍ OBSAHU VYBRANÝCH PRVKŮ VE VSÁZKOVÝCH SUROVINÁCH A JEJICH VLIV NA OPTIMALIZACI VÝROBY SUROVÉHO ŽELEZA

MONITORING OF THE CONTENT OF SELECTED ELEMENTS IN THE BATCH FOR BLAST FURNACE AND
THEIR INFLUENCE ON OPTIMIZING THE PRODUCTION OF PIG IRON

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Iveta Filipová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Juliš, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka: **Iveta Filipová**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Martin Juliš, Ph.D.**
Akademický rok: 2015/16

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č. 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Sledování obsahu vybraných prvků ve vsázkových surovinách a jejich vliv na optimalizaci výroby surového železa

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

V rámci bakalářské práce student ve spolupráci s Třineckými železárnami zpracuje materiálovou bilanci obsahu P, S, Zn, Fe, Mn, Na₂O a K₂O obsažených ve vstupních surovinách vysoké pece a následně stanoví pomocí regresní analýzy závislost vlivu teploty surového železa na obsahy jednotlivých prvků v surovém železe resp. ve struse.

Cíle bakalářské práce:

Sepsat ucelenou literární rešerši na dané téma shrnující současný stav poznání.
Navrhnout optimalizaci vsázky vysoké pece s potřebnou skladbou surovin tak, aby se dosáhlo vyrovnané bilance vstupu a výstupu a zároveň, aby cena skladby surovin byla co nejnižší.

Seznam literatury:

Ptáček a kol. Nauka o materiálu II, Cerm, Brno 1999, ISBN 80-7204-130-4

Šenberger J. a kol. Metalurgie ocelí na odlitky, Vutium, Brno 2008, ISBN 978/80/214/3632-9

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16.

V Brně, dne 26. 11. 2015



prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá sledováním obsahu prvků ve vsázkových surovinách vysoké pece a jejich vlivem na optimalizaci surového železa. Obsahy prvků se také zaznamenávaly v materiálu, který vysokou pec opouští. Ve spolupráci s TŘINECKÝMI ŽELEZÁRNAMI, a.s. se za dané časové období sledovalo především množství síry, fosforu, manganu, ale také zinku, železa a alkálií (K_2O , Na_2O) a následně se vypracovaly jejich materiálové bilance. Zpracované regresní analýzy ukazují vliv množství vsázkových surovin na obsahy jednotlivých prvků ve výstupních surovinách.

Klíčová slova

surové železo, vysoká pec, fosfor, síra, regresní analýza

ABSTRACT

This Bachelors thesis deals with monitoring the content of elements in batch for blast furnace and their influence on optimizing the production of pig iron. Contents in output materials were also recorded. For a given time period were monitored especially the quantity of sulfur, phosphorus, manganese, zinc, iron and alkali (K_2O , Na_2O) in cooperation with TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s. and their material balances were subsequently forged. Processed regression analysis show the influence of batch on the content of individual elements in the output materials.

Key words

pig iron, blast furnace, phosphorus, sulfur, regression analysis

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

FILIPOVÁ, Iveta. *Sledování obsahu vybraných prvků ve vsázkových surovinách a jejich vliv na optimalizaci surového železa*. Brno 2016. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. 41 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Juliš, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma **Sledování obsahu vybraných prvků ve vsázkových surovinách a jejich vliv na optimalizaci výroby surového železa**, vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum

Iveta Filipová

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Martinu Julišovi, Ph.D. za jeho čas, vstřícnost, cenné připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování této práce. Děkuji také Ing. Martinu Kantorovi z Třineckých železáren, a.s. za pomoc při realizaci experimentu, cenné konzultace a vstřícné jednání.

OBSAH

1	ÚVOD	1
	TEORETICKÁ ČÁST	2
	VÝROBA SUROVÉHO ŽELEZA	2
2	VSÁZKOVÉ SUROVINY PRO VYSOKÉ PECE	2
2.1	KOVONOSNÉ SUROVINY	2
2.2	HOMOGENIZACE VSÁZKOVÝCH SUROVIN	3
2.3	PELETIZACE RUD	4
2.3.1	Požadavky na vlastnosti sbalovaných surovin	4
2.4	AGLOMERACE ŽELEZNÝCH RUD	5
2.4.1	Spékací proces	5
2.5	STRUSKOTVORNÉ PŘÍSAKY	6
2.6	PALIVO	6
3	VYSOKOPECNÍ POCHOD	7
3.1	VYSOKÁ PEC	7
3.2	POCHODY V OBLASTI VÝFUČEN	9
3.3	PROUDĚNÍ PLYNU A POHYB VSÁZKY	10
3.4	PŘESTUP TEPLA	11
3.5	REDUKCE OXIDŮ ŽELEZA	13
3.5.1	Redukce uhlíkem a oxidem uhelnatým	13
3.5.2	Redukce vodíkem	14
3.6	REDUKCE DOPROVODNÝCH PRVKŮ	15
3.6.1	Redukce manganu	15
3.6.1.1	Redukce manganu ze strusky	16
3.6.1.2	Výtěžnost manganu ze vsázky	16
3.6.2	Redukce křemíku	16
3.6.3	Redukce fosforu	18
	<i>Redukce fosforu z roztavené strusky</i>	<i>19</i>
3.6.4	Redukce zinku	19
4	SUROVÉ ŽELEZO	20
5	VYSOKOPECNÍ STRUSKA	21
5.1	BAZICITA VYSOKOPECNÍ STRUSKY	22
5.2	VISKOZITA VYSOKOPECNÍ STRUSKY	22
6	ODSIŘOVÁNÍ VE VYSOKÉ PECI	23
	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
7	VSTUPNÍ SUROVINY	24
8	VÝSTUPNÍ SUROVINY	25

9	MATERIÁLOVÉ BILANCE A ANALÝZY	25
9.1	SÍRA	26
9.2	FOSFOR	29
9.3	MANGAN	30
9.4	OSTATNÍ PRVKY A ALKÁLIE	32
9.4.1	Zinek	32
9.4.2	Železo	33
9.4.3	Alkálie	33
10	ZÁVĚR	35
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	37
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	39
	SEZNAM OBRÁZKŮ	40
	SEZNAM TABULEK	41

1 ÚVOD

TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s. jsou v současné době největším výrobcem oceli v České republice s tzv. uzavřeným výrobním cyklem. Součástí závodu je výroba koksu, aglomerátu, surového železa, oceli a ocelových výrobků.

V roce 2015 byly v tuzemských hutích vyrobeny přibližně 4 miliony tun surového železa a asi 5,26 milionu tun surové oceli. Z dat, která poskytla asociace Hutnictví železa, však vyplývá, že výroba surové oceli meziročně klesla o 1,8 % a v případě surového železa nastal pokles o 2,9 %. Hlavní důvod, proč došlo k poklesu je především uzavření ocelárny Vítkovice Steel v Ostravě na konci září roku 2014 [1].

Celkový roční objem výroby je nadále pod úrovní, kterou tuzemské hutě vykazovaly před světovou hospodářskou krizí v roce 2008 – například v roce 2007 se v České republice vyrobilo přes 7 miliónů tun oceli.

Prvky, které se nachází ve vsázkových surovinách a palivu, výrazně ovlivňují vlastnosti nejen surového železa, ale především výrobků z něj dělaných. Zejména síru a fosfor, které patří mezi prvky škodlivé, se snažíme z oceli úplně odstranit. Je velmi důležité znát skladbu surovin, které přicházejí do vysoké pece, neboť je nutné vytvořit vsázku s potřebnou skladbou surovin tak, aby se dosáhlo vyrovnané bilance vstupu a výstupu, a zároveň, aby cena skladby surovin byla co nejnižší.

TEORETICKÁ ČÁST

VÝROBA SUROVÉHO ŽELEZA

2 VSÁZKOVÉ SUROVINY PRO VYSOKÉ PECE

Vsázka pro vysoké pece je tvořena kovonosnými materiály, struskotvornými látkami a palivem. Tyto materiály by se měly vyznačovat nízkým podílem jemnozrnných částic, dostatečnou mechanickou pevností, rovnoměrností vlastností a úzkým podílem zrnitosti.

2.1 KOVONOSNÉ SUROVINY

Kovonosnou část vsázky mohou tvořit manganové a železné rudy, případně kovonosné odpady z hutí bohaté na železo nebo odpady z chemického průmyslu, jako jsou pyritové výpalky. Je ekonomicky neúčelné zpracovávat surové rudy a přísady přímo ve vysoké peci, proto se nahrazují aglomeráty nebo peletami, které se vyrábí z rudných koncentrátů a aglorud. Tyto rudné koncentráty a aglorudy přináší do vysoké pece potřebné množství železa v podobě jeho oxidů nebo jiných sloučenin, které tyto oxidy obsahují.

Dobrá kvalitní vsázka do vysoké pece by se měla skládat hlavně z aglomerátu, případně z pelet. V Evropě a v Asii se upřednostňuje vsázka převážně z aglomerátu, zatímco v Severní Americe a ve skandinávských zemích se používá častěji vsázka s vyšším podílem pelet. Mnoho výrobců však kombinuje pelety i aglomeráty a jejich poměry se dost podstatně liší. Srovnání mezi aglomeráty, pelety a kusovou rudou je znázorněno na obrázku 2.1 [2].



Obr. 2.1: Materiály ve vsázce [2].

Z hlediska chemického složení lze železné rudy rozdělit na [3]:

1. Bezvodé oxidy:
 - magnetit (magnetovec) Fe_3O_4 – obsahuje 72,4 % železa v čistém stavu, v přírodě do 68 %,
 - hematit (krevel) Fe_2O_3 – obsahuje 70 % železa v čistém stavu, v přírodě do 60 %.

2. Hydratované oxidy železa:
 - limonity (hnědely) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – dále se rozdělují podle obsahu chemicky vázané vody.
3. Uhličitany:
 - ocelek (siderit) FeCO_3 – obsahuje v čistém stavu 48 % Fe.
4. Křemičitany:
 - chamosit $(\text{Fe},\text{Mg})_{15}\text{Al}_{10}\text{Si}_{11}\text{O}_{52} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Převážná většina železa (až 93 %) se ve světě vyrábí z železných rud oxidického typu.

Manganové rudy se dělí podobně jako železné rudy na 4 skupiny:

1. Bezvodé oxidy:
 - braunit Mn_2O_3 ,
 - burel (pyroluzit) MnO_2 .
2. Hydratované oxidy:
 - manganit $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
3. Uhličitany:
 - dialogit MnCO_3 .
4. Křemičitany:
 - rhodonit MnSiO_3 .

2.2 HOMOGENIZACE VSÁZKOVÝCH SUROVIN

Do hutnických závodů se dováží rudy, jejichž chemické složení je značně proměnlivé. Výrazné rozdíly jsou hlavně v obsahu železa a SiO_2 . Účelem homogenizace je zmírnit kolísání chemického složení. Na chemickém složení materiálů, které byly do pece vsazené, závisí požadované složení surového železa a vysokopecní strusky.

Podstatou homogenizace je uskladňování železných rud v tenkých vrstvách na homogenizační hromadu a následný odběr homogenní směsi například ve směru kolmém na uložené vrstvy, aby odebíraná směs obsahovala komponenty ze všech uložených vrstev. Tím se dosáhne v podstatě stejného chemického složení odebíraného materiálu. Nejúčinněji probíhá homogenizace v homogenizačních skladech [4].

2.3 PELETIZACE RUD

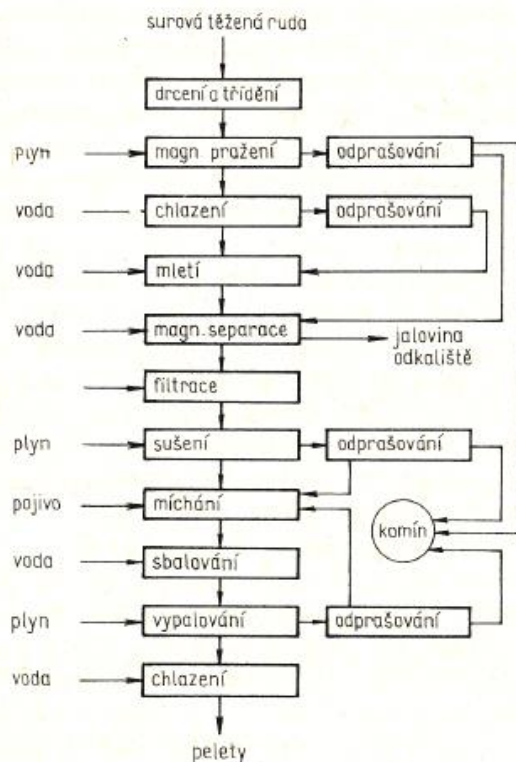
Peletizace je úprava kusovosti jemnozrnných materiálů sbalováním do tvaru kuliček a vyznačuje se dvěma za sebou následujícími operacemi [4]:

- výrobou sbalků pravidelného kulového tvaru,
- zpevňováním těchto sbalků na pelety tak, aby byla zajištěna jejich dostatečná pevnost při dopravě a dalším zpracování.

Surové sbalky se vyrábí sbalováním jemnozrnných materiálů s přidavkem vody, někdy i pojiv, a jejich pevnost je nedostačující pro jejich zpracování ve vysoké peci. Pro výrobu surových sbalků slouží peletizační mísy nebo bubny. Nezpevněné sbalky jsou příliš křehké, aby mohly být zaváženy do vysokých pecí. Proto se zpevňují a proměňují na pelety vypalováním. Zpevňování začíná sušením surových sbalků, dále pokračuje ohřevem na teploty 1 250 až 1350 °C a končí chlazením, které lze provádět na rovném roštu nebo v systémech roštových pecí. Jakmile se ukončí vytvrzovací proces, pelety se následně roztřídí podle frakce [2,4].

2.3.1 Požadavky na vlastnosti sbalovaných surovin

Základním požadavkem na proces sbalování surovin je velikost zrn, neboť se zmenšenou zrnitostí stoupá pevnost sbalků a klesá jejich pórovitost, avšak za snížené odolnosti vůči rychlému ohřátí na teploty vypalování. Vhodná vsázka pro sbalování je dána podílem zrn menších než 0,044 mm, který by měl být větší než 75 %.



Při posuzování vhodnosti materiálů k výrobě pelet se vždy přihlíží k chemicko-mineralogickému složení zrn, které má vliv na pevnost železných rud, a tím i na náklady na mletí. Sbalované materiály obsahují více než 60 % železa, méně než 5 až 7 % hlušiny a připouštějí se tyto horní hranice obsahů škodlivých příměsí: 2,5 % S, 0,02 % P, 0,2 % As, 0,16 % Zn. Železorzudné materiály s vyšším obsahem škodlivých příměsí vyžadují zvláštní způsob úpravy [4].

Technologické schéma výroby pelet je uvedeno na obrázku 2.2. Toto schéma je zjednodušené a nerespektuje rozdílné kapacitní možnosti zařízení na výrobu surových sbalků a na jejich vypalování [4].

Obr. 2.2: Technologické schéma výroby pelet [4].

