



УДК 669.054:671.24

Поступила 06.08.2015

МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В ДИНАМИЧЕСКОМ СЛОЕ MECHANISM OF RESTORATION OF THE DISPERSE FERRIFEROUS WASTE IN A DYNAMIC LAYER

*С. Л. РОВИН, УП «Технолит», г. Минск, Беларусь**S. L. ROVIN, Technolit Co, Minsk, Belarus*

В статье представлены некоторые результаты исследований процессов нагрева и восстановления дисперсных материалов, содержащих железо, в лабораторных и полупромышленных условиях и механизм (физическая модель), разработанный на основании полученных данных для описания процессов твердофазного восстановления дисперсных железосодержащих отходов в динамическом слое, которые могут рассматриваться как часть решения задачи по разработке технологии малотоннажного рециклинга.

Some results of researches of processes of heating and restoration of the disperse materials containing iron in laboratory and semi-industrial conditions and the mechanism (physical model) developed on the basis of the obtained data for the description of processes of solid-phase restoration of disperse ferriferous waste in a dynamic layer which can be considered as part of the solution of a task of development of technology of a low-tonnage recycling are presented in the article.

Ключевые слова: *Рециклинг, механизм твердофазного восстановления, дисперсные металлоотходы, ротационные наклоняющиеся печи.*

Keywords. *Recycling, the mechanism of solid recovery, dispersion metal wastes, rotary tilting furnaces.*

Введение

Анализ известных способов получения железа из рудных материалов и дисперсных техногенных отходов показывает, что абсолютное их большинство предполагает предварительное окомковывание, окатывание, агломерацию, брикетирование исходного сырья, т. е. превращение в кусковой плотный материал. Это неизбежно влечет за собой создание крупнотоннажных производств, рассчитанных на ежегодную переработку сотен тысяч тонн сырья и требующих соответствующих многомиллионных инвестиций.

В то же время специфика образования металлоотходов на сотнях машиностроительных, металлообрабатывающих, металлургических предприятий диктует необходимость поиска принципиально новых способов, пригодных для малотоннажного гибкого универсального применения. Эти способы должны быть адаптированы к действующему производству, не должны требовать предварительной подготовки сырья и унификации его характеристик, должны обеспечивать рентабельность в условиях рыночной экономики и высокие экологические характеристики.

В существующих технологиях процессы тепломассообмена при восстановлении оксидов железа протекают, как правило, в объемах плотного многокомпонентного материала, в кусках с характерным размером $\geq 10\text{--}30$ мм. Именно в этом диапазоне и выполнено подавляющее количество работ по исследованию процессов твердофазного восстановления.

Макровоздействия на отдельный элемент (агломерат) или слой в целом, механизм переноса в слое тепла или газов изучены достаточно хорошо, как и способы управления этими процессами. Однако при решении задачи рециклинга дисперсных техногенных металлоотходов в их исходном состоянии отработанные в металлургии технологии получения металлов из руды оказываются не приспособленными.

При отказе от окомковывания дисперсных материалов необходима разработка новых процессов, своего рода «нанотехнологий», в которых реализуется переход к единовременной обработке множества от-

дельных элементов (частиц): чешуек окалины и стружки, сферических частиц аспирационной пыли и т. п. в динамическом продуваемом слое.

Основная часть. При всех гетерогенных процессах (от горения до восстановления) первой и обязательной стадией является перенос газовых реагентов к твердой поверхности. Соответственно процесс может относиться к диффузионной или кинетической области, когда скорость диффузии или химической реакции является лимитирующей и определяющей продолжительность процесса в целом.

При восстановлении оксидов железа при высоких температурах скорости химических реакций, согласно закону Аррениуса, возрастают по экспоненте и при $t > 900$ °С значительно превышают скорости диффузии. Следовательно, длительность процесса в таких условиях зависит, в первую очередь, от интенсивности переноса реагентов и удельной площади реакционной поверхности. Первое определяется режимом движения газового потока, прежде всего скоростью и турбулентностью, так как реакции первого порядка от давления не зависят, параметрами слоя твердого компонента и режима переноса в слое.

Насколько последнее важно, можно судить по результатам работы установок прямого восстановления железа типа «Cogex» или «Midrex» и «HYL» или «ITkm-3». В первых процесс восстановления рудных окатышей диаметром 15–25 мм до губчатого железа длится до 60–80 ч, во второй группе, где восстанавливаются такие же окатыши в монослое, 30–50 мин [1–3].

Для повышения скорости процесса целесообразно уменьшать размер твердых элементов и, тем самым, увеличивать суммарную реакционную поверхность. Однако традиционные печи, рассчитанные на работу с кусковой шихтой в продуваемом слое, не позволяют уменьшить диаметр кусков (окатышей, агломерата) ниже ~10 мм: при более мелком материале слой становится избыточно плотным, нарушается газовый режим, появляется вероятность возникновения «канализации», возрастает вынос частиц из рабочего пространства и т. п. Даже при указанных пределах в печах вынуждены увеличивать давление дутья до 2 атм и более.

В связи с этим большинство методов получения железа требует предварительной подготовки и окомковывания дисперсных материалов, отсюда рост масштабов производства для обеспечения рентабельности и другие негативные обстоятельства, затрудняющие рециклинг техногенных отходов.

Диффузия в слое дисперсного материала наилучшим образом обеспечивается в динамических слоях, когда материал непрерывно перемешивается, или в псевдооживленных продуваемых слоях. Первый режим характерен для вращающихся (ротационных) печей. Второй размещается в печах и сушилах для монодисперсных материалов. В ротационных наклоняющихся печах (РНП) слой материала перемешивается как в радиальном, так и в осевом направлении и при этом интенсивно продувается вращающимся, турбулентным потоком газов. Это существенно улучшает условия переноса реагентов в глубь слоя.

Перенос газов к поверхности частицы завершается образованием пограничной пленки. Далее осуществляются диффузия молекул CO, H₂, атомов и кластеров углерода через этот слой к поверхности и редиффузия продуктов реакции. Физико-химическая реакция восстановления оксидов железа, осуществляемая на границе «газ – твердое тело (оксид)», включает в себя последовательно следующие стадии: адсорбцию молекул газа-восстановителя на реакционной поверхности; химическую реакцию (отнятие кислорода); образование и рост зародышей продуктов восстановления: магнетита, вюстита, железа; десорбцию молекул окисленного газа с поверхности твердого материала. Далее развитие процесса определяется внутренней диффузией сквозь слой продуктов реакции.

Такая общепринятая схема при обработке высокопористого материала дополняется проникновением, диффузией восстановителя в глубь материала по порам, трещинам и микродефектам структуры.

Восстановление оксидов железа проходит (по Бардину) постадийно: от высшего оксида к низшему (Fe₂O₃–Fe₃O₄–FeO–Fe). Если химизм процесса является общепризнанным, то механизм и кинетика реального процесса восстановления в твердой фазе (ТФВ) до настоящего времени являются дискуссионными.

Восстановителями служат газы CO, H₂ и их смеси (чаще всего), а также твердый углерод. В первом случае процесс принято обозначать как косвенное восстановление, т. е. через промежуточную стадию конверсии CO₂ и H₂O.

Непосредственное взаимодействие оксидов железа с углеродом считается прямым восстановлением. Для окускованного материала твердый углерод не может играть заметной роли из-за малой площади контакта, которая является одновременно реакционной поверхностью. Для дисперсных пористых материалов роль прямого восстановления, суммарной реакции (Fe_nO_m + C_m → Fe_n + mCO), существенно возрастает.

Практика показывает, что пористость существенно повышает скорость процесса. На горно-обогаительных комбинатах отработан прием прямого восстановления (металлизации) некоторых руд, при ко-

тором на первой стадии проводят обратную реакцию – окисление магнетита с целью получить высокоокисленные гематитовые окатыши со значительно более высокой пористостью, что при последующем восстановлении до железа существенно сокращает суммарное время процесса.

В общем случае гетерогенный процесс восстановления состоит из нескольких этапов. Первый – внешняя диффузия: диффузия газа-восстановителя к поверхности частицы и редиффузия газов-продуктов реакции в газовый поток, далее адсорбция молекул восстановителей на реакционной поверхности, перестройка кристаллической решетки восстанавливаемых оксидов и десорбция образовавшихся молекул H_2O и CO_2 . При прямом восстановлении в массообмене участвует твердый углерод, а в продуктах появляется CO .

Одновременно происходит внутренняя диффузия молекул (ионов) восстановительных газов CO и H_2 в глубь восстанавливаемой частицы и изнутри – продуктов к поверхности. Причем в плотном материале в основном через дефекты в кристаллической решетке, а в пористых преимущественно через поры, микротрещины и дефекты структуры, что обеспечивает более высокие скорости процесса. Имеет место также перенос в твердом теле ионов железа.

В микрополости (микропоры, микротрещины), вплоть до соизмеримых по размеру с длиной свободного пробега CO и H_2 , восстановители проникают благодаря турбулентным пульсациям газовой среды.

В зависимости от температуры длина пробега молекул CO $\lambda_{CO} = 2,64 \cdot 10^{-7}$ (0,264 мкм) при 500 °С и 0,553 мкм при 1100 °С, для водорода соответственно 0,334 и 0,684 мкм. Размер микропор в исходных частицах от $2,0 \cdot 10^{-8}$ до $2,5 \cdot 10^{-7}$ при суммарной поверхности $(3-5) \cdot 10^3$ см²/г (иногда до $15 \cdot 10^3$ см²/г).

В микропоры успешно проникает и адсорбируется также сажистый углерод, образующийся при газификации восстановителей, конверсии CH_4 и деструкции органики (масел).

Внешняя диффузия определяется режимом движения газового потока и слоя дисперсных материалов.

В неподвижном слое дисперсных частиц теплообмен затруднен ($\alpha_k \approx 0$; $\lambda_{сл} \ll \lambda_M$). Режим передачи тепла в слое соответствует граничным условиям I рода в уравнении Фурье.

При динамическом, перемешивающемся слое частиц с высокой порозностью ($\varepsilon \approx 1$), например, в трубчатых вращающихся печах или РНП, газы «продувают» динамический слой, тем самым, значительно уменьшая градиент температур по сечению. Окружные скорости газового потока в РНП составляют 20–35 м/с и более (рис. 1).