2.4 AGLOMERACE ŽELEZNÝCH RUD

Spékání homogenizované směsi, je způsob úpravy železných rud za tepla. Prachová homogenizační směs, která je složena z aglorudy, jemnozrnného koncentráту, struskotvorných přísad, paliva, popř. dalších kovonosných surovin, se zahřívá a postupně dochází k roztavení jemnozrnných částic a k natavení povrchu větších zrn vsázky. Tímto procesem dochází po ztuhnutí ke spojení jednotlivých částic do pórovitého materiálu – aglomerátu.

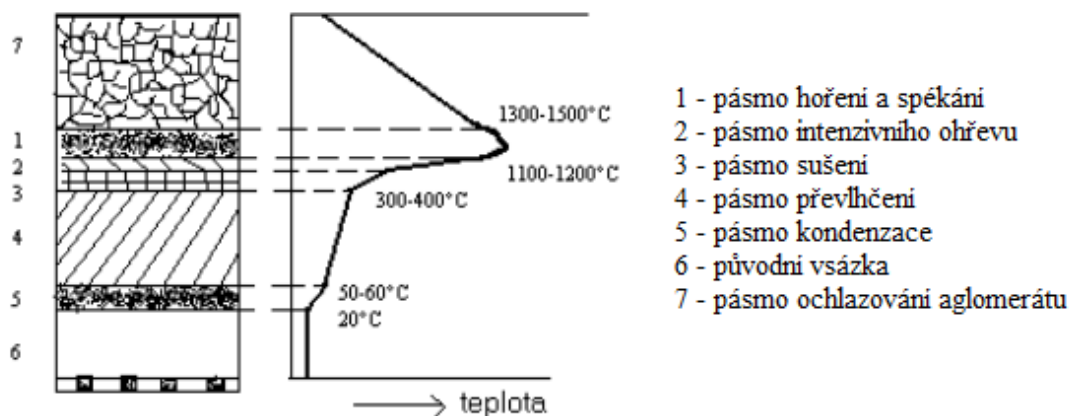
V TŘINECKÝCH ŽELEZÁRNÁCH, a.s., (dále jen TŽ, a.s.), se aglomerát pro vysoké pece vyrábí ve dvou aglomeracích s celkem čtyřmi spékacími pásy a jejich výrobní kapacita je 2,7 mil. tun aglomerátu ročně. Vstupním materiálem je homogenizovaná prachová směs, dále dolomit, vápenec, prachový koks a vedlejší produkty vznikající v procesu výroby oceli v TŽ, a.s. Obsah železa v aglomerátu pro vysoké pece je 57 až 59 % [5].

2.4.1 Spékací proces

Vsázka se před spékáním promíchává, vlhčí a ve sbalovacím bubnu předpeletizovává pro zmenšení podílu jemnozrnných částic a zvýšení prodyšnosti směsi [4]. Povrch směsi, která je uložena na spékací pás ve vrstvě asi 300 mm, se zapálí hořáky umístěnými nad spékanou vrstvou. Vytvoří se pásmo hoření paliva a spékání (fronta hoření), které se proudem vzduchu prosávaného spékanou vrstvou pohybuje od povrchu vrstvy směrem k roštu – přesouvá se postupně ve směru proudění vzduchu. Pásmo hoření zabezpečuje podmínky pro průběh jednotlivých dějů: sušení, dehydratace, redukčních a oxidačních pochodů aj.

Spalování paliva neprobíhá v celém objemu vrstvy současně, ale postupně v úzkém pásmu, které se posouvá směrem k roštu. Nad pásmem hoření paliva je vrstva aglomerátu ochlazovaného vzduchem. Část tepla aglomerátu se přenáší do pásma hoření paliva. Spaliny, které vznikají v pásmu hoření paliva, odevzdávají část tepla níže položeným vrstvám a předehřívají se [4]. Podle rozdělení teplot se vytvářejí pásma, která jsou znázorněna na obrázku 2.3.

Proces spékání končí, jakmile vyhoří palivo nad roštem. Následně aglomerát opouští aglomerační zařízení, dále se drtí, třídí, chladí a dopravuje do zásobníků vysokých pecí.



Obr. 2.3: Schéma spékání aglomerační vsázky [7].

2.5 STRUSKOTVORNÉ PŘÍRADY

Struskotvorné přísady slouží k vytvoření strusky optimálního chemického složení a žádaných metalurgických vlastností. Jedna z nejdůležitějších vlastností strusky je bazicita, která charakterizuje její vlastnosti – např. viskozitu, odsiřovací schopnost apod. Účelem struskotvorných přísad je odvádět z vysoké pece nezredukované oxidy a síru právě v podobě strusky. Většina železných a manganových rud má kyselý charakter, který zhoršuje podmínky přechodu síry do strusky a snižuje stupeň redukce železa a manganu. Z tohoto důvodu se používají zásadité struskotvorné přísady [6].

Uhličitan vápenatý CaCO_3 je hlavní struskotvornou přísadou. Obsahuje v čistém stavu 56 % CaO a 44 % CO_2 , avšak v přírodě bývá znečištěn SiO_2 , Al_2O_3 i MgCO_3 . Používá se však také dolomitický vápenec $\text{CaMg}(\text{CO}_3)$, dolomit, vápno nebo ankerit, což je druh dolomitu, v němž je část hořčíku nahrazena železem nebo manganem.

2.6 PALIVO

Palivo slouží ve vysoké peci jako zdroj tepla, redukční prostředek a nahličovadlo. Základním palivem je vysokopecní koks, který tvoří kostru nosné vsázky, proto jsou na něho kladeny určité požadavky – vysoká výhřevnost, dostatečná pevnost, teplotní stálost, nízké obsahy popela a škodlivých příměsí (S, P, As, Zn, alkálie), nespékavost při vysokých teplotách i reaktivita a zápalná teplota. Jako částečná náhrada za vysokopecní koks se používal topný olej. Dnes se v moderních vysokých pecích používá práškově namleté uhlí (PCI) i zemní plyn. Tyto paliva jsou ekologičtější a i z ekonomického hlediska výhodnější.

Z chemických vlastností koksu jsou nejdůležitější vysoký obsah uhlíku a nízké obsahy popela, prchavých složek a síry. Zvýšení obsahu síry o 0,1 % snižuje výrobnost vysoké pece o 2 % a zvyšuje spotřebu koksu o 1 %. I zvýšení obsahu popela o 1 % vede ke snížení výrobnosti vysoké pece zhruba o 2 až 3 % a zvyšuje měrnou spotřebu koksu o 1,5 až 2,5 % [6].

První koks v T.Ž., a.s. byl vyroben již v roce 1873 a od té doby technologie výroby koksu zaznamenala během doby řadu změn. Uhlí pro výrobu vysokopecního koksu je dopravováno po železnici z černouhelného Ostravsko-karvinského revíru. Dvě koksárenské baterie pracují pýchovaným provozem s rychlopěchy a dohromady se vyznačují roční kapacitou 700 tis. tun koksu [5].

3 VYSOKOPECNÍ POCHOD

Vysokopecní pochod je soubor velkého počtu tepelných, mechanických a fyzikálně-chemických dějů, které probíhají ve vzájemných souvislostech. Mezi základní úkoly vysoké pece patří redukce oxidů železa a doprovodných prvků surového železa, ale také pochody hoření paliva v nístěji, protiproud plynu atd.

3.1 VYSOKÁ PEC

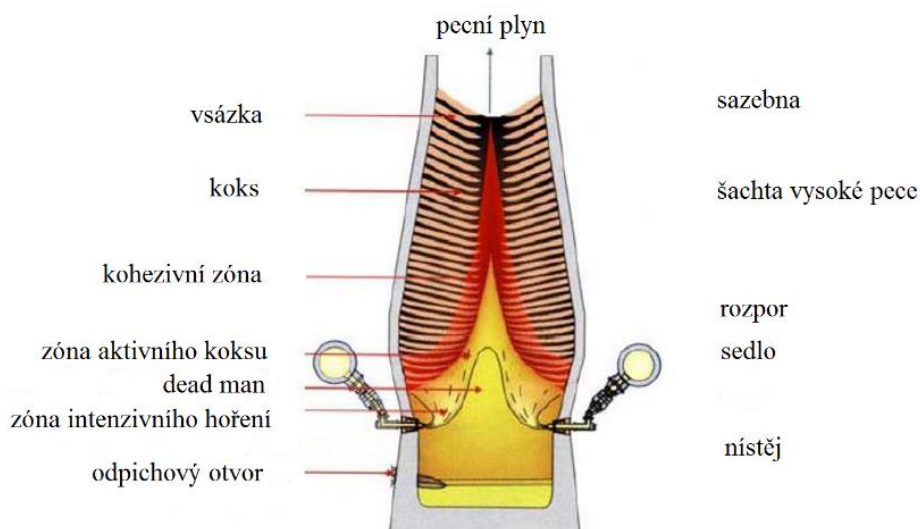
Vysoká pec (dále jen VP) je typické velkovýrobní zařízení vysoké 25 až 40 metrů, pracující nepřetržitě řadu let s výjimkou plánovaných oprav. Starší pece měly životnost do 12 až 15 let. Nové pece vydrží 20 let i více, dle stavu nístěje. Plnění vysoké pece, přívod dmýchaného vzduchu a odvod plynu jsou plynulé. Vysoká pec je redukční protiproudé zařízení, u kterého dochází k přenosu tepla z plynu na vsázku a kyslík se současně přenáší z vsázky do plynu [8].

Vysoká pec má kónický tvar a skládá se z následujících sekcí:

- sazebna (kychta),
- šachta,
- rozpor VP,
- sedlo VP,
- pás výfučen,
- nístěj.

Sazebna slouží k plnění pece vsázkou a k odvádění vysokopecního plynu z pece. Jedna třetina plynu se používá k ohřevu dmýchaného větru a zbytek jde do plynojemu pro energetické účely. Do prostoru sazebny se přes bezzvonovou sazebnu zavážejí všechny suroviny, které tvoří vysokopecní vsázku. Zavážka vysoké pece se provádí skipovým vrátkem, pomocí skipů o daném objemu. Je nutné omezit nekontrolovatelné změny násypového profilu, a proto se v sazebně udržuje stálá hladina zásypu. Šachta je nejobemnější část vysoké pece a vyznačuje se kohezivní zónou. V šachtě dochází k předeřevu vsázky, rozkladu uhličitánů a začíná zde proces redukce železa. Je tvořena silným ocelovým pancířem, který je vyzděný ohnivzdornou vyzdívkou, a zvenčí je chlazen měděnými či litinovými chladnicemi [8].

Vysoká pec má rozšiřující se tvar, který umožňuje rozpínání vsázky do stran, a tím usnadňuje její plynulý sestup do spodní části. Vsázkové suroviny klesají v protiproudu žhavého redukčního plynu, který se směrem nahoru ochlazuje a zmenšuje svůj objem. Následuje rozpor vysoké pece, který představuje plynulý přechod šachty do sedla. Vsázka vlivem vyšších teplot začne měknout, tavit se a zmenšovat svůj objem. Proto se sedlo vysoké pece zužuje. V nístěji pod sedlem jsou umístěny výfučny, kterými se do pece vhná předeřátý vysokopecní vítr. V nístěji se hromadí tekuté surové železo a struska, které se odlévají přes odpichové otvory (v TŽ, a.s. mají vysoké pece pouze jeden odpichový otvor). Schéma vysoké pece a její zóny jsou na obrázku 3.1.



Obr. 3.1: Schéma vysoké pece a její zóny [8].

Vysoká pec, která je v chodu, v každém momentě obsahuje:

- vrstvy kovové vsázky a koksu,
- zónu měknutí – oblast, ve které začíná kovová vsázka měknout a tavit se,
- zónu aktivního koksu (active coke) – oblast, kde se nachází jenom koks, struska a tekuté železo,
- zónu mrtvého muže (dead man) – tento pojem se používá k popsání koksu v nístěji. Jedná se o koks, na který nepůsobí oxidační pochody a jeho úbytek je tvořen rozpustností v surovém železe. Plní roli nosné kostry, na které spočítá váha celé vsázky.

V Třineckých železárnách, a.s. byla první dřevouhelná pec uvedena do provozu v roce 1839, což je rok, který je pokládán za začátek hutní výroby v Třinci. Dnes je surové železo vyráběno ve dvou vysokých pecích (VP č. 4 a VP č. 6) s roční kapacitou 2 100 tis. tun (viz. Tab. 3.1.1 a Obr. 3.2) [5].

Tab. 3.1.1: Parametry vysokých pecí v TŘINECKÝCH ŽELEZÁRNÁCH, a.s. [5].

VYSOKÉ PECE	VP Č. 4	VP Č. 6
Rok poslední generální opravy	2005	1999
Užitečný objem	1 373 m ²	
Průměr nístěje	8,2 m	
Dmýchaný vítr	150 tis. m ³ /h	
Teplota větru	1 150 až 1200 °C	
Počet výfučen	20	
Počet odpichových otvorů	1	
Výrobní kapacita	1 200 kt/rok	

Vedlejšími produkty vysokopečního procesu je tekutá vysokopeční struska, vysokopeční plyn, kychtový prach (ze suchého čištění vysokopečního plynu), vysokopeční kaly (z mokrého čištění vysokopečního plynu, odprašky z odprášení skipových jam a odprašky z odprášení licích hal).



Obr. 3.2: VP č. 4 a VP č. 6 v TRINECKÝCH ŽELEZÁRNÁCH, a.s.

3.2 POCHODY V OBLASTI VÝFUČEN

Výfučnami, které jsou umístěné přibližně 0,4 m pod spodním okrajem sedla, se do pece vhání vysokopeční vítr ohřátý na 1 000 až 1 300 °C (v TŽ, a.s. dosahuje teplota větru 1 500 až 1 200 °C) a jeho rychlost se pohybuje v rozmezí hodnot od 120 do 200 m/s. Výfučny jsou měděné odlitky, které jsou složeny např. ze 2 komor a jsou samostatně chlazeny vodou. U větších vysokých pecí jich může být až 46 (u menších 12 až 16 kusů). Místu před výfučnami se říká oxidační prostor, kde dochází ke spalování koksu a náhradních paliv [2,9].

Koks jako součást vsázky prošel celou vysokou pecí a v protiproudu žhavého plynu se ohřál na 1 500 až 1 600 °C. Hořením koksu i přídavných paliv se uvolňuje teplo potřebné k průběhu celého vysokopečního pochodu a vzniká redukční plyn s vysokou teplotou vzplanutí (2 100 až 2 300 °C), který je nezbytný k redukci oxidů železa a některých doprovodných prvků. Aktivní složkou tohoto plynu je hlavně oxid uhelnatý [2,9].

Největší koncentrace kyslíku v plynné fázi je v bezprostřední blízkosti výfučen v tzv. oxidačním prostoru. Koncentrace kyslíku ve všech směrech dovnitř pece klesá. Nejvyšší teploty plynu v oxidačních prostorech jsou v místech s největší koncentrací CO₂, který vznikne dokonalým hořením uhlíku (1) [4].



^I $\Delta H_{298}^{\circ} = -400,05 \text{ kJ}$

V oblasti, která je více vzdálená od výfučen je nedostatek kyslíku a probíhá tam nedokonalé hoření uhlíku koksu (2), nebo redukce CO₂ (3) [4].