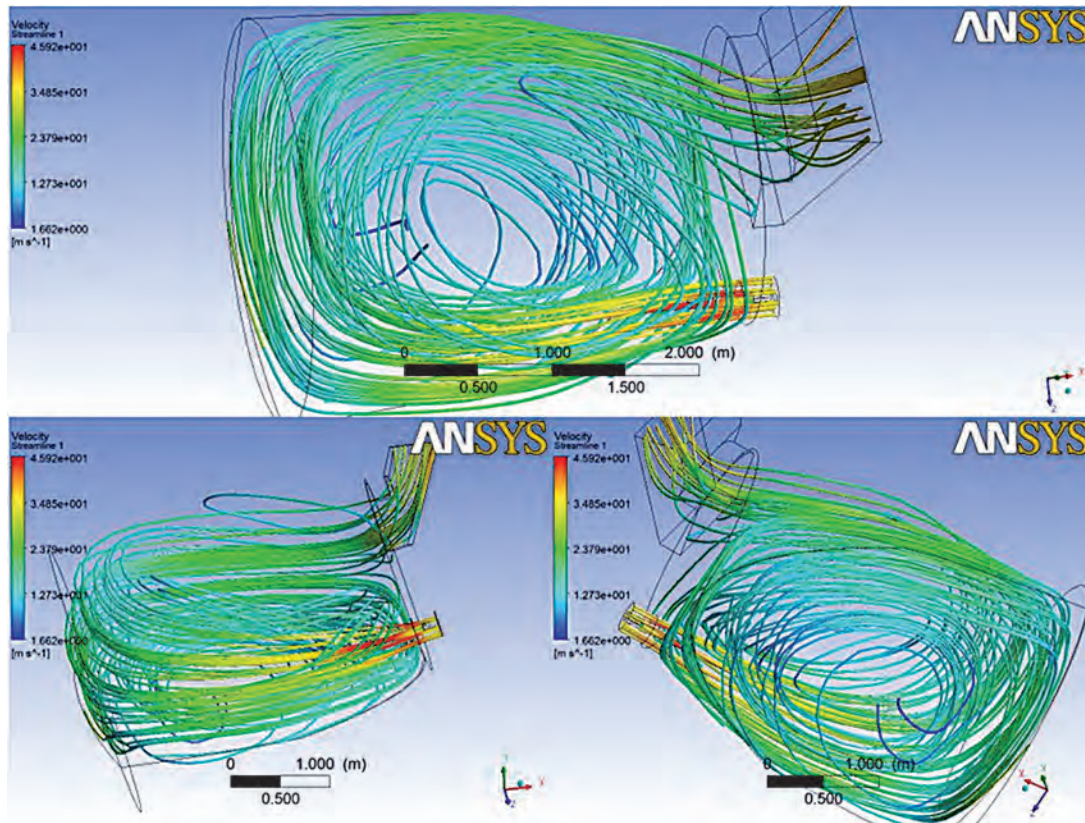


Рис. 1. Траектории и скорости движения газов в ротационной печи (результаты моделирования)

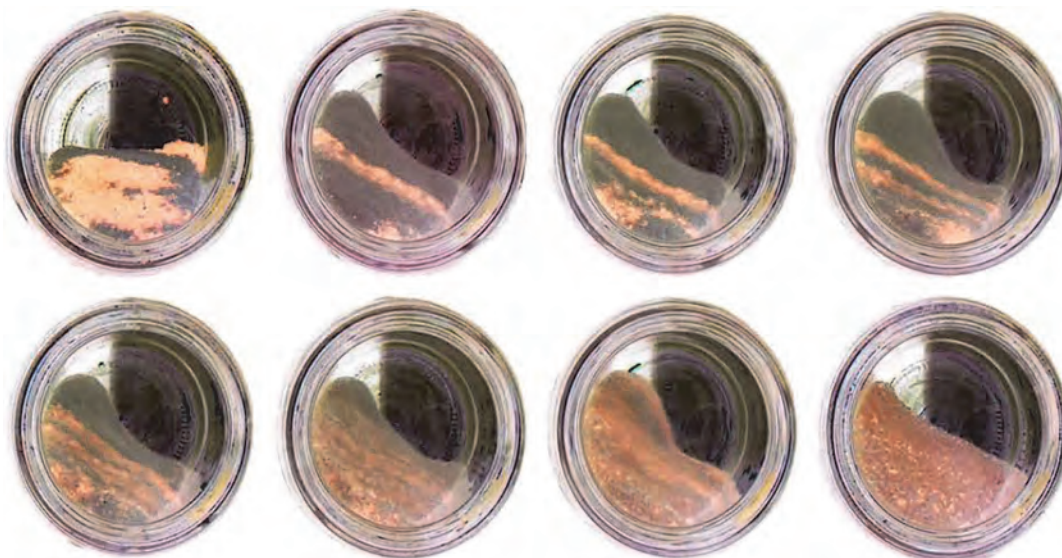


Рис. 2. Перераспределение поверхностного нагретого слоя в объеме материала в процессе вращения печи (имитационная модель РНП)

Высокая интенсивность массообмена соответствует высокой интенсивности теплообмена: в РНП объемный коэффициент теплопередачи (α_v) достигает 3000 Вт/м^3 , а в неподвижном слое в шахтной или кольцевой печи – $\alpha_v \approx 3\text{--}4 \text{ Вт/м}^3$.

Увеличение скорости массообменных процессов в продуваемом слое отмечается многими исследователями и подтверждается практикой. В работе [4] приведены данные о значительном ускорении процессов нагрева и интенсификации массообмена в продуваемом слое стружки. В 8–10 раз сокращается время металлизации при продувке монослоя окатышей диаметром $< 10 \text{ мм}$ [5]. Имеется ряд публикаций, также косвенно подтверждающих эффект ускорения процессов переноса при ТФВ в случае уменьшения размеров окатышей, увеличения пористости (без уменьшения прочности и т. п.) [3, 6].

Имитационные исследования движения и перемешивания дисперсного материала в РНП и соответственно конвективного переноса показали, что скорость «вращения» материала в печи примерно в 3–4 раза выше, чем скорость вращения корпуса печи. Это превышение зависит от относительного объема загрузки и соотношения толщины слоя и диаметра печи. Кроме того, в РНП в отличие от короткобаранных печей, имеющих горизонтальное положение оси вращения, происходит циркуляция материала не только в радиальном, но и в продольном направлении. Скорость продольного движения зависит от внутреннего трения в слое, адгезионных свойств материала, угла наклона печи и скорости вращения.

В результате частицы материала совершают винтовое возвратно-поступательное движение. На рис. 2 приведены фотографии мгновенных положений слоя материала в имитационной модели, показывающие движение, перемешивание прогретого поверхностного слоя в объеме материала при вращении печи.

Учитывая, что скорость переноса тепла и вещества возрастает в РНП более чем на 2 порядка, внешняя диффузия не может служить лимитирующим фактором процесса рециклинга (восстановления оксидов) дисперсных материалов, что позволяет сам процесс сделать производственно более гибким.

Внутренняя диффузия, диффузия в твердом теле железа (катионов) и кислорода (анионов) сохраняют свою определяющую (ограничивающую) роль.

Внутренняя диффузия определяется градиентом концентраций (законом Фика), температурным режимом и толщиной слоя образующихся продуктов. Собственно длительность процесса восстановления плотных материалов, в том числе окатышей и агломерата, доходящая до 20 ч и более в процессах прямого внедоменного получения железа, обусловлена, прежде всего, внутренней диффузией. Длительность процесса при прочих равных условиях пропорциональна размерам восстанавливаемого тела, т. е. длине пути переноса элементов.

Переход к рециклингу дисперсных материалов даже при сохранении всех условий массообмена должен интенсифицировать процесс восстановления (обратно пропорционально размерам тела). На практике ускорение происходит более чем на порядок, что объясняется, очевидно, влиянием пористости не только на процессы переноса, но и на сам характер восстановления, в частности, на роль углерода.

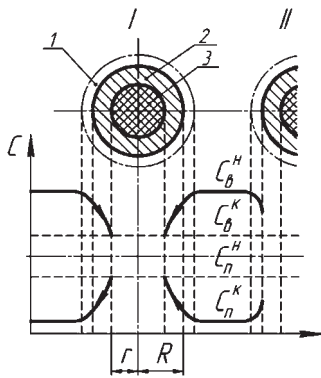


Рис. 3. Модель процесса восстановления частицы с «непрореагировавшим» ядром: 1 – пограничная пленка; 2 – поверхностный слой (реакционная зона); 3 – ядро; I, II – стадии процесса

При восстановлении дисперсных пористых материалов, очевидно, лимитирующей стадией является хемосорбция, а скорость процесса определяется количеством адсорбированных газов и твердого углерода. Характер взаимодействия оксидов железа с газами-восстановителями и углеродом является адсорбционно-каталитическим, чему способствует быстро обновляющаяся поверхность.

Для окомкованного сырья окатышей, агломерата и т. п. характерно так называемое зональное восстановление, когда слои вновь образованного низшего оксида (металла) образуют своеобразную оболочку вокруг непрореагировавшего ядра. Этому способствует и технология производства окатышей, направленная на получение максимально плотного исходного сырья, что необходимо для работы крупнотоннажных печей. Кроме того, для агрегатов ТФВ важно получить продукт – губчатое железо с минимальной пористостью, чтобы предотвратить вторичное окисление. Пористость губчатого железа пропорционально зависит от пористости исходного материала.

Так как восстановление дисперсного материала на сегодняшний день в черной металлургии практически не используется, основное внимание специалистов было направлено на разработку модели процесса восстановления окомкованного сырья: окатышей, агломерата и т. п.

В качестве основной модели процесса восстановления в доменных и обжиговых печах принята модель с «непрореагировавшим ядром» (рис. 3) [7]. Реакции (стадии процесса) при этом идут на поверхности, зона реакции постепенно продвигается в глубину, ядро соответственно уменьшается.

Механизм достаточно хорошо разработан, как и схемы расчета такой модели. Представление процесса и результаты его расчетов подтверждаются практическими данными и, следовательно, модель с «непрореагировавшим ядром» является вполне адекватной [7, 8]. Однако перенос этой модели для описания процесса твердофазного восстановления дисперсного материала не возможен. Частицы оксидов имеют размеры в десятки и сотни раз меньше, а пористость выше на 2–3 порядка. Причем пористость увеличивается в основном за счет микропор. Пористость чешуек окалина, частичек аспирационной пыли и шламов открытая, что при восстановлении обеспечивает идентичные (одинаковые) условия обменных процессов по всей глубине восстанавливаемой частички.

В этом случае более адекватна гомогенная (квазигомогенная) модель процесса восстановления, основанная на том представлении, что восстановитель проникает внутрь и взаимодействует с оксидами одновременно по всему объему, скорость процесса везде одинакова и металлизация происходит во всем объеме одновременно (рис. 4). Гомогенность в данном случае рассматривается в статистическом смысле. Тело состоит из множества отличных по размерам и форме частиц, пор и микровключений. Каждое такое образование имеет свои параметры процесса, поэтому усреднение – это идеализация реального объекта, которое, тем не менее, позволяет оценить качественные характеристики взаимодействия параметров.