V oxidačních prostorech probíhají současně s hořením paliva i další reakce, a to zejména vyhořívání síry obsažené v koksu a topných olejích. V podobě SO nebo SO₂ odchází z menší části z pece s plynem, větší část se slučuje se surovým železem a se vsázkovými surovinami. Dále dochází k částečnému okysličení železa a v něm rozpuštěných prvků a ke vzniku kyanidů alkalických kovů (4) [4].



Reakce je vratná a vzniklé kyanidy se snadno vypařují a znovu kondenzují na chladnějším místech vsázky a poté se vracejí do oblasti vysokých teplot, kde se znovu vypařují. Tak vzniká jejich neustálý koloběh. Kyanidy alkalických kovů jsou příčinou tvorby usazenin ve vysoké peci a poškozování její vyzdívky. Podobně jako kyanidy se chovají ve vysoké peci jak zinek, tak i alkálie. Ve vysoké peci rovněž reaguje vlhkost, která je obsažená v dmýchaném větru s uhlíkem paliva (5).



3.3 PROUDĚNÍ PLYNU A POHYB VSÁZKY

Vysoká pec se střídavě plní vrstvami kovonosné vsázky a koksu. Koks má výrazně lepší propustnost plynu než kovonosná vsázka, protože je hrubší než pelety nebo aglomerát a tím jsou dutiny ve vrstvě koksu mnohem větší [2].

Proudění plynu je zabezpečeno jeho přetlakem v pásu výfučen a pórovitostí surovin. Plyn proudí vysokou rychlostí a zpočátku je tvořen pouze CO, H₂ a N₂. Postupně se obohacuje o CO₂ a vodní párou. Podstatnou část svého tepla předá vsázce a z větší části ji redukuje. Rychlost proudění větru může být 10 až 25 m/s. Průměrná doba setrvání plynu v peci je kolem tří sekund.

Plyn proniká mezerami mezi kusy rozžhaveného koksu, který je z části zaplněn kapalnými produkty tavby. Rudná část vsázky s přísadami není zcela roztavena v oblasti teplot 1 000 až 1 200 °C a tvoří hmotu, která klade největší odpor proudu plynu. Je to tzv. plastické pásmo

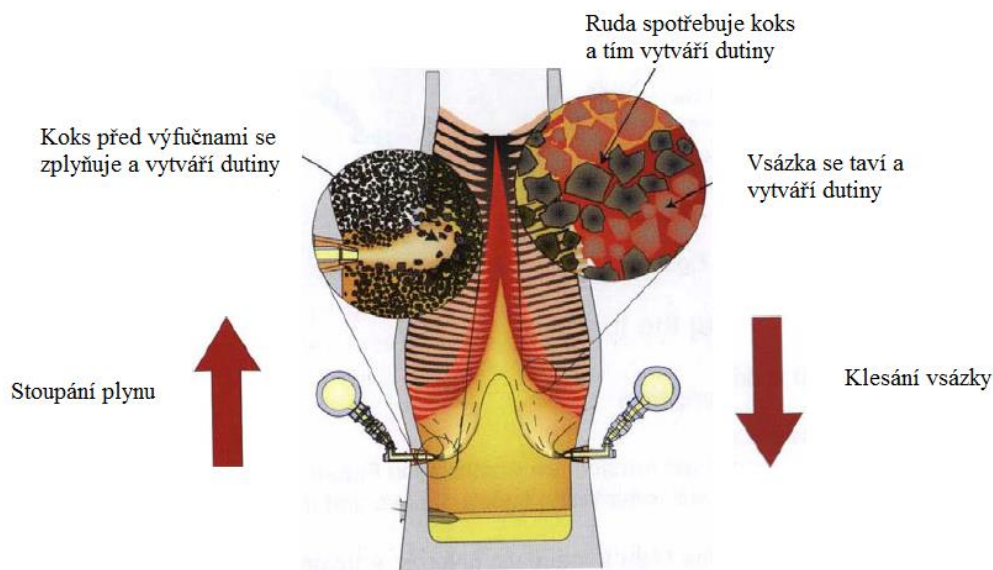
^{II} $\Delta H_{298}^{\circ} = -233,73 \text{ kJ}$

^{III} $\Delta H_{298}^{\circ} = 166,25 \text{ kJ}$

^{IV} $\Delta H_{298}^{\circ} = 125,10 \text{ kJ}$

a pro plynulý chod pece je nutné, aby mělo nízkou střední výšku a zasahovalo do vysokých teplot. Suché pásmo se nachází nad plastickým pásmem a je to oblast tuhé vsázky, kde může plyn proudit bez větších obtíží. Pod plastickým pásmem jsou roztavené produkty tavby a žhavý koks [4].

Vsázka se během ohřevu postupně redukuje, měkne, tavit se a zmenšuje svůj objem. Další suroviny z výše ležících vrstev vyplňují uvolněný prostor. Suroviny klesají působením vlastní tíhy rychlostí 7 až 14 mm/s. Základní vliv na pokles surovin má hoření koksu v oblasti výfučen, kdy se vytvoří redukční plyn, uvolní se teplo a především se uvolní prostor pro sestup vsázky. Koks se nespotebovává nejen v oxidačních prostorech, ale také v ostatních částech pece. Průměrná doba setrvání vsázky v peci je 4 až 8 hodin [8]. Protisměrný proces a prostup plynu je zobrazen na obrázku 3.3.

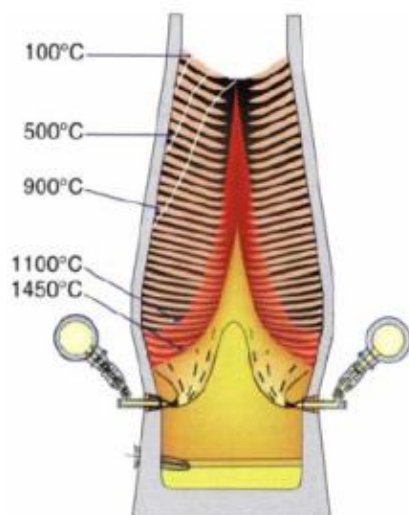


Obr. 3.3: Protisměrný chod pece a prostup plynu [8].

3.4 PŘESTUP TEPLA

Ve vysoké peci jsou velké teplotní rozdíly. Typický příklad teplotního profilu je uvedený na obrázku 3.4. Je patrné, že zóna měknutí se nachází v oblasti, kde se teploty pohybují v intervalu 1 100 až 1 450 °C [2].

Žhavý plyn o teplotě 2 000 až 2 200 °C opouští oxidační prostory a proudí směrem k sazebně. Cestou předává část svého tepla vsázce a sám se ochlazuje. V rozporu je střední teplota plynu kolem 1 200 °C, ve spodní části šachty 1 000 až 1 150 °C a v sazebně 100 až 300 °C. Teplota surového železa, strusky a vsázkových surovin se od teploty plynu liší. U výpustí bývá teplota surového železa kolem 1 400 °C a teplota strusky přibližně 1 500 °C [4,8].



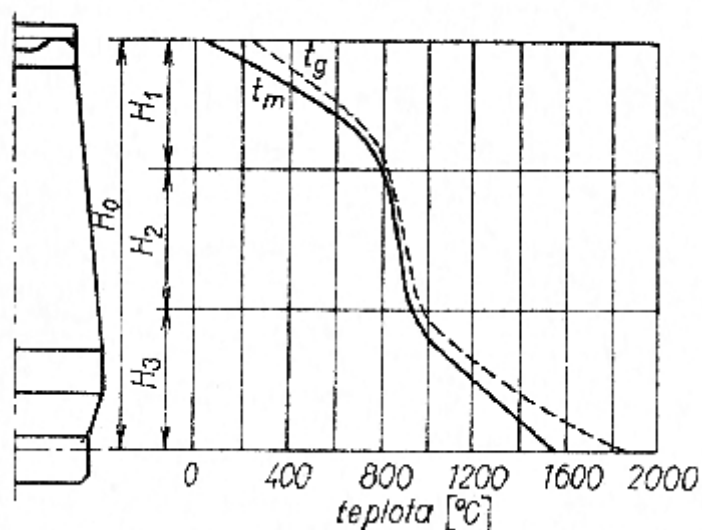
Obr. 3.4: Typický teplotní profil vysoké pece [2].

Teplo, které se uvolňuje v nístěji, není dokonale předáno surovému železu a strusce, a jeho značná část je odnášena do horních částí vysoké pece. V teplotním intervalu 850 až 1 050 °C se teploty plynu a vsázky téměř vyrovnávají – nejčastěji kolem 950 °C. Největší rozdíl mezi teplotami plynu a vsázky je v horní části sazební a v rovině výfučen [6]. Vysokou pec lze tedy rozdělit na tři pásma (Obr. 3.5):

H_1 – horní pásmo přestupu tepla („přípravné pásmo“),

H_2 – tepelně neúčinné („jalové pásmo“),

H_3 – spodní pásmo přestupu tepla („výrobní pásmo“).



Obr. 3.5: Průběh teploty vsázky (t_m) a plynu (t_g) ve vysoké peci [6].

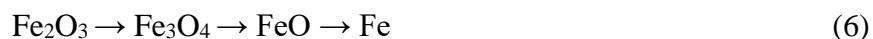
3.5 REDUKCE OXIDŮ ŽELEZA

Redukce oxidů železa začíná již na sazebně a s výjimkou poměrně malých oxidačních prostorů v oblasti výfúčen zahrnuje celou vysokou pec. Mezi základní redukční látky ve vysoké peci patří oxid uhelnatý a uhlík koksu. Na redukcii se ale také podílí vodík z vlhkosti dmýchaného větru a z uhlovodíků přídavných paliv. Celková redukce železa z jeho oxidů dosahuje hodnoty 99,5 až 99,9 %. Nepatrná část v podobě FeO přechází do strusky.

Ve vysokopecní vsázce jsou obsaženy tyto oxidy: FeO, Fe₃O₄ a Fe₂O₃. Wüstit FeO^{V*} se dá označit obecným vzorcem Fe_{1-y}O, kde y vyjadřuje koncentraci vakancí (0,0463 < y < 0,1674). Každá vakance železa je kompenzována dvěma ionty trojmocného železa. Wüstit má kubickou mřížku a je paramagnetický. S klesající teplotou se zmenšuje rozsah hodnot y a při teplotě 570 °C je y = 0,05. To odpovídá chemickému vzorci Fe_{0,95}O [4].

Magnetit Fe₃O₄ je stabilní oxidická fáze, která také krystalizuje v kubické krystalické mřížce, a je feromagnetický. Hematit α-Fe₂O₃ se liší od ostatních oxidických fází železa trigonální krystalovou mřížkou a je paramagnetický.

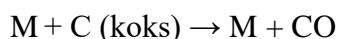
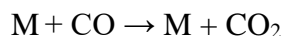
Redukce železa z jeho oxidů probíhá postupně od vyšších oxidů k nižším. Pořadí redukce při teplotách vyšších než 570 °C odpovídá schématu (6), pro redukcii při teplotách nižších než 570 °C bude platit schéma (7) [4].



3.5.1 Redukce uhlíkem a oxidem uhelnatým

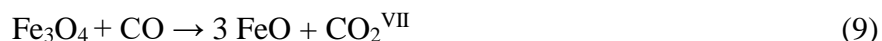
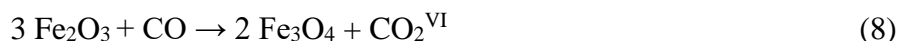
Redukce přímá je reakce oxidů kovů s uhlíkem koksu, kdežto redukcí nepřímou se nazývá redukce oxidem uhelnatým. Oxidy mohou být redukovány také vodíkem. Tato reakce bývá často zahrnována do redukce nepřímé.

K redukcii tuhých oxidů kovů uhlíkem koksu dochází při teplotách nad 900 až 950 °C a tato reakce je velmi omezena nedokonalým stykem obou fází. Je-li kov obecně označen jako M, pak platí [4]:

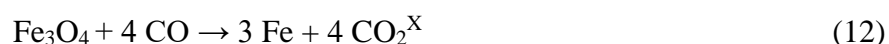


^{V*} Pro jednoduchost se wüstit v chemických rovnicích značí chemickým vzorcem FeO

Nad teplotou 570 °C probíhá redukce oxidů železa oxidem uhelnatým (8, 9, 10) [4].



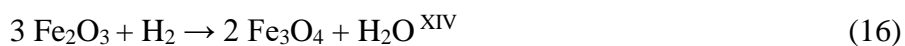
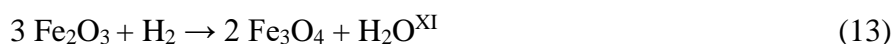
Při teplotách pod 570 °C dochází jen ke dvěma reakcím (11 a 12) [4].



Nepřímá redukce zcela ustává při teplotě kolem 1 200 °C a přímá redukce začíná již při 800 °C. V teplotním pásmu 800 až 1 200 °C mohou současně probíhat obě reakce.

3.5.2 Redukce vodíkem

Vodík se dostává do vysoké pece s vlhkostí dmýchaného větru, případně s přidavnými uhlovodíkovými palivy. Pro dostatečný obsah vodíku ve vysoké peci se někdy dmýchaný vítr záměrně vlhčí. Redukce oxidů nad 570 °C lze zapsat následujícími reakcemi (13-15) a redukce pod 570 °C probíhají podle reakcí (16 a 17) [4].



^{VI} $\Delta H_{298}^0 = -52,46 \text{ kJ}$

^{VII} $\Delta H_{298}^0 = 26,67 \text{ kJ}$

^{VIII} $\Delta H_{298}^0 = -13,94 \text{ kJ}$

^{IX} $\Delta H_{298}^0 = -52,46 \text{ kJ}$

^X $\Delta H_{298}^0 = -15,16 \text{ kJ}$

^{XI} $\Delta H_{298}^0 = -11,3 \text{ kJ}$

^{XII} $\Delta H_{298}^0 = 67,8 \text{ kJ}$

^{XIII} $\Delta H_{298}^0 = 27,2 \text{ kJ}$

^{XIV} $\Delta H_{298}^0 = -11,3 \text{ kJ}$

^{XV} $\Delta H_{298}^0 = 149,5 \text{ kJ}$

Z termodynamického hlediska je oxid uhelnatý při teplotě nižší než 820 °C účinnějším redukovadlem a při vyšší teplotě vodík. Z hlediska chemické kinetiky redukčních pochodů je ale vodík účinnější než CO i při nižších teplotách. Vodík má totiž vynikající schopnosti difundovat i do nejmenších pórů redukováných surovin a tím dojde k urychlení reakce a zlepšení využití redukovadla [2,4,6].

3.6 REDUKCE DOPROVODNÝCH PRVKŮ

Surové železo vždy obsahuje kromě železa také mangan, křemík, fosfor, síru a uhlík. Mangan, křemík a fosfor se redukuje ze vsázky a rozpouštějí se v surovém železe. Přejít uhlíku a síry do surového železa nesouvisí s redukčními pochody. Kromě těchto prvků mohou být ve vysoké peci redukovány i další prvky, pokud jsou obsaženy ve vsázce, jako např. titan, vanad, chrom, nikl, zinek, olovo apod. Zinek a olovo jsou však prvky nerozpustné v železe. Mezi prvky, které nemohou být redukovány, patří vápník, hořčík a hliník, neboť teplota, které se dosahuje ve vysoké peci, nestačí k redukci těchto prvků [4].