Подобная модель ранее считалась приемлемой лишь для «сильно пористых тел при очень медленно протекающих процессах» [9], к которым окатыши отнести, конечно, нельзя.

Возможно, распространенная негативная оценка квазигомогенной модели была связана с попытками использования ее для описания процессов в установках прямого восстановления железа, работающих с окомкованным сырьем по слоевому принципу, естественно в большей мере соответствующему модели с непрореагировавшим ядром.

В то же время использование квазигомогенной модели для описания и расчета процесса восстановления дисперсного высокопористого материала является вполне адекватным.

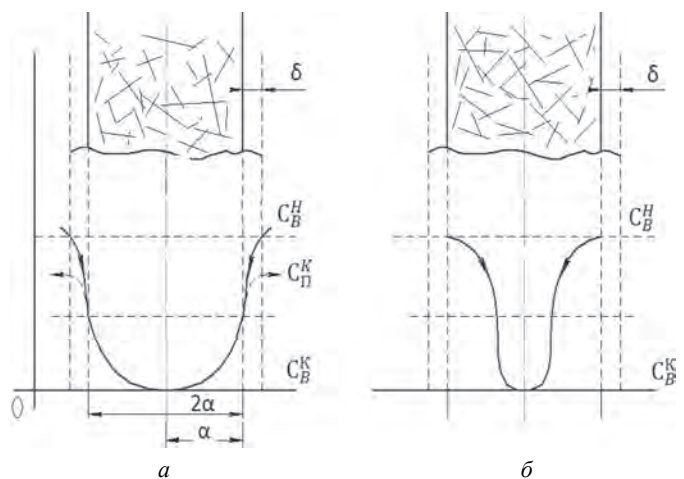


Рис. 4. Модель восстановления пористой частицы по квазигомогенной схеме: а – лимитирующая стадия – диффузия сквозь пограничную пленку; б – то же сквозь твердое тело (внутренняя диффузия)

Рассмотрим несколько наиболее вероятных вариантов процесса.

В случае, если лимитирующей стадией является диффузия восстановителя сквозь пограничную пленку, транспорт восстановителя обеспечивает концентрационный напор $\Delta C = C_g - C_s = C_g$, так как концентрация на поверхности C_s равна нулю по условию. Концентрацию на внешней поверхности пограничного слоя можно считать равной содержанию газа-восстановителя C_g в потоке.

Количество вещества твердого оксида в частице объемом V равно N_B , а изменение по ходу восстановления dN_B . Аналогично для объема восстановителя N_A и dN_A . С учетом стехиометрического коэффициента реакции b :

$$dN_B = b dN_A. \quad (1)$$

Относительно площади реакционной поверхности (S) и скорости восстановления элемента (частички), имеющего характерный размер (толщину) $2a$, можно записать выражение:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_B}{d\tau} = \frac{b dN_A}{2a^2} = b k_g C_g. \quad (2)$$

Для скорости реакции w_x будет верно равенство: $w_x = b k_g C_g$, где k_g – коэффициент скорости химической реакции. Тогда с учетом баланса потоков:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_B}{d\tau} = \frac{-\rho_B dV_A}{d\tau} = b k_g \frac{dC_g}{d\tau}. \quad (3)$$

Отсюда после некоторых преобразований и интегрирования от начального размера оксидной частички (чешуйки) a_n до конечного a_k получим выражение для времени ее восстановления:

$$\tau = \frac{3}{2} \frac{\rho a}{b k_g C_g}. \quad (4)$$

Время восстановления элемента слоя (например, «чешуйки» окалины) определяется размером (толщиной) чешуйки и обратно пропорционально ее пористости и концентрации восстановителя. Влияние пористости проявляется в кажущейся плотности ρ .

При лимитирующей стадии – диффузии восстановителя сквозь слой продукта скорость процесса определяется скоростью внутренней диффузии.

Количество вещества (твердая фаза) в частице объемом V , m^3 , равно:

$$N_B = \rho_B V = \rho a^3, \quad (5)$$

уменьшение вещества соответственно:

$$-dN_B = -3\rho a^2 da. \quad (6)$$

Поток восстановителя сквозь слой продукта, согласно закону Фика, равен:

$$Q_A = D_{\Pi} \frac{dC_A}{da}, \quad (7)$$

где D_{Π} – диффузия сквозь пористое вещество.

Поток восстановителя – вещества A (газовая фаза) и B (твердая фаза – оксид) уравниваются с учетом стехиометрического коэффициента b аналогично выражению (1):

$$b dN_A = dN_B. \quad (8)$$

Отсюда поток вещества

$$-\frac{dN_A}{d\tau} = 2a^2 D_{\Pi} \frac{dC_A}{da}. \quad (9)$$

При $\tau = \infty$ $a = 0$, при $\tau = 0$ $a = a$.

Коэффициенты диффузии, используемые в уравнениях (7) и (9), имеют следующие значения: D_{Π} в смесях ($CO + N_2$) и ($CO + CO_2$) при температуре $t = 900$ °C соответственно 2,3 и 2,2 cm^2/c , при $t = 1100$ °C соответственно 3,05 и 3,01 cm^2/c [10]. Коэффициент диффузии водорода в смеси ($CO_2 + H_2$) равен 0,55 cm^2/c [10].