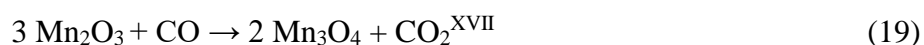
3.6.1 Redukce manganu

Téměř všechny železné rudy obsahují menší nebo větší množství manganu, který se ve vysoké peci částečně redukuje a přechází do železa. Mangan se v rudách vyskytuje v podobě oxidů MnO, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, uhličitanu MnCO₃ a dále v podobě různých křemičitanů nebo manganatých feritů [6]. Jednou z hlavních podmínek redukce manganu je dostatečně vysoká teplota nístěje, s kterou souvisí vyšší spotřeba koksu a vyšší teplota vysokopecního větru [2,4,6].

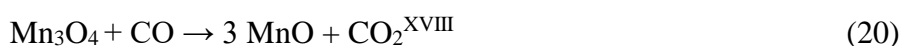
Pyroluzit (MnO₂) je z termodynamického hlediska nejméně stálý a redukuje se oxidem uhelnatým a vodíkem na Mn₂O₃ za pokojové teploty. Reakce je v podmínkách vysoké pece nevratná a silně exotermická (18) [4].



Manganit (Mn₂O₃) také patří mezi termodynamicky méně stálé oxidy. Redukce probíhá za účasti oxidu uhelnatého nebo vodíku a je ukončena již při teplotách 400 až 500 °C (19) [4].



Hausmanit (Mn₃O₄) je také obtížně redukovatelný, avšak redukuje oxidem uhelnatým nebo vodíkem je vratná a probíhá v teplotním intervalu 600 až 1 000 °C (20). Je možné, že větší kusy Mn₃O₄ zcela nepřejdou na MnO v teplotní oblasti nepřímé redukce a zčásti budou redukovány uhlíkem (21) [4].



^{XVI} $\Delta H_{298}^{\circ} = -202,8 \text{ kJ}$

^{XVII} $\Delta H_{298}^{\circ} = -176,8 \text{ kJ}$

^{XVIII} $\Delta H_{298}^{\circ} = -51,2 \text{ kJ}$

^{XIX} $\Delta H_{298}^{\circ} = 115,1 \text{ kJ}$

Nepřímá redukce vyšších oxidů manganu je doprovázena uvolňováním značného tepla, což je jednou z příčin vysoké teploty sazebního plynu a značných ztrát manganu těkáním [6].

Konečná redukce manganu z MnO je na rozdíl od předcházejících reakcí silně endotermická a probíhá pouze přímou cestou při teplotách vyšších než 1 100 °C (22). Méně energeticky náročná je intenzivní redukce MnO za vzniku karbidů manganu při teplotách nad 1 300 °C (23). Ve vysoké peci jí nelze zabránit a surová železa s vyšším obsahem manganu obsahují proto více uhlíku [4].



3.6.1.1 Redukce manganu ze strusky

Při teplotě okolo 1 200 °C přechází podstatná část MnO do primární strusky a slučuje se s SiO₂ dříve, než je vyredukována. Pro zvýšení obsahu Mn v surovém železe je nutná přítomnost oxidů CaO a MgO, které mají větší chemickou afinitu k SiO₂, než jakou má MnO (24) [4].



Železo má zásadní vliv na redukci manganu ze strusky. Přítomností železa se snižuje teplota redukce manganu a reakce se urychluje. Při teplotách redukce manganu ze strusky je díky tomu veškeré železo téměř vyredukováno a roztavené.

3.6.1.2 Výtěžnost manganu ze vsázky

Výtěžnost, neboli stupeň redukce manganu a jeho přechodu do surového železa, je podporována vysokou teplotou v nístěji pece, zvýšenou zásaditostí strusky, menším měrným množstvím strusky a vyšší koncentrací manganu v železe, resp. jeho relativním množstvím ve vsázce. Při výrobě ocelářských druhů surového železa bývá výtěžnost obvykle 55 až 60 % a při výrobě slévářských surových želez 60 až 65 % [4,6].

Poslední vliv úzce souvisí i s těkavostí manganu. Těkání manganu je podporováno vysokou teplotou v šachtě a sazebně vysoké pece. Obohacováním větru kyslíkem se snižuje teplota plynu v sazebně, a i když současně vzrůstá teplota v nístěji, ztráty manganu těkáním klesají [6].

3.6.2 Redukce křemíku

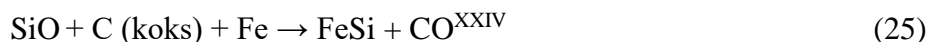
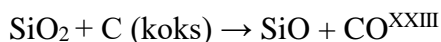
Ve vysoké peci se vždy redukuje určité množství křemíku, které pak přechází do železa. Zbytek křemíku, který se nevyredukuje, přechází do strusky, kde tvoří jednu ze základních složek. Křemík je vždy obsažen ve vysokopecní vsázce v podobě SiO₂ nebo různých křemičitanů. Jeho

^{XX} $\Delta H_{298}^0 = 268,3 \text{ kJ}$

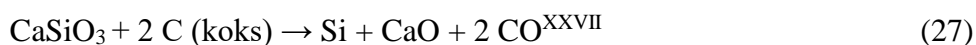
^{XXI} $\Delta H_{298}^0 = 672,9 \text{ kJ}$

^{XXII} $\Delta H_{298}^0 = 169,5 \text{ kJ}$

chemická afinita ke kyslíku je velmi vysoká. Proto se křemík redukuje jen uhlíkem z koksu a reakce přitom probíhá ve dvou stupních (25) nebo karbidem železa za vzniku silicidu železa FeSi, který je stálý jen při vysokých teplotách ($T_t = 1\ 420\ ^\circ\text{C}$) (26) [4].



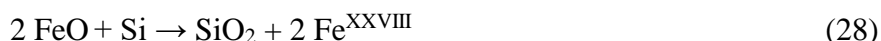
Ve vysoké peci se určitá část SiO_2 slučuje ještě v tuhém stavu s CaO za vzniku křemičitanů, čímž se značně ztěžuje redukce křemíku (27). Reakce začíná probíhat až při teplotách nad $1\ 400\ ^\circ\text{C}$. K dosažení 1,8 % Si v železe je třeba teploty až $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ [4].



Ve vysoké peci se Si redukuje z roztavené strusky a rozpouští se v železe. Za daných podmínek a při určité teplotě se stanovuje určitá rovnovážná koncentrace křemíku v železe, a pokud se tyto podmínky nezmění, není možná další redukce. Proto nelze bez obohacení větru kyslíkem získat ve vysoké peci bohatší ferosilicium než s asi 18 % Si. Obohacením větru a zvýšením teploty v nístěji lze dosáhnout koncentrace Si v železe až 25 %. Další možnosti už vysoká pec neposkytuje [8].

Redukci křemíku ve vysoké peci a jeho rozpouštění v surovém železe ovlivňují: teplota v nístěji, chemické složení a fyzikální vlastnosti strusky, množství strusky a redukovatelnost rudné vsázky.

Teplota v nístěji určuje teplotu strusky v této části pece a obsah křemíku v ocelářenském surovém železe je přímo úměrný teplotě strusky (obrázek 3.6). Nedostatečně ohřátá struska obsahuje velké množství FeO, který může oxidovat křemík a tím snižovat jeho obsah v surovém železe (28) [4].



XXIII $\Delta H_{298}^0 = 661,0\ \text{kJ}$

XXIV $\Delta H_{298}^0 = -104,3\ \text{kJ}$

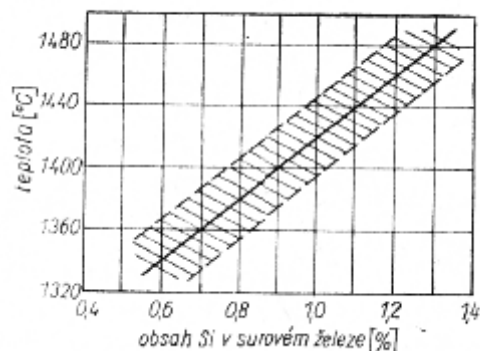
XXV $\Delta H_{298}^0 = 556,7\ \text{kJ}$

XXVI $\Delta H_{298}^0 = 515,5\ \text{kJ}$

XXVII $\Delta H_{298}^0 = 828,9\ \text{kJ}$

XXVIII $\Delta H_{298}^0 = -405,1\ \text{kJ}$

Pro redukci křemíku je výhodnější větší měrné množství strusky, avšak tím vzrůstá měrná spotřeba koksu a klesá výrobnost. Důležitým činitelem je také chemické složení strusky a to zejména poměr SiO_2 a zásaditých složek. Čím je struska zásaditější (méně SiO_2 ve strusce), tím je menší obsah křemíku v surovém železe.

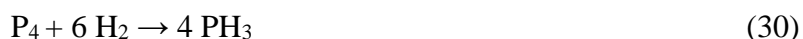
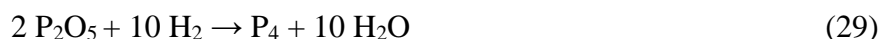


Obr. 3.6: Závislost mezi teplotou strusky a obsahem křemíku v surovém železe [6].

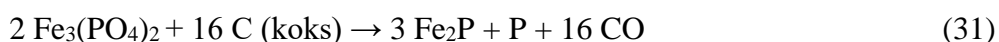
3.6.3 Redukce fosforu

Fosfor, který přichází do vysoké pece ze vsázkových surovin nejčastěji jako fosforit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ nebo vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, se redukuje při teplotách nad 900 až 1 200 °C a z velké části přechází do vyrobeného surového železa. Je nutné se zaměřit na volbu vhodné vsázky tak, abychom dosáhli požadovaného obsahu fosforu, ale zároveň nepřekročili daný limit. Největšími zdroji fosforu, které vstupují se vsázkou do vysoké pece, jsou aglomerát, upravená ocelářská struska, koks a náhradní palivo (PCI, olej) [4,16].

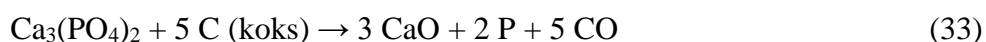
Z oxidů fosforu má praktický význam při výrobě železa oxid fosforečný P_2O_5 , který je v oxidační atmosféře nejstálější. Při teplotách redukce může být pouze v plynném stavu a redukuje se vodíkem za vzniku fosforu a jeho nižších oxidů, fosforovodíku, různých kyselin a vodní páry (29), přičemž elementární fosfor se redukuje pouze při vysokých teplotách (30).



Při redukci vivianitu uhlíkem koksu dochází ke vzniku fosfidu železa Fe_2P nebo Fe_3P (31), které mohou být dále oxidovány oxidem železnatým (32), takže fosfor může být dokonale redukován až po redukci železa. Fosfid železa se stejně jako fosfor rozpouští v surovém železe [16].



Fosforit se také redukuje uhlíkem koksu, může probíhat při teplotách nad 1 100 °C a tato reakce je silně endotermická (33).



Redukce fosforu z roztavené strusky

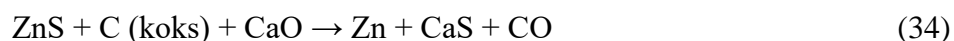
Začátek redukce z fosforitu spadá do teplot nad 1 100 °C a to je teplota, kdy se začíná tvořit struska. Proto se většina fosforu obsaženého v rudách redukuje až z kapalně fáze. Ve strusce se postupně snižuje koncentrace P_2O_5 a po dosažení určité mezní hodnoty se redukce zastavuje. Obsah P_2O_5 v konečné vysokopecní strusce je velmi malý (0,01 až 0,04 %) [6].

Ve vysoké peci je redukce fosforu téměř dokonalá. Stupeň redukce skoro vůbec neovlivňuje ani zásaditost strusky v rozmezích, která jsou obvyklá při výrobě kteréhokoli druhu surového železa. Jeho koncentraci v surovém železe tedy nelze ovlivnit jiným způsobem než volbou vhodných vysokopecních surovin.

3.6.4 Redukce zinku

Zinek se ve vysoké peci nerozpouští a redukuje se ve spodní části vysoké pece. Jeho páry mají destruktivní vlastnosti na pecní vyzdívku. Jeho páry vnikají do pórů a trhlin, kde se okysličují a zvětšují svůj objem [6].

Zinek má teplotu tavení 420 °C a teplotu varu 907 °C. Teplota redukce oxidu zinečnatého je o něco vyšší. Sfalerit (ZnS) může reagovat s uhlíkem za přítomnosti CaO (34), nebo se železem (35).



Smitshonit (ZnCO_3) se poměrně snadno rozkládá dle rovnice (36) a uvolněný ZnO se redukuje uhlíkem (37).



4 SUROVÉ ŽELEZO

Pod pojmem surové železo se rozumí slitina železa a uhlíku s obsahem uhlíku nad 4 % a ostatními doprovodnými prvky, jejichž maximální množství je uvedeno v tabulce 4.1.1. Pro vysoký obsah uhlíku není kujné, pouze dobře slévateľné. Je dodáváno buď v tekutém stavu, nebo v tuhém stavu ve formě housek (ingotech) nebo jiných podobných výrobků, popřípadě ve formě granulátu [14]. V Třineckých železárnách je podstatná část surového železa převážena z vysokých pecí do konvertorové ocelárny a menší část je spotřebována ve slévárnách [6].

Tab. 4.1.1: Maximální obsahy legujících prvků v surovém železe [14].

	Prvek	Maximální obsah
Mn	Mangan	≤ 30,0 %
Si	Křemík	≤ 8,0 %
P	Fosfor	≤ 3,0 %
Cr	Chrom	≤ 10,0 %
	jiné legury, celkem	≤ 10,0 %

Surové železo – hlavní produkt vysoké pece – je určeno k dalšímu přepracování v tekutém stavu na ocel nebo na litinu. Surové železo, které opouští pecní prostor, má přibližně teplotu 1 400 až 1 500 °C. Typické složení surového železa je uvedeno v tabulce 4.1.2, které také ukazuje složení surového železa v TRINECKÝCH ŽELEZÁRNÁCH, a.s.

Tab. 4.1.2: Typické složení surového železa [9].

	Prvek	Typické složení	Složení v TŽ, a.s.
Fe	železo	94,5 %	94,5 %
C	uhlík	4,5 %	4,5 %
Si	křemík	0,4 %	0,4–0,7 %
Mn	mangan	0,3 %	0,3–0,4 %
S	síra	0,03 %	0,040–0,060 %
P	fosfor	0,07 %	0,090–0,105 %

Surová železa se dělí v první řadě na železa legovaná nebo nelegovaná, dále na železa slévářská a ocelářská. Podrobné rozdělení surového železa podle chemického složení je uvedeno v normě ČSN EN 10001.

Rozdíl mezi ocelářským a slévářským surovým železem je především ve struktuře a v podobě vyloučeného uhlíku. Ocelářské surové železo se používá pro výrobu oceli a vzniká, když se do vysoké pece přidávají slitiny s velkým množstvím manganu. Má bílou jemně zrnitou strukturu a uhlík se vylučuje ve formě karbidu železa. Slévářské surové železo se používá pro výrobu šedé, tvárné a temperované litiny [13]. Vzniká, když se do vysoké pece přidávají slitiny s velkým množstvím křemíku. Vyznačuje se šedou hrubě zrnitou strukturou a uhlík se vylučuje ve formě grafitu.

5 VYSOKOPECNÍ STRUSKA

Struska je tvořena oxidy, které nezredukovaly na kov spolu s některými dalšími částmi vsázky. Jedná se především o CaO, MgO, Al₂O₃ (ty ve vysoké peci neredukují vůbec), a o SiO₂, který se redukuje jen z malé části. Celkový obsah těchto čtyř oxidů ve vysokopecní strusce bývá kolem 96 hmot. % (viz tab. 5.1.1). Do strusky přecházejí také malá množství MnO, FeO, TiO₂ a karbidy chromu spolu se sulfidy (CaS, MgS, BaS, MnS, K₂S).

Veškerý výskyt vysokopecní strusky v Třineckých železárnách je zpracován na granulát a kamenivo. Tyto produkty jsou dále upraveny na umělá hutní kameniva a pomalu tuhnoucí pojiva pro další užití v silničním a železničním stavitelství a stavebnictví [5].

Tab. 5.1.1: Složení strusky [14].

	Typický obsah	Rozsah
CaO	40 %	34–42 %
SiO ₂	36 %	28–38 %
Al ₂ O ₃	10 %	8–20 %
MgO	10 %	6–12 %
Celkem	96 %	96 %

Struska vzniká, jakmile začíná měknout kovonosná vsázka. Primární neboli prvotní struskou se nazývá produkt, který se právě začíná tvořit a vyznačuje se velmi vysokým obsahem FeO, příp. MnO. Jejich množství se vlivem redukčního působení uhlíku koksu postupně snižuje. Naopak při poklesu do spodní části vysoké pece se v ní rozpouští stále více oxidů SiO₂, Al₂O₃, CaO a MgO.

Při poklesu strusky do oblasti s vyššími teplotami dochází ke změně jejího chemického složení (vlivem rozpouštějících se oxidů) a zvyšuje se její objem. Ze strusky se postupně redukuje také mangan, fosfor a křemík. V oblasti výfúčen se do ní dostává popel z paliva a struska se přechodně obohacuje FeO a dalšími oxidy, které jsou později znovu redukovány. Složení i vlastnosti takovéto strusky se neustále mění a proto se nazývá struska přechodová [4,6].

Konečná struska musí mít takové fyzikální vlastnosti a chemické složení, aby mohla co nejdokonaleji odsířit surové železo a snadno odtékat z pece. Zároveň musí zabezpečit dokonalou redukci železa i vysoký stupeň redukce manganu [24].

S rychlostí tuhnutí strusky souvisí pojmy krátká a dlouhá struska, které se velmi často používají v praxi. O krátké strusce (zásadité) hovoříme tehdy, když je časový interval z pracovní teploty po ztuhnutí strusky krátký. Naopak když je tento interval dlouhý, jedná se o strusky dlouhé (kyselé).

5.1 BAZICITA VYSOKOPECNÍ STRUSKY

Z chemického hlediska je nejdůležitější zásaditost neboli bazicita strusky, která se dá vyjádřit jednoduchým nebo rozšířeným vztahem (38) a (39).

$$B_2 = \frac{w_{(CaO)}}{w_{(SiO_2)}} \quad (38)$$

$$B_4 = \frac{w_{(MgO)} + w_{(CaO)}}{w_{(SiO_2)} + w_{(Al_2O_3)}} \quad (39)$$

kde:

$$\begin{aligned} B_1, B_2 \quad [-] &= \text{hodnota bazicity strusky,} \\ w \quad [-] &= \text{hmotnostní zlomek dané složky ve strusce.} \end{aligned}$$

Bazicita je definována jako poměr zásaditých a kyselých složek strusky. Její hodnota se pohybuje v mezích 0,9 až 1,2 (nejčastěji 1,05, v TŽ, a.s. 0,95) [18].

5.2 VISKOZITA VYSOKOPECNÍ STRUSKY

Důležitá fyzikální vlastnost strusky je viskozita, jejíž obrácená hodnota je tekutost. Má významný vliv na proudění redukčního plynu ve spodní části vysoké pece tj. v oblastech protékání strusky mezerami mezi žhavými kusy koksu a zbylé části tuhé rudné vsázky. Má důležitou úlohu při pochodech, jejichž rychlost je omezoována difuzními jevy a poskytuje určitou představu o vnitřní struktuře roztavené strusky [6].

Viskozita je definována jako vnitřní tření, které vzniká mezi jednotlivými elementárními vrstvami taveniny pohybujícími se vysokou rychlostí. Představuje vzájemné působení mezi atomy, molekulami a ionty taveniny, neboť příčinou viskozity je vzájemná přitažlivost mezi částicemi taveniny a jejich tepelný pohyb. Proudí-li kapalina potrubím, pak největší rychlost má v ose potrubí a u stěny nejmenší. Při velké viskozitě kapaliny nebo malé rychlosti proudu se může stát, že bude tenká vrstva přiléhající ke stěně potrubí zcela nepohyblivá [20].

Hodnotu součinitele dynamické viskozity neboli součinitel vnitřního tření η lze vypočítat podle vztahu (40).

$$F = \eta \cdot S \frac{dv}{dx} \quad (40)$$

kde:

$$\begin{aligned} F \quad [N] &= \text{síla potřebná k překonání vnitřního tření dvou vrstev,} \\ \eta \quad [Pa \cdot s] &= \text{součinitel dynamické viskozity,} \\ S \quad [m^2] &= \text{velikost styčného povrchu obou vrstev,} \\ \frac{dv}{dx} \quad [s^{-1}] &= \text{gradient rychlosti dvou vrstev taveniny vzdálených od sebe o } dx. \end{aligned}$$

Součinitel vnitřního tření vysokopecní strusky se pohybuje v rozmezí 0,3 až 0,8 Pa.s. K měření viskozity vysokopecních strusek se používají vibrační viskozimetry, které pracují na principu měření útlumu vibrací vyvolaných střídavým elektromagnetickým polem. Jako čidlo slouží destička, která kmitá ve svislém směru. Nízká viskozita společně s promícháváním urychluje odsíření surového železa [4].

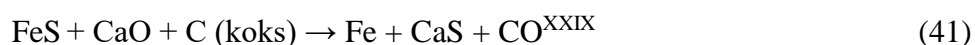
6 ODSIŘOVÁNÍ VE VYSOKÉ PECI

Síra v oceli způsobuje lámavost v tzv. červeném žáru, snižuje vrubovou houževnatost, odolnost oceli vůči korozi a elektrotechnické vlastnosti. Proto je její přítomnost v surovém železe převážně nežádoucí. Výjimku tvoří automatové oceli, u kterých kontrolujeme obsah síry, protože jsou se zvýšeným obsahem síry lépe obrobitelné (např. v rozmezí 0,035 % až 0,055 %) [6].

Síra se do vysoké pece dostává prostřednictvím vsázkových surovin, především s koksem a s těžkými oleji. V rudné vsázce je přítomna v podobě FeS, FeS₂, CaSO₄, BaSO₄ apod.

Uhlík koksu je před výfučnami oxidován na CO a síra na SO₂. Oxid siřičitý obsažený v plynu stoupá spolu s redukčními plyny a dostává se do kontaktu s kapkami klesajícího surového železa. Na jejich povrchu se adsorbuje a reaguje na FeS. Ve vysoké peci se tedy odsiřuje z FeS.

V surových železech má být síry co nejméně, řádově pouze setiny procenta. Pro její odstranění je nutné převést ji na sloučeninu, která je v železe nerozpustná a může být pevně vázána ve strusce. K tomu slouží látky, které mají vyšší afinitu k síře než železo, zejména CaO a MgO. Aby reakce odsíření proběhla co nejúplněji, musí být struska dobře tekutá, musí mít co nejvyšší teplotu a přiměřenou zásaditost. Výsledná reakce se nazývá hlavní odsiřovací reakcí, kdy kapky surového železa protékají nahromaděnou vrstvou strusky v nížeji (41) [4].



Některé prvky mají příznivý vliv na odsiřování surového železa. Jsou to především uhlík, křemík a fosfor. Větší koncentraci těchto prvků najdeme právě ve vysokých pecích než při ocelářských pochodech, proto jsou ve vysoké peci podstatně lepší podmínky pro odsiřování než v ocelárně. Mezi další faktory, které zlepšují odsíření, patří zvýšená teplota, dostatečné množství volného CaO a zvýšená bazicita strusky.

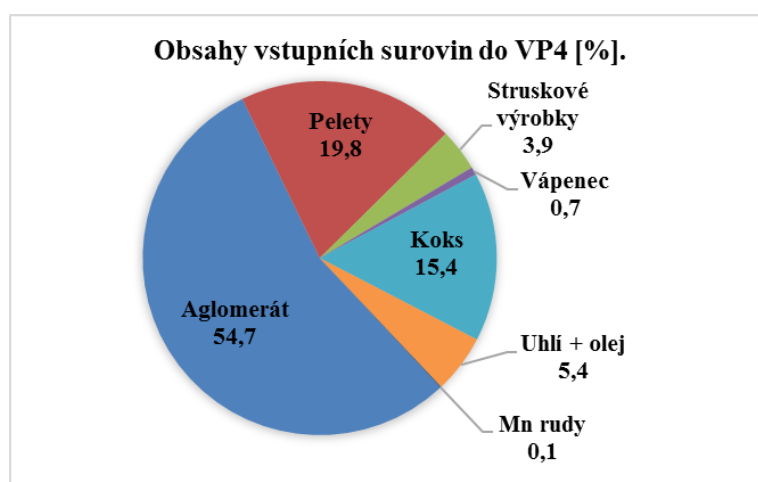
Zvýšení teploty s nížeji a bazicity strusky doprovází zvyšování měrné spotřeby koksu a tepla. Takové snižování síry v surovém železe je efektivní jen do určité hranice. Při potřebě obsahu síry v surovém železe pod 0,01 % je výhodnější instalovat před ocelárnu mimopecní odsiřování.

^{XXIX} $\Delta H_{298}^{\circ} = 152,3 \text{ kJ}$

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7 VSTUPNÍ SUROVINY

Sledování obsahu vybraných prvků ve vsázkových surovinách se provádělo na vysoké peci č. 4 (dále jen VP4) a na vysoké peci č. 6 (dále jen VP6) od ledna roku 2011 do září 2015. Chod pecí ve sledovaném údobí byl stabilní. Vsázka do vysokých pecí se skládala převážně z třineckého vysokopečního aglomerátu, dále pelet, struskových výrobků, vápenec, manganových rud (dále jen Mn rudy), jako palivo se přidával koks, uhlí, v dřívějších dobách olej. Celkový procentuální obsah vstupních surovin do VP4 za celé období je uveden na obrázku 7.1 a vznikl zprůměrováním úplného vstupního materiálu. Srovnání surovin, které vstoupily do VP4 a VP6 je uvedeno v tabulce 7.1.1. Z tabulky vyplývá, že obsahy vstupních materiálů do obou vysokých pecí se téměř shodovaly.



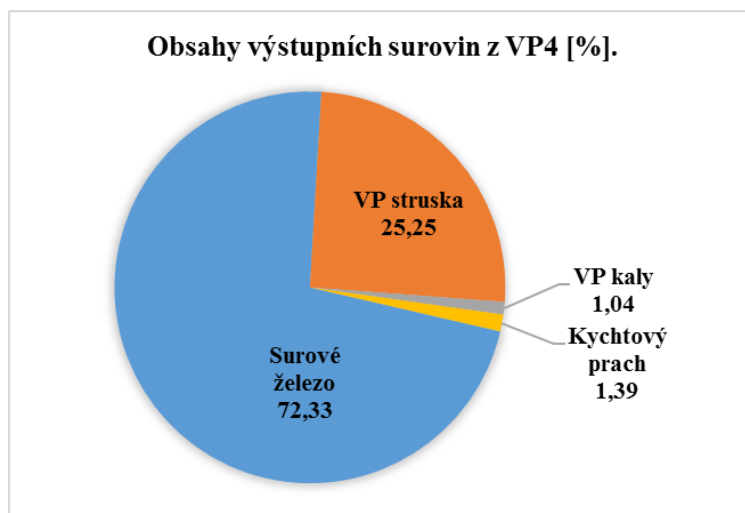
Obr. 7.1: Procentuální zastoupení jednotlivých vstupních surovin do VP4.

Tab. 7.1.1: Procentuální zastoupení vstupních surovin ve VP4 a VP6.

Vstupní surovina do VP4	Průměrný vstup do VP4 [%]	Vstupní surovina do VP6	Průměrný vstup do VP6 [%]
<i>Aglomerát</i>	54,7	<i>Aglomerát</i>	53,0
<i>Pelety</i>	19,8	<i>Pelety</i>	19,2
<i>Struskové výrobky</i>	3,9	<i>Struskové výrobky</i>	3,7
<i>Vápenec</i>	0,7	<i>Vápenec</i>	0,7
<i>Koks</i>	15,4	<i>Koks</i>	20,1
<i>Uhlí + olej</i>	5,4	<i>Uhlí + olej</i>	3,2
<i>Manganové rudy</i>	0,1	<i>Manganové rudy</i>	0,1

8 VÝSTUPNÍ SUROVINY

Výstupní suroviny se zkoumaly stejným způsobem jako vstupní. Každý měsíc se zaznamenaly obsahy surovin, které z vysoké pece vystoupily. Suroviny, které se zavázely do VP4, odešly při odpichu zejména v podobě surového železa, jak je patrné z obr. 8.2. Téměř 25 % odešlo v podobě vysokopecní strusky a jen nepatrné množství (ve srovnání se surovým železem a vysokopecní struskou) odešlo v podobě vysokopecních kalů a kychtového prachu.



Obr. 8.2: Procentuální zastoupení jednotlivých výstupních surovin z VP4.

V tabulce 8.1.1 jsou srovnány výstupy z obou dvou vysokých pecí. Výše bylo zmíněno, že obsahy vstupních surovin se téměř nelišily. Obdobně je tomu i v případě výstupních surovin.

Tab. 8.1.1: Procentuální zastoupení výstupních surovin z VP4 a VP6.

Výstupní surovina z VP4	Průměrný výstup z VP4 [%]	Výstupní surovina z VP6	Průměrný výstup z VP4 [%]
<i>Surové železo</i>	72,33	<i>Surové železo</i>	72,49
<i>Struska</i>	25,25	<i>Struska</i>	25,13
<i>Kychtový prach</i>	1,39	<i>Kychtový prach</i>	1,36
<i>VP kalý</i>	1,04	<i>VP kalý</i>	1,02

9 MATERIÁLOVÉ BILANCE A ANALÝZY

Materiálové bilance se zpracovávaly přímo v Třineckých železárnách, a.s. Do statistických souborů se zapisovalo množství jednotlivých surovin, které vstoupilo do vysokopecního procesu (dále jen VP proces). Dále se zapisovaly obsahy jednotlivých prvků ve vsázkových surovinách v každém měsíci sledovaného období. Následné grafy a tabulky znázorňují průměrné vstupy daných prvků do VP procesu a také výstupy z VP procesu za necelých pět let. Výsledné grafy a tabulky vznikly zprůměrováním výše uvedených hodnot.