Коэффициенты массопередачи $\beta = \frac{D}{\delta}$ можно рассчитать через критерий Шервуда $Sh = \frac{d}{D} = \frac{d}{\delta}$ (d – характерный размер частицы):

$$Sh = C + C'Re^n Sc^m, \quad (10)$$

где C – коэффициент формы; C_0 – эмпирический коэффициент; Sc – критерий Шмидта:

$$Sc = \frac{\nu}{D} \approx 0,6 - 0,8; \quad (11)$$

$$D_{\text{п}} = D\gamma\xi. \quad (12)$$

Здесь γ – относительный объем пор (суммарный) к объему тела; ξ – лабиринтный фактор, определяемый экспериментально; ν – коэффициент кинематической вязкости.

Таким образом, при высокой скорости и турбулентности газового потока, высокой сквозной порозности, интенсивном перемешивании слоя частиц длительность процесса будет пропорциональна квадрату половины толщины плоской частицы или радиусу сферы, что соответствует длине пути диффузии молекул (атомов) в твердом оксиде. Более точное определение времени можно получить с учетом площади поверхности раздела фаз.

Скорость химической реакции может быть лимитирующим фактором в начальный период процесса – период разогрева или при низких температурах – менее 900 °С.

Практически расчет времени и скорости процесса восстановления частицы оксида выполняется путем расчета переноса (диффузии) через пограничный слой газа-восстановителя в количестве, достаточном для восстановления данной массы (объема) оксида (массы пластинки).

При изменении размеров частицы по ходу восстановления меняются режимы обтекания ее газом, условия переноса как внешние, так и внутренние, соответственно перераспределяются лимитирующие факторы или величины сопротивления каждой стадии процесса. Уравнения (3) и (9) описывают предельные частные случаи процессов.

Результирующую скорость восстановления дисперсной частички, как и слоя в целом при рассмотрении всех факторов с учетом их изменения по ходу процесса, можно определить лишь экспериментально или расчетом всех вариантов и последующего интегрирования.

Оценить парциальное влияние каждой стадии можно по соотношению:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_A}{d\tau} = k_S C_A = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{K_g} + \frac{1}{K_S}} C_A, \quad (13)$$

где $K_g = \frac{D}{a}$; K_S – сопротивление движению восстановителя через поверхность.

Проверить адекватность модели и выявить лимитирующие стадии и параметры процесса, что позволит управлять ходом восстановления можно путем проведения направленных экспериментов, в которых определяется результирующая скорость и сравнивается с расчетными значениями частных стадий.

Если экспериментально найденная скорость процесса совпадает с расчетной, то модель является адекватной. Например, если восстановление материала в динамическом слое не зависит от скорости движения газов, что установлено в натуральных экспериментах на РНП, то диффузия газов через пограничную пленку не является лимитирующим фактором, а основное сопротивление оказывает диффузия сквозь твердое тело.

Если лимитирующей стадией является химическая реакция, что возможно при недостаточно разогретой завалке, то скорость процесса будет экспоненциально зависеть от температуры и концентрации согласно уравнению:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_B}{d\tau} = k_x \exp(-E / RT) C_A \sqrt{T}, \quad (14)$$

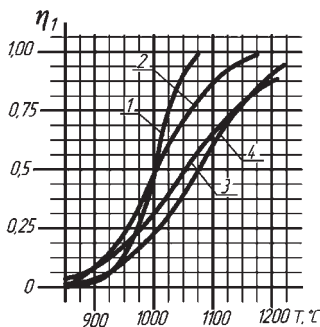


Рис. 5. Зависимость степени металлизации от температуры и состава смеси: 1 – окалина+графит; 2 – окалина+кокс; 3 – окалина+лигнин; 4 – пыль апирационная+кокс

в данном случае речь идет о реакции ($CO + FeO$), $k_x = 4,32 \cdot 10^{11}$ [3], C_A – концентрация газа-восстановителя на поверхности частицы.

Влияние температуры на ход реального процесса восстановления хорошо видно на графиках зависимости степени металлизации от температуры (рис. 5), имеющих вид S-образной кривой.

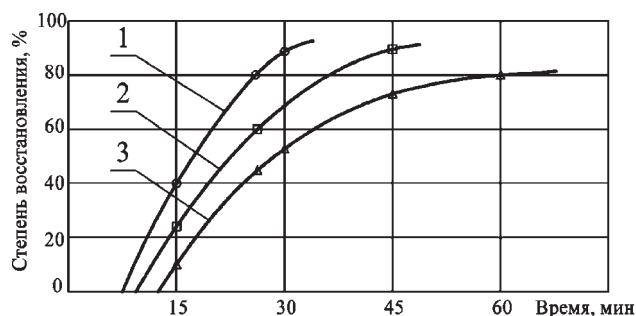


Рис. 6. Изменение степени восстановления в зависимости от времени протекания процесса при различных температурах процесса твердофазного восстановления (восстановитель – кокс): 1 – 1000–1200 °С; 2 – 900–1100; 3 – 800–950 °С

Соответственно тормозящее влияние диффузионных факторов проявляется в наклоне (повороте) кривых в сторону оси абсцисс, что соответствует уменьшению скорости процесса.

Коэффициент диффузии в общем случае может быть представлен в виде параболы $D \sim T^n$, при $n = (1,75-2,0)$ при постоянном давлении. Однако в чистом виде параболической зависимости скорости восстановления от температуры в опытах не наблюдалось.

Результаты лабораторных экспериментов, проведенных с различными составами шихты, представлены в таблице.