9.1 SÍRA

Z obr. 9.1 je patrné, že nejvíce síry vstoupilo do VP procesu z koksu – skoro 80 % síry, která vstoupila do VP, přišla právě z koksu. Naopak nejmenší obsahy síry přišly s manganovými rudami a vápencem – v případě Mn rud se nejednalo ani o 0,02 %. Na obr. 9.2 je znázorněné procentuální množství síry, které vystoupilo z vysoké pece spolu s výstupními surovinami. Nejvíce síry vystoupilo z VP procesu ve strusce – téměř 81 %.

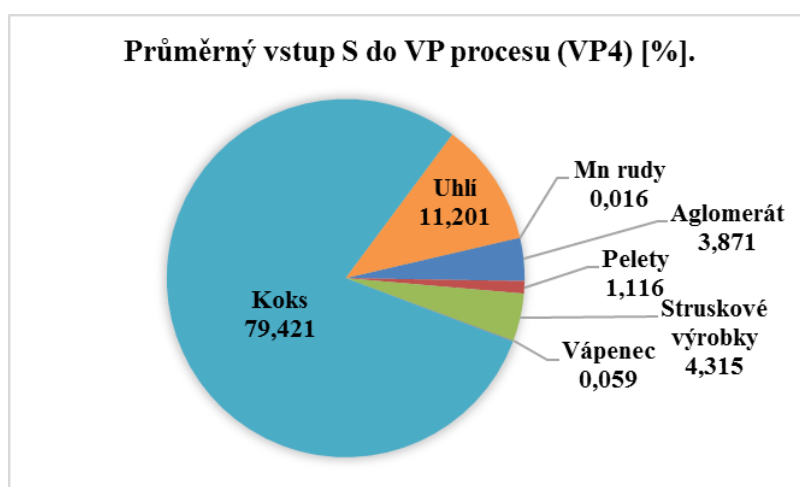
Jak již bylo zmíněno, výzkum se prováděl na dvou vysokých pecích. V tabulce 9.1.1 jsou srovnány procentuální obsahy síry, které vstoupily do VP4 i VP6, a ukazuje, že do obou pecí vstoupilo přibližně stejné množství surovin, neboť hodnoty se příliš nelišily, a dokonce se i někdy shodovaly. Stejně srovnání se provádělo u výstupních surovin a je znázorněno v tabulce 9.1.2.

Tab. 9.1.1: Vstup síry do VP4 a VP6.

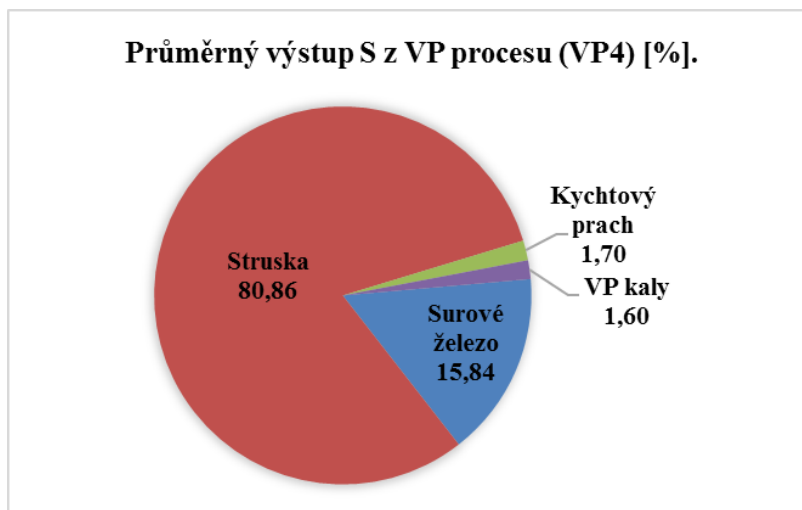
Vstupní surovina do VP4	Průměrný vstup S do VP4 [%]	Vstupní surovina do VP6	Průměrný vstup S do VP6 [%]
<i>Aglomerát</i>	3,871	<i>Aglomerát</i>	3,898
<i>Pelety</i>	1,116	<i>Pelety</i>	1,131
<i>Struskové výrobky</i>	4,315	<i>Struskové výrobky</i>	4,270
<i>Vápenec</i>	0,059	<i>Vápenec</i>	0,056
<i>Koks</i>	79,421	<i>Koks</i>	79,790
<i>Uhlí</i>	11,201	<i>Uhlí</i>	10,840
<i>Manganové rudy</i>	0,016	<i>Manganové rudy</i>	0,016

Tab. 9.1.2: Výstup síry z VP4 a VP6.

Výstupní surovina z VP4	Průměrný výstup S z VP4 [%]	Výstupní surovina z VP6	Průměrný výstup S z VP4 [%]
<i>Surové železo</i>	15,845	<i>Surové železo</i>	16,024
<i>Struska</i>	80,860	<i>Struska</i>	80,727
<i>Kychtový prach</i>	1,700	<i>Kychtový prach</i>	1,618
<i>VP kaly</i>	1,595	<i>VP kaly</i>	1,631



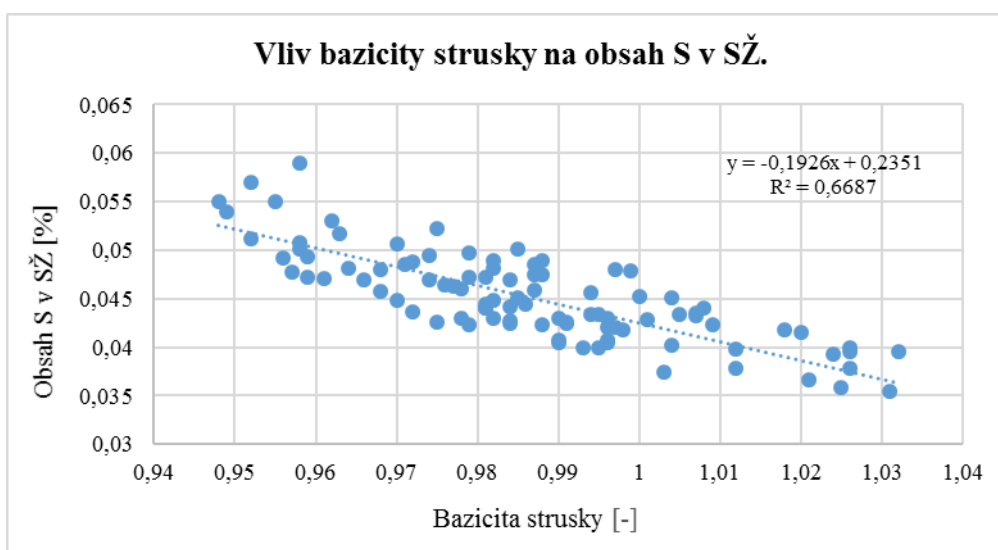
Obr. 9.1: Průměrný podíl síry ve vstupních surovinách VP.



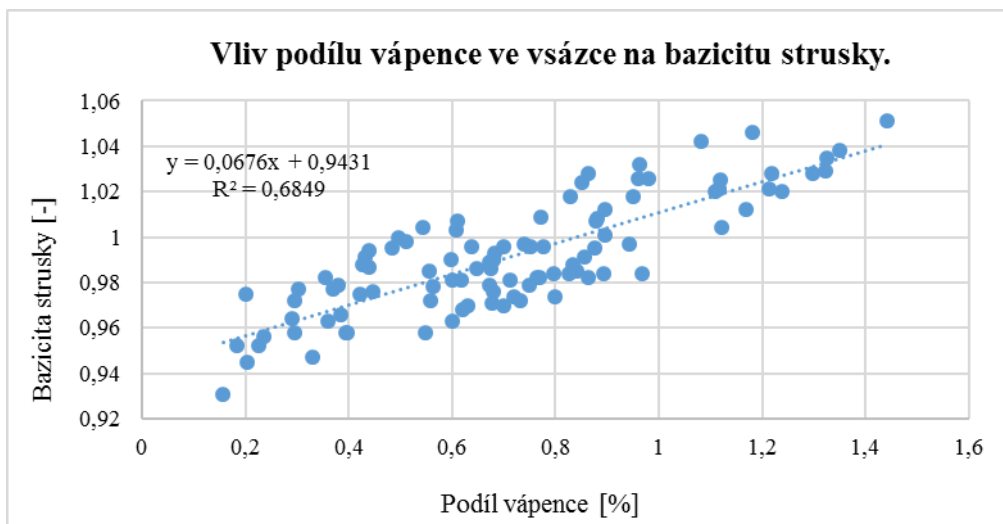
Obr. 9.2: Průměrný podíl síry ve výstupních produktech VP.

Jak je vidět z obr. 9.3, bazicita strusky ovlivňuje obsah síry v surovém železe a to tak, že s její rostoucí hodnotou klesá obsah S. Obsah síry tedy závisí na množství zásaditých složek ve strusce (CaO, MgO, oxidy manganu) – viz obr. 9.4, který nám ukazuje vliv podílu vápence na bazicitu strusky. Je tedy žádoucí vyšší podíl vápence a zásaditých složek, které nám kladně ovlivňují výsledný obsah síry v surovém železe. Zvýší-li se podíl vápence ve vsázce o 1 %, sníží se obsah síry v surovém železe o 0,013 %.

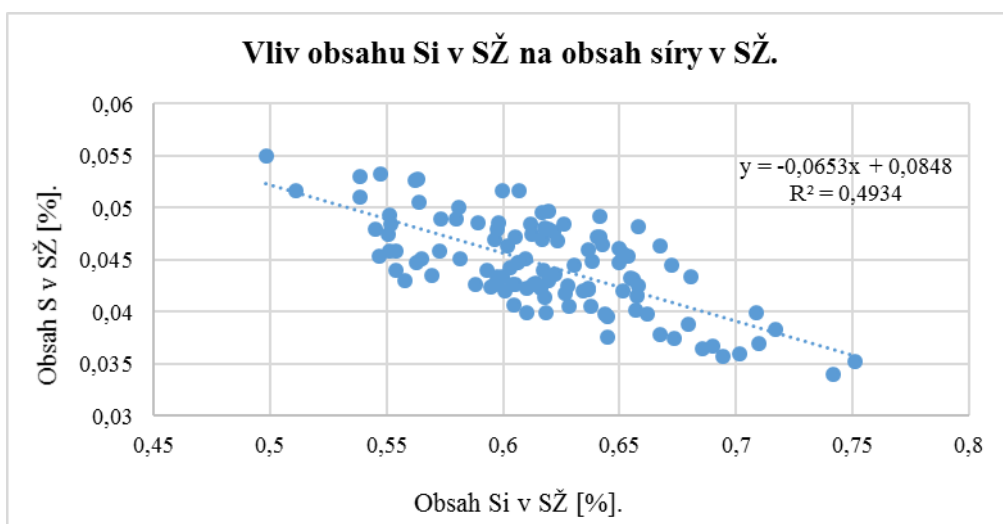
Podobný účinek jako vápencem má i kamenivo, jak je patrné z obr. 9.6. Vyšší podíl kameniva opět zvyšuje bazicitu strusky a tím snižuje obsah síry. Zvýšením podílu kameniva o 1 % dojde ke snížení obsahu síry v surovém železe o 0,0084 %. Z další regresní analýzy jsme zjistili, že obsah síry v surovém železe je ovlivněn také teplotou surového železa. Teplota SŽ je vyjádřena pomocí obsahu křemíku v surovém železe jelikož s rostoucí teplotou surového železa se zvyšuje rozpustnost křemíku v surovém železe (viz obr. 9.5.). Zjistilo se, že zvýší-li se obsah Si o 0,1 %, dojde ke snížení síry v SŽ o 0,008 %. Také bazicita aglomerátu má nezanedbatelný podíl na odsíření surového železa. Jednoduchým výpočtem bylo zjištěno, že změna bazicity aglomerátu o 0,1 sníží potřebu podílu vápence ve vsázce o 0,54 %.



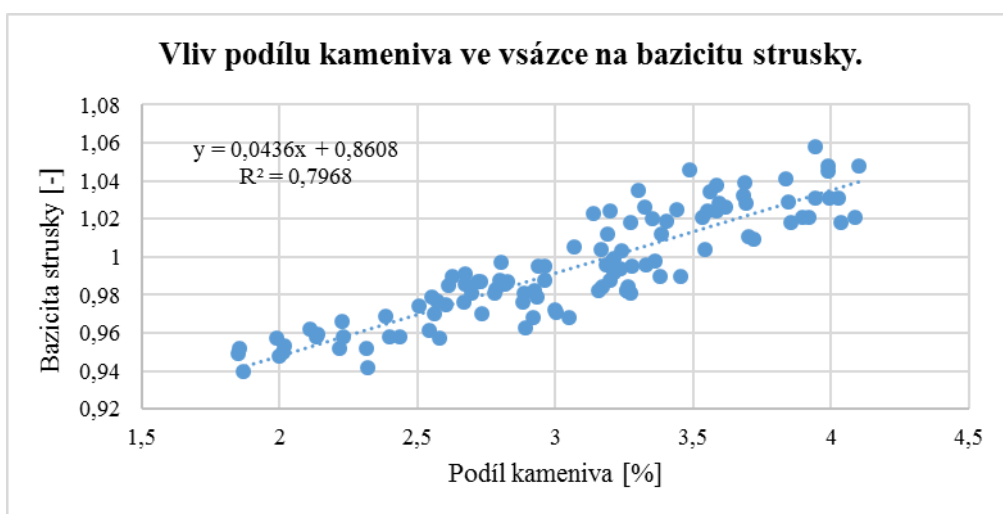
Obr. 9.3: Regresivní závislost bazicity strusky na obsah síry v SŽ.



Obr. 9.4: Regresivní závislost podílu vápence ve vsázce na bazicitu strusky.



Obr. 9.5: Regresivní závislost obsahu křemíku v SŽ na obsah síry v SŽ.



Obr. 9.6: Regresivní závislost podílu ocelářské strusky ve vsázce na bazicitu strusky.

9.2 FOSFOR

Do vysokých pecí vstupovalo skoro jedenáctkrát více aglomerátu než struskových výrobků. Proto, když se podíváme na tabulku 9.2.1, nemůžeme říci, že největší vliv na obsah P v surovém železe má aglomerát. Jsou to struskové výrobky, které nejvíce ovlivňují jeho obsah. Nesmíme také zapomenout na fosfor, který se nachází v koksu, neboť ten má také výrazný vliv. Tab. 9.2.2 zobrazuje, že nejvíce fosforu vystoupí bohužel v surovém železe. Obsah fosforu se poté musí snížit při výrobě oceli.