Потеря массы (Δm) в процессе восстановления, мас. %

Номер опыта	Температура нагрева, °С	Время нагрева, мин			
		10	15	20	25
1	800	–	3,7	5,1	9,0
2	950	–	5,3	12,3	15,8
3	950	–	6,0	14,5	17,2
4	1000	4,5	8,6	17,4	20,8
5	1000	6,2	11,9	18,8	21,8
6	1100	5,0	12,5	18,2	22,2
7	1100	7,8	18,5	20,6	23,0

При всей условности оценки влияния отдельных факторов на кинетические характеристики процесса восстановления по квазигомогенной модели массопереноса (прежде всего определения характерного размера частицы как пути переноса, что, очевидно, дает завышенные значения времени реакции) результаты экспериментов, полученные в реальных (полупромышленных) условиях при твердофазном восстановлении (ТФВ) дисперсных оксидных материалов, свидетельствуют о значительном (в 10 раз и более) ускорении процесса и в целом соответствуют качественной картине принятой модели.

Скорость автокаталитического процесса после достижения максимума будет соответственно замедляться, что хорошо заметно при построении графика как в координатах «степень восстановления – температура», так и в координатах «степень восстановления – время», где кинетические кривые также имеют характерный близкий к S-образному вид. Полученные в экспериментах по восстановлению окалина с помощью твердых восстановителей результаты соответствуют данному представлению (рис. 6). Характерные S-образные кривые по графикам $\eta - T$ достаточно близко отвечают экспоненциальной зависимости

$$\eta = 1 - (\exp - \alpha T^\beta), \tag{15}$$

где α и β – эмпирические коэффициенты, отражающие влияние дисперсности, пористости, реакционной способности восстановителя и состава газов (степени окисленности атмосферы).

Ранее на S-образный вид кинетических кривых указывали авторы работ [7, 8]. Результаты, представленные в [3], по восстановлению измельченных рудных концентратов в трубчатых печах имеют тот же характер зависимости эффективности от времени.

Влияние дисперсности материала проявляется как в числе исходных активных центров (плотности центров), так и в экспоненциальном росте числа зародышей на начальном участке кривой, описывающей реальный процесс восстановления. Автокатализ при данном механизме процесса имеет определенное отличие от традиционного представления в гомогенных системах. В гетерогенном восстановитель-

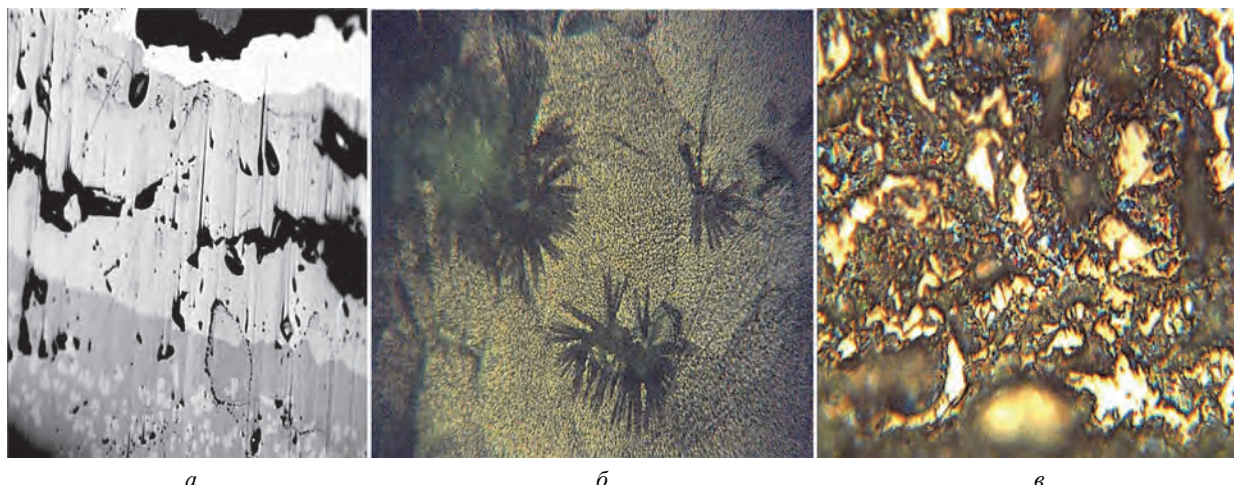


Рис. 7. Частичка окалины до процесса восстановления: *а* – поперечный разрез; *б* – поверхность; *в* – после окончания процесса твердофазного восстановления

ном процессе он, очевидно, включает и характер изменения геометрических параметров реакционной зоны.

Анализ структуры частичек оксидов до и после металлизации убедительно свидетельствует об их высокой пористости, которая сохраняется при твердофазном восстановлении и подтверждает адекватность квазигомогенной модели восстановления подобных материалов (рис. 7).

Выводы

1. Исследования движения дисперсных материалов в ротационных наклоняющихся печах позволили выявить режимные особенности динамического слоя: материал в РНП перемещается и перемешивается как в радиальном, так и в продольном направлении; соотношение скоростей вращения корпуса печи и циркуляции материала обратно пропорционально отношению внутреннего диаметра печи к высоте слоя загруженного материала; скорость продольного возвратно-поступательного перемещения материала пропорциональна углу наклона печи и числу оборотов; за счет продувки слоя, циркуляции газового потока и вращения печи порозность и продуваемость слоя возрастают, что на 2 порядка увеличивает его теплопроводность и соответственно коэффициент массопереноса.