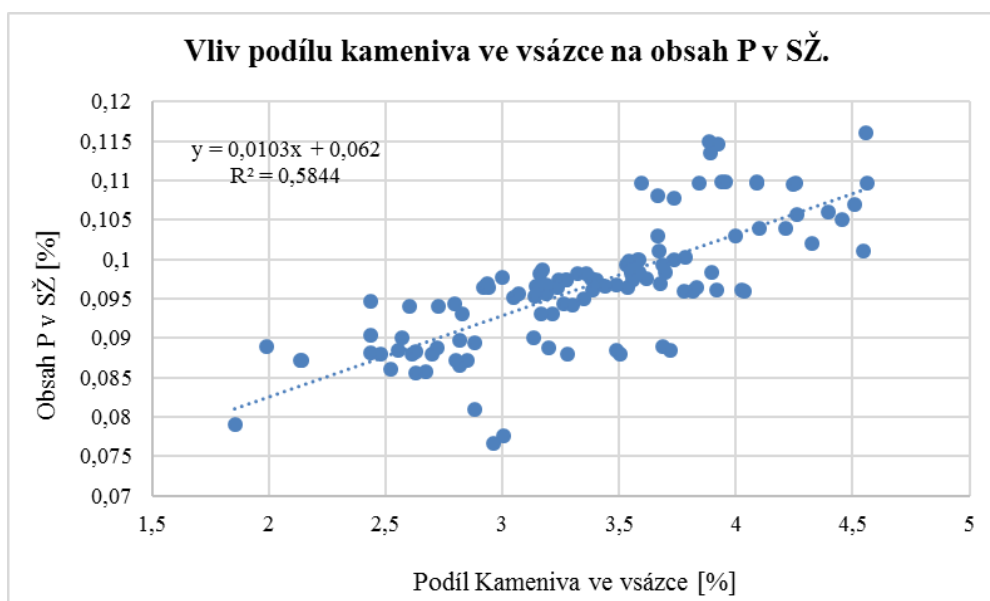
Tab. 9.2.1: Vstup fosforu do VP4 a VP6.

Vstupní surovina do VP4	Průměrný vstup P do VP4 [%]	Vstupní surovina do VP6	Průměrný vstup P do VP6 [%]
<i>Aglomerát</i>	36,72	<i>Aglomerát</i>	36,65
<i>Pelety</i>	6,67	<i>Pelety</i>	6,68
<i>Struskové výrobky</i>	36,35	<i>Struskové výrobky</i>	36,59
<i>Vápenec</i>	0,15	<i>Vápenec</i>	0,15
<i>Koks</i>	18,10	<i>Koks</i>	17,84
<i>Uhlí</i>	1,77	<i>Uhlí</i>	1,84
<i>Manganové rudy</i>	0,24	<i>Manganové rudy</i>	0,24

Tab. 9.2.2: Výstup fosforu z VP4 a VP6.

Výstupní surovina z VP4	Průměrný výstup P z VP4 [%]	Výstupní surovina z VP6	Průměrný výstup P z VP6 [%]
<i>Surové železo</i>	96,01	<i>Surové železo</i>	96,02
<i>Struska</i>	2,58	<i>Struska</i>	2,60
<i>Kychtový prach</i>	0,75	<i>Kychtový prach</i>	0,72
<i>VP kaly</i>	0,67	<i>VP kaly</i>	0,66

Z obrázku 9.6 je patrné, že se sledoval vliv kameniva na obsah fosforu v surovém železe. Zvýšili se podíl kameniva ve vsázce o 1 %, dojde ke zvýšení obsahu P v SŽ o 0,01 %. Rostoucí podíl kameniva má ale příznivý vliv na obsah síry i manganu. Dostáváme se tedy do situace, kdy nám rostoucí podíl kameniva působí nepříznivě na obsah fosforu a naopak je žádoucí při snižování obsahu síry a vyššího vnosu Mn, čímž pomáhá snižovat náklady na výrobu surového železa.



Obr. 9.6: Regresivní závislost podílu ocelářské strusky ve vsázce na obsah fosforu v SŽ.

9.3 MANGAN

Podle tabulky 9.3.1, která nám ukazuje průměrné procentuální množství manganu, které vstoupilo do VP procesu, má největší vliv na obsah Mn aglomerát. Hned za ním jsou struskové výrobky. Když ale tuto tabulku srovnáme s tab. 7.1.1, ve které jsou znázorněny vstupy surovin do VP, zjistíme, že struskové výrobky obsahují daleko více manganu než aglomerát. Proto se nesmíme spoléhat jen na tabulku 9.3.1, ale musíme zohlednit celkové množství vstupních surovin.

Tab. 9.3.1: Vstup manganu do VP4 a VP6.

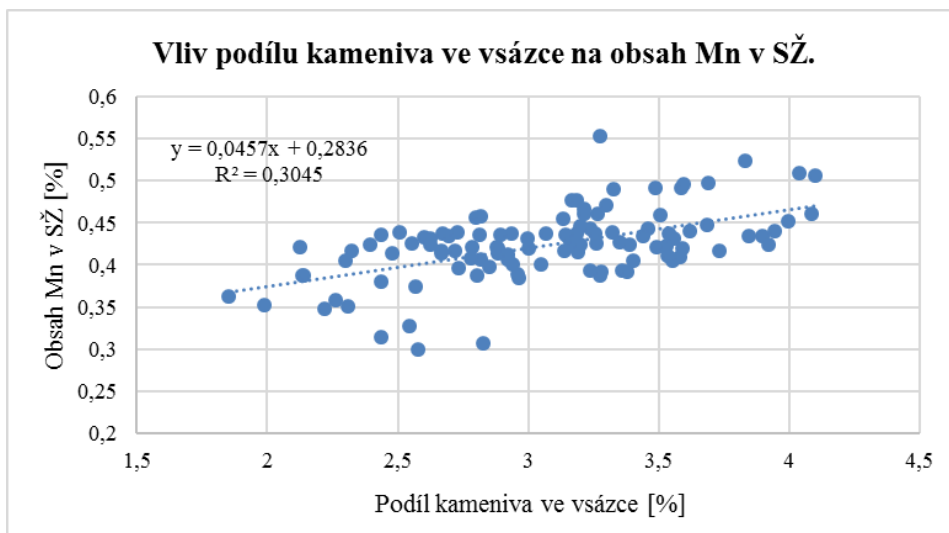
Vstupní surovina do VP4	Průměrný vstup Mn do VP4 [%]	Vstupní surovina do VP6	Průměrný vstup Mn do VP6 [%]
<i>Aglomerát</i>	48,770	<i>Aglomerát</i>	48,868
<i>Pelety</i>	2,397	<i>Pelety</i>	2,415
<i>Struskové výrobky</i>	37,513	<i>Struskové výrobky</i>	37,724
<i>Vápenec</i>	0,002	<i>Vápenec</i>	0,002
<i>Koks</i>	0,933	<i>Koks</i>	0,922
<i>Uhlí</i>	0,063	<i>Uhlí</i>	0,067
<i>Manganové rudy</i>	10,322	<i>Manganové rudy</i>	10,002

Mangan je velmi důležitý prvek, který surové železo musí obsahovat, neboť působí příznivým vlivem při dalším zpracování. Je proto nutné a žádoucí, aby co nejvyšší obsah Mn vyšel právě jako součást surového železa. Následující tabulka 9.3.2 shrnuje celkový výstup manganu ve výstupních surovinách.

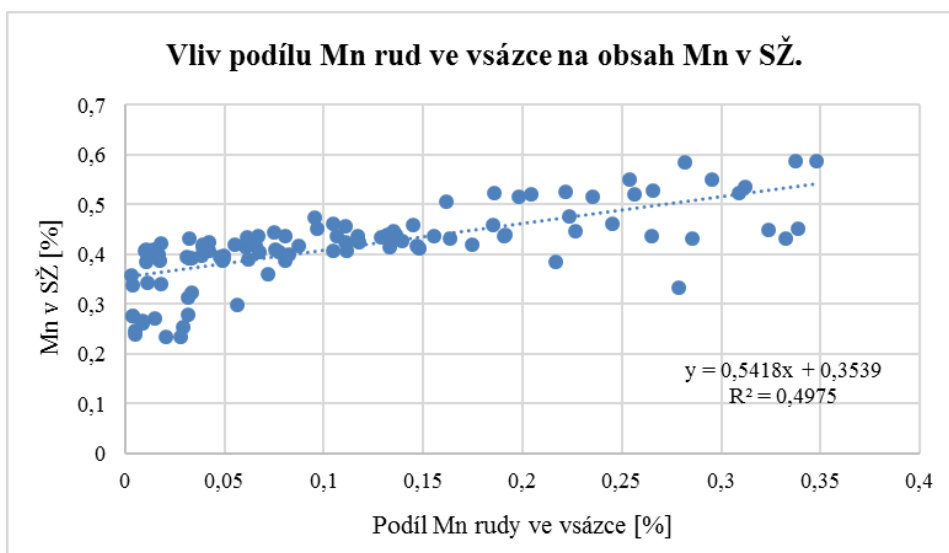
Tab. 9.3.2: Výstup manganu z VP4 a VP6.

Výstupní surovina z VP4	Průměrný výstup Mn z VP4 [%]	Výstupní surovina z VP6	Průměrný výstup Mn z VP4 [%]
<i>Surové železo</i>	68,271	<i>Surové železo</i>	67,419
<i>Struska</i>	29,632	<i>Struska</i>	30,559
<i>Kychtový prach</i>	1,354	<i>Kychtový prach</i>	1,288
<i>VP kaly</i>	0,743	<i>VP kaly</i>	0,734

Vysoký obsah manganu vstoupil do VP4 i VP6 samozřejmě spolu s manganovými rudami. Z Obr. 9.8 je zřejmé, že zvyšující podíl manganových rud následně zvyšuje jeho obsah v surovém železe. Z regresní analýzy se zjistilo, že zvýšením podílu Mn rud o 0,1 % se zvýší obsah manganu v SŽ o 0,0542 %. Také kamenivo působí příznivě, s rostoucí podílem roste i obsah Mn, a na Obr. 9.7 je znázorněn jeho vliv. Zvýší-li se podíl kameniva o 1 %, následuje zvýšení obsahu manganu v surovém železe o 0,0457 %.



Obr. 9.7: Regresivní závislost podílu ocelářské strusky ve vsázce na obsah manganu v SŽ.



Obr. 9.8: Regresivní závislost podílu Mn rud ve vsázce na obsah manganu v SŽ.

9.4 OSTATNÍ PRVKY A ALKÁLIE

9.4.1 Zinek

Na obsah zinku ve vsázkových surovinách má největší vliv aglomerát (Tab. 9.4.1). Něco přes 80 % celkového vstupu Zn do VP procesu přišlo právě z aglomerátu. Zjistilo se, že struskové výrobky obsahují více zinku než pelety, neboť pelet do vysokých pecí přišlo přibližně čtyřikrát více než struskových výrobků, dokonce i koks je bohatší na zinek. Na obou dvou vysokých pecích jsme zjistili téměř shodná množství.

Více než polovina zinku opustí vysokou pec v podobě vysokopecního plynu (dále jen VP plyn). Zinek je strháván VP plynem a následně odstraněn v plynočistiřně. Odstraněním prachu z plynu pomocí suché cesty (prašník) vzniká kychtový prach, pomocí mokré cesty (skrubr) vznikají vysokopecní kaly. Nejbohatší na zinek jsou vysokopecní kaly. Celková výše kalů, které se dostanou z VP procesu, tvoří pouze jedno procento. Může se zdát, že struska obsahuje větší procento zinku, avšak když porovnáme celkový obsah vstupních surovin (Tab. 7.1.1), zjistíme, že daleko více zinku se nachází v kychtovém prachu (Tab. 9.4.2)..

Tab. 9.4.1: Vstup Zn do VP4 a VP6.

Vstupní surovina do VP4	Průměrný vstup Zn do VP4 [%]	Vstupní surovina do VP6	Průměrný vstup Zn do VP6 [%]
<i>Aglomerát</i>	81,83	<i>Aglomerát</i>	81,76
<i>Pelety</i>	7,98	<i>Pelety</i>	8,06
<i>Struskové výrobky</i>	4,32	<i>Struskové výrobky</i>	4,36
<i>Vápenec</i>	0,38	<i>Vápenec</i>	0,35
<i>Koks</i>	4,67	<i>Koks</i>	4,63
<i>Uhlí</i>	0,76	<i>Uhlí</i>	0,78
<i>Manganové rudy</i>	0,06	<i>Manganové rudy</i>	0,07

Tab. 9.4.2: Výstup Zn z VP4 a VP6.

Výstupní surovina z VP4	Průměrný výstup Zn z VP4 [%]	Výstupní surovina z VP6	Průměrný výstup Zn z VP4 [%]
<i>Surové železo</i>	20,58	<i>Surové železo</i>	18,55
<i>Struska</i>	12,00	<i>Struska</i>	12,25
<i>Kychtový prach</i>	10,22	<i>Kychtový prach</i>	10,32
<i>VP kaly</i>	57,20	<i>VP kaly</i>	58,88

9.4.2 Železo

Je pochopitelné, že z vysoké pece vychází nejvíce železa v podobě surového železa – necelých 99 % z celkového obsahu Fe, které do VP vstoupilo – viz Tab. 9.4.4. Mezi hlavní produkty, které ovlivňují obsah Fe ve výstupních surovinách, se řadí aglomerát. Na obou vysokých pecích vstoupilo do VP procesu nejvíce železa v podobě aglomerátu, jak je zřejmé z Tab. 9.4.3. Přibližně stejné množství vstoupilo spolu s peletami. Také se dalo očekávat, že vápenec, koks, uhlí a manganové rudy budou obsahovat pouze minimální stopy tohoto prvku.

Tab. 9.4.3: Vstup Fe do VP4 a VP6.

Vstupní surovina do VP4	Průměrný vstup Fe do VP4 [%]	Vstupní surovina do VP6	Průměrný vstup Fe do VP6 [%]
<i>Aglomerát</i>	68,988	<i>Aglomerát</i>	69,029
<i>Pelety</i>	27,853	<i>Pelety</i>	27,831
<i>Struskové výrobky</i>	2,837	<i>Struskové výrobky</i>	2,814
<i>Vápenec</i>	0,001	<i>Vápenec</i>	0,001
<i>Koks</i>	0,272	<i>Koks</i>	0,276
<i>Uhlí</i>	0,024	<i>Uhlí</i>	0,024
<i>Manganové rudy</i>	0,025	<i>Manganové rudy</i>	0,026

Tab. 9.4.4: Výstup Fe z VP4 a VP6.

Výstupní surovina z VP4	Průměrný výstup Fe z VP4 [%]	Výstupní surovina z VP6	Průměrný výstup Fe z VP6 [%]
<i>Surové železo</i>	98,60	<i>Surové železo</i>	98,59
<i>Struska</i>	0,11	<i>Struska</i>	0,11
<i>Kychtový prach</i>	0,69	<i>Kychtový prach</i>	0,70
<i>VP kaly</i>	0,60	<i>VP kaly</i>	0,60

9.4.3 Alkálie

Zaznamenávat obsah alkálií je důležité hlavně proto, že mají na chod vysoké pece velmi negativní vliv, neboť způsobují tvorbu nasazenin. Tím omezují sestup vsázky a dokonce mohou způsobit poškození VP při jejich utržení ze stěn pece. Sledovaly se obsahy Na_2O a K_2O a u obou dvou se zjistily hodně podobné hodnoty. Nejvíce alkálií vstoupilo do VP procesu z aglomerátu (Tab. 9.4.5 a Tab. 9.4.6). Ve srovnání s celkovým množstvím vstupních surovin se dá říci, že aglomerát i pelety obsahují skoro stejné množství alkálií. Naopak u vápence se zjistil nulový obsah těchto sloučenin. Je také důležité sledovat obsah alkálií v koksu.

Tab. 9.4.5: Vstup Na_2O do VP4 a VP6.