2. Структура частиц абсолютного большинства дисперсных металлоотходов отличается наличием большого количества дефектов, неоднородностью и пористостью, что увеличивает площадь реакционной поверхности до $15 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{г}$, обеспечивает возможность прямого восстановления с участием твердого углерода и повышает скорость восстановительных процессов в 10 раз и более.

3. Разработана квазигомогенная модель восстановления частиц оксидов железа, позволяющая рассчитывать скорость процесса с учетом лимитирующих стадий и геометрических параметров объекта, наиболее адекватно отражающая особенности восстановления дисперсных частиц в динамическом продуваемом слое.

4. Высокая интенсивность процессов тепломассопереноса в динамическом слое дисперсных пористых материалов, регулируемые атмосфера и температуры в рабочем пространстве печей РНП создают возможность активного восстановления оксидных материалов в малых объемах в местах их образования, что позволяет отказаться от создания дорогостоящей системы сбора, подготовки, усреднения, окомковывания дисперсных металлоотходов, предшествующей их переработке. С учетом высокого к.п.д. РНП (~50%) появляется возможность создания рентабельного гибкого малотоннажного рециклинга, возврата в производство сотен тысяч дисперсных металлоотходов.

Литература

1. Юсфин Ю. С., Гиммельфарб А. А., Пашков Н. Ф. Новые процессы получения металла (металлургия железа). М.: Metallurgia, 1994. 320 с.
2. Kikuchi S., Ito S., Kobayashi I. ITmk3 Process // Kobelco Technology Review. 2010. Vol. 12. N 29. P. 77–84.
3. Князев И. Ф., Гиммельфарб А. И., Неменов А. М. Бескоксовая металлургия железа. М.: Metallurgia, 1972. 272 с.
4. Дьяконов О. М. Комплексная переработка стружки и металлосодержащих шламов. Мн.: Технология, 2012. 262 с.

5. Курунов И. Ф., Савчук Н. А. Состояние и перспективы бездоменной металлургии железа. М.: Черметинформация, 2002. 198 с.
6. Quintero R. HYL direct reduction process – a new approach to modern steelmaking MPT Int. 1999, Vol. 22. N 5. P. 62–69.
7. Тулин Н. А., Кудрявцев В. С. и др. Развитие бескоксовой металлургии / Под ред. Н. А. Тулина, К. М. Майера. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
8. Бондаренко Б. И., Шаповалов В. А., Гармаш Н. И. Теория и технология бескоксовой металлургии / Под ред. Б. И. Бондаренко. Киев: Наукова думка, 2003. 506 с.
9. Владимиров Л. П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. М.: Металлургия, 1970. 528 с.
10. Shuffi R., Fontana P., Lehmkuehter H. New direct reduction process // Metec Congr. 99. – VDEh – Dusseldorf. June 14–15, 1999. Verlag Stahleisen GmbH. P. 63–68.

References

1. Usfin U. S., Himmelfarb A. A., Pashcov N. F. *Novye processy polucheniya metalla (metallurgiya zheleza)* [New processes of production of the metal (iron metallurgy)]. Moscow, Metallurgija Publ., 1994, 320 p.
2. Kikuchi S., Ito S., Kobayashi I. ITmk3 Process. *Kobelco Technology Review*. 2010, vol. 12, no. 29. pp. 77–84.
3. Кназев И. Ф., Химмельфарб А. А., Неменов А. М. *Bezkoksovaya metallurgiya zheleza* [Coke-free metallurgy of the iron]. Moscow, Metallurgija Publ., 1972, 272 p.
4. Дзяконов О. М. *Kompleksnaja pererabotka struzhki i metallosoderzhashhih shlamov* [Complex treatment of metal chips and metallurgical sludge]. Minsk, Technologija Publ., 2012, 262 p.
5. Курунов И. Ф., Савчук Н. А. *Sostojanie i perspective bezdomennoj metallurgiji zheleza* [Current state and outlook of direct process metallurgy]. Moscow, Chermetininformacija Publ., 2002, 198 p.
6. Quintero R. HYL direct reduction process – a new approach to modern steelmaking MPT Int. 1999, vol. 22, no. 5. pp. 62–69.
7. Tulin N. A., Kudravcev V. C. i dr. *Razvitie beskoksovoj metallurgiji* [Development of coke-free metallurgy]. Moscow, Metallurgija Publ., 1987, 328 p.
8. Bondarenko B. I., Shapovalov V. A., Garmash N. I. *Teorija i tehnologija beskoksovoj metallurgiji* [Theory and technology of coke-free metallurgy]. Kiev, Naukova dumka Publ., 2003, 506 p.
9. Vladimirov L. P. *Termodinamicheskie raschety ravnovesija metallurgicheskikh reaktsiji* [Thermodynamic calculations metallurgical reaction balances]. Moscow, Metallurgija Publ., 1970, 528 p.
10. Shuffi R., Fontana P., Lehmkuehter H. New direct reduction process. *Metec Congr. 99.* – VDEh – Dusseldorf. June 14–15, 1999. Verlag Stahleisen GmbH. pp. 63–68.

Сведения об авторе

Ровин Сергей Леонидович, канд. техн. наук, директор УП «Технолит», Беларусь, г. Минск, ул. Я. Коласа, 24. Тел./факс: +375 17 292 85 20. E-mail: technolit@list.ru, technolit@tut.by.

Information about the author

Rovin Sergey, Ph. D in engineering, Director of «Technolit» company, 24 Kolasa str., Minsk, 220013, Belarus. Tel/fax: +375 17 292 85 20. E-mail: technolit@list.ru, technolit@tut.by.