Vstupní surovina do VP4	Průměrný vstup Na_2O do VP4 [%]	Vstupní surovina do VP6	Průměrný vstup Na_2O do VP6 [%]
<i>Aglomerát</i>	64,27	<i>Aglomerát</i>	64,28
<i>Pelety</i>	16,19	<i>Pelety</i>	16,11
<i>Struskové výrobky</i>	3,24	<i>Struskové výrobky</i>	3,28
<i>Vápenec</i>	0,00	<i>Vápenec</i>	0,00
<i>Koks</i>	12,20	<i>Koks</i>	12,21
<i>Uhlí</i>	3,71	<i>Uhlí</i>	3,75
<i>Manganové rudy</i>	0,40	<i>Manganové rudy</i>	0,38

Tab. 9.4.6: Vstup K₂O do VP4 a VP6.

Vstupní surovina do VP4	Průměrný vstup K ₂ O do VP4 [%]	Vstupní surovina do VP6	Průměrný vstup K ₂ O do VP6 [%]
<i>Aglomerát</i>	61,87	<i>Aglomerát</i>	61,36
<i>Pelety</i>	15,84	<i>Pelety</i>	15,83
<i>Struskové výrobky</i>	3,74	<i>Struskové výrobky</i>	3,85
<i>Vápenec</i>	0,00	<i>Vápenec</i>	0,00
<i>Koks</i>	14,06	<i>Koks</i>	14,48
<i>Uhlí</i>	2,94	<i>Uhlí</i>	2,98
<i>Manganové rudy</i>	1,55	<i>Manganové rudy</i>	1,49

Je žádoucí, aby největší obsahy alkálii vystoupily právě ve strusce, a aby se v surovém železe nacházelo jejich minimální množství. Jak nám zobrazují následující tabulky 9.4.7 a 9.4.8. v obou dvou vysokých pecích se nacházelo v surovém železe nulové množství alkálií, naopak nejvíce jich obsahovala právě struska.

Tab. 9.4.7: Výstup Na₂O z VP4 a VP6.

Výstupní surovina z VP4	Průměrný výstup Na ₂ O z VP4 [%]	Výstupní surovina z VP6	Průměrný výstup Na ₂ O z VP4 [%]
<i>Surové železo</i>	0,00	<i>Surové železo</i>	0,00
<i>Struska</i>	98,27	<i>Struska</i>	94,66
<i>Kychtový prach</i>	1,73	<i>Kychtový prach</i>	1,50
<i>VP kaly</i>	0,00	<i>VP kaly</i>	3,84

Tab. 9.4.8: Výstup K₂O z VP4 a VP6.

Výstupní surovina z VP4	Průměrný výstup K ₂ O z VP4 [%]	Výstupní surovina z VP6	Průměrný výstup K ₂ O z VP4 [%]
<i>Surové železo</i>	0,00	<i>Surové železo</i>	0,00
<i>Struska</i>	96,59	<i>Struska</i>	96,96
<i>Kychtový prach</i>	2,34	<i>Kychtový prach</i>	1,98
<i>VP kaly</i>	1,07	<i>VP kaly</i>	1,06

10 ZÁVĚR

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo za pomoci statistických dat a regresních analýz určit vliv vsázkových surovin na chemické složení surového železa a následně optimalizovat jejich skladbu. Pro stanovení vlivu vsázkových surovin byly vytvořeny materiálové bilance vybraných prvků a sestaveny interakční koeficienty pro vybrané komponenty vysokopecní vsázky (vápeneč, ocelářská struska, manganová ruda) v podmínkách TŽ, a.s.

V experimentální části byl prokázán vliv teploty surového železa a bazicity strusky na konečné chemické složení surového železa.

Rozborem experimentální části lze dojít k závěru, že obsah síry v surovém železe je podstatně ovlivněn bazicitou strusky. Bazicita strusky závisí na poměru zásaditých a kyselých oxidů ve vsázce. Regresivní metodou při neměnných tepelných podmínkách (teplota surového železa) byly stanoveny následující závislosti:

- zvýšení podílu vápence ve vsázce o 1 % sníží obsah síry v surovém železe o 0,013%,
- zvýšení podílu ocelářské strusky ve vsázce o 1 % sníží obsah síry v surovém železe o 0,0084 %,
- zvýšení bazicity aglomerátu o 0,1 dovoluje snížit podíl vápence ve vsázce o 0,54 % při zachování poměru zásaditých a kyselých složek vsázky.

Vápeneč prosazovaný do vysoké pece je tvořen z převážné části CaCO_3 a při rozkladu uhlíkatu má endotermický charakter. Korekční vápeneč, používaný na ovlivnění bazicity aglomerátu, se rozkládá na CaO a CO_2 již v průběhu spékacího procesu. Pro optimalizaci vsázky je proto vhodné při podílu vápence ve vysokopecní vsázce vyšším jak 2,6 % provést změnu bazicity aglomerátu při zachování tepelné bilance vysoké pece. Ocelářská struska má 1,5 krát menší odsířovací schopnost než vápeneč, nicméně je téměř šestkrát levnější. Její využití je ale limitováno vnosem fosforu do vysokopecního procesu podle závislosti z regrese:

- zvýšení podílu ocelářské strusky ve vsázce o 1 % zvyšuje obsah fosforu v surovém železe o 0,01 %.

Z materiálové bilance v experimentální části vyplývá shodný podíl vstupu fosforu do vysoké pece z aglomerátu a ocelářské strusky. Jelikož aglomerát tvoří 75 % kovonosné vsázky a podstatnou část zásadité složky vsázky, je korekce fosforu prováděná pomocí ocelářské strusky. Z hlediska optimalizace vsázky je tedy vhodné reagovat na vyšší obsah síry v surovém železe ocelářskou struskou pouze do té míry, aby nebyl překročen obsah fosforu v surovém železe. Zbývající deficit zásadité složky vsázky je nutné korigovat vápencem.

Mangan do vysokopecního procesu vstupuje především z aglomerátu, ocelářské strusky a manganové rudy. Vyhodnocením získaných dat bylo zjištěno:

- zvýšení podílu Mn rudy ve vsázce o 0,1 % zvyšuje obsah Mn v surovém železe o 0,0542 %,
- zvýšení podílu ocelářské strusky ve vsázce o 1 % zvyšuje obsah Mn v surovém železe o 0,0457 %.

Z optimálního hlediska je zřejmé, že manganová ruda ovlivňuje obsah manganu v surovém železe až 12 krát efektivněji než ocelářská struska, její cena je však mnohonásobně vyšší.

Byla provedena i materiálová bilance vybraných látek negativně ovlivňujících technologii výroby surového železa ve vysoké peci. Pro vysoké pece je hlavní vstupní surovinou zinku aglomerát, největšími nositeli alkálií jsou koks, aglomerát a pelety. Z hlediska produktů přechází zinek hlavně do vysokopecních kalů, část do surového železa, menší podíl je zachycen ve výhozu a nejméně zinku odchází se struskou. Naprostá většina alkalických sloučenin odchází z vysoké pece spolu se struskou, nejmenší část je odstraňována vysokopecním plynem.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ČTK. V Česku se loni meziročně vyrobilo méně železa i oceli. *Hospodářské noviny: IHNEĐ.cz*. Praha: Economia, a.s., 24. 1. 2016 [online]. [cit. 2016-2-27]. ISSN 12137693.
- [2] GEERDES, M. TOXOPEUS, H. VLIET, C. *Výroba surového železa v moderných vysokých peciach*. Düsseldorf. STAHLISEN, 2004.
- [3] BERNARD, Jan Hus ROST, Rudolf a kol. *Encyklopedický přehled minerálů*. 1. vyd. Praha: Academia, 1992, 704 s. ISBN 80-200-0360-6.
- [4] BROŽ, Ludvík. *Hutnictví železa*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1988, 461 s.
- [5] TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a. s. – MORAVIA STEEL a.s., *Profil společnosti Třinecké železářny, a. s.*, Ostrava: Graphic House s.r.o., 2010.
- [6] BROŽ, Ludvík. *Teoretické základy výroby železa*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1972, 390 s.
- [7] KRÉT, Ján. *Základy teorie a technologie výroby železa a oceli: část železářství, studijní opora*. 1. vyd. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013, 80 s. ISBN 9788024833545.
- [8] GEERDES, M. CHAIGNEAU, R. KURUNOV, I. LINGIARDI, O. ROCKETTS, J. *Modern blast furnace ironmaking: an introduction*. 3. vyd. Amsterdam: IOS Press BV, 2015. ISBN 9781614994985.
- [9] KRÉT, Ján. *Škodliviny při výrobě surového železa*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2003, 84 s. ISBN 8024805529.
- [10] TERPÁK, J., L. DORČÁK, I. KOŠTIAL a L. PIVKA. 2010. Reduction of costs of iron production by changing parameters of the mixed blast-furnace wind. *Metallurgija* [online]. 49(2), 79-82 [cit. 2016-02-28]. ISSN 05435846.
- [11] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002, 392 s. ISBN 8072042483.
- [12] PUBL. BY STEEL INSTITUTE VDEH. AUTHORS FROM STEEL INSTITUTE VDEH: MICHAEL DEGNER. AUTHORS FROM ST a REINHARD WINKELGRUND. [TRANSL.: PAUL KNIGHTON]. *Steel manual*. Düsseldorf: Verl. Stahleisen, 2008. ISBN 9783514007451.
- [13] ČSN 42 1221. *Slévárenské surové železo: technické dodací předpisy*. Praha: Český normalizační institut, 1972.
- [14] ČSN EN 10001. *Definice a rozdělení surových želez*. Praha: Český normalizační institut, 1994.
- [15] ČSN 42 2115. *Slévárenské surové železo. Chemické složení*. Praha: Český normalizační institut, 1972.
- [16] CHERNOUSOV, P., O. GOLUBEV a A. PETELIN. Phosphorus, lead, and arsenic in blast-furnace smelting. *Metallurgist* [online]. Boston: Springer US, 0110n. 1., 55(3), 242-250 [cit. 2016-02-28]. ISSN 00260894.
- [17] PLUHAŘ, J. KORITTA, J. *Strojírenské materiály*. Praha: SNTL, 1966, 560 s.

- [18] BAŽAN, Jiří a Ladislav SOCHA. *Základy teorie a technologie výroby železa a oceli*. Vyd. 1. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2014. ISBN 9788024835839.
- [19] KRASAVCEV, Nikolaj Ivanovič. *Výroba surového železa: určeno studujícím vysokých škol báňských a inženýrům a technikům vysokopecních provozů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1955. Řada hutnické literatury.
- [20] VLČEK, J. FIEDOR, J. *Průmyslové odpady: strusky z výroby železa a oceli*. Vydání první. Třinec: ECOFER s.r.o., 2015. Tech-link. ISBN 9788026077756.
- [21] *Hutnictví železa, a.s.: ocelářská asociace sdružující podniky v České republice a na Slovensku* [online]. [cit. 2016-04-18]. Dostupné z: <http://www.hz.cz/cz/>
- [22] PÍŠEK, F. JENÍČEK, L. *Nauka o materiálu III. 2. sv., Výroba železa, oceli a neželezných kovů. Nekovové materiály*. 1. vyd. Praha: Academia, 1962.
- [23] PÍŠEK, F. JENÍČEK, L. *Nauka o materiálu III. 1. sv., Přehled vývoje materiálů. Teorie hutnických pochodů. Obecné hutnictví*. 1. vyd. Praha: ČSAV, 1962.
- [24] LAPČÍK, V. *Výrobní a environmentální technologie*. Ostrava: VŠB-TU, 2008.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratka	Popis
Mn rudy	Manganové rudy
PCI	<i>Pulverized Coal Injection</i> , práškově namleté uhlí
SŽ	Surové železo
TŽ, a. s.	TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s.
VP kaly	Vysokopecní kaly
VP proces	Vysokopecní proces
VP4	Vysoká pec č. 4
VP6	Vysoká pec č. 6

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 2.1: Materiály ve vsázce.....	2
Obr. 2.2: Technologické schéma výroby pelet.....	4
Obr. 3.1: Schéma vysoké pece a její zóny.....	8
Obr. 3.2: VP č. 4 a VP č. 6 v TRINECKÝCH ŽELEZÁRNÁCH, a.s.	9
Obr. 3.3: Protisměrný chod pece a prostup plynu.	11
Obr. 3.4: Typický teplotní profil vysoké pece.....	12
Obr. 3.5: Průběh teploty vsázky (t_m) a plynu (t_g) ve vysoké peci.	12
Obr. 3.6: Závislost mezi teplotou strusky a obsahem křemíku v surovém železe.	18
Obr. 7.1: Procentuální zastoupení jednotlivých vstupních surovin do VP4.....	24
Obr. 8.2: Procentuální zastoupení jednotlivých výstupních surovin z VP4.....	25
Obr. 9.1: Průměrný podíl síry ve vstupních surovinách VP.....	26
Obr. 9.2: Průměrný podíl síry ve výstupních produktech VP.	27
Obr. 9.3: Regresivní závislost bazicity strusky na obsah síry v SŽ.	27
Obr. 9.4: Regresivní závislost podílu vápence ve vsázce na bazicitu strusky.....	28
Obr. 9.5: Regresivní závislost obsahu křemíku v SŽ na obsah síry v SŽ.	28
Obr. 9.6: Regresivní závislost podílu ocelářenské strusky ve vsázce na bazicitu strusky.	28
Obr. 9.6: Regresivní závislost podílu ocelářenské strusky ve vsázce na obsah fosforu v SŽ..	29
Obr. 9.7: Regresivní závislost podílu ocelářenské strusky ve vsázce na obsah manganu v SŽ31	
Obr. 9.8: Regresivní závislost podílu Mn rud ve vsázce na obsah manganu v SŽ.	31

SEZNAM TABULEK

Tab. 3.1.1: Parametry vysokých pecí v TŘINECKÝCH ŽELEZÁRNÁCH, a.s.....	8
Tab. 4.1.1: Maximální obsahy legujících prvků v surovém železe.....	20
Tab. 4.1.2: Typické složení surového železa.....	20
Tab. 5.1.1: Složení strusky.....	21
Tab. 7.1.1: Procentuální zastoupení vstupních surovin ve VP4 a VP6.....	24
Tab. 8.1.1: Procentuální zastoupení výstupních surovin z VP4 a VP6.....	25
Tab. 9.1.1: Vstup síry do VP4 a VP6.....	26
Tab. 9.1.2: Výstup síry z VP4 a VP6.....	26
Tab. 9.2.1: Vstup fosforu do VP4 a VP6.....	29
Tab. 9.2.2: Výstup fosforu z VP4 a VP6.....	29
Tab. 9.3.1: Vstup manganu do VP4 a VP6.....	30
Tab. 9.3.2: Výstup manganu z VP4 a VP6.....	30
Tab. 9.4.1: Vstup Zn do VP4 a VP6.....	32
Tab. 9.4.2: Výstup Zn z VP4 a VP6.....	32
Tab. 9.4.3: Vstup Fe do VP4 a VP6.....	33
Tab. 9.4.4: Výstup Fe z VP4 a VP6.....	33
Tab. 9.4.5: Vstup Na ₂ O do VP4 a VP6.....	33
Tab. 9.4.6: Vstup K ₂ O do VP4 a VP6.....	34
Tab. 9.4.7: Výstup Na ₂ O z VP4 a VP6.....	34
Tab. 9.4.8: Výstup K ₂ O z VP4 a VP6.....	34