

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

КАФЕДРА ТЕОРІЇ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ТА ХІМІЇ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни

«ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ»

Спеціальність: *6.136 - Металургія*

Рівень освіти: *Бакалавр*

Затверджено на засіданні кафедри ТМП і Х

Протокол № __ від __. __ 20 __ р.

Завідувач кафедри ТМП і Х

Д.А. Ковалев

Розробник: доц.

М.О. Колбін

Дніпро 2018

Модуль 1 Фізико-хімічні основи відновлення заліза

Лекція № 1 – 2 години

ВЛАСТИВОСТІ ЗАЛІЗА І ЙОГО З'ЄДНАНЬ

Вступ. Предмет і задачі дисципліни.

Властивості заліза, його з'єднання з іншими елементами.

Вступ

Якщо бути вірними традиції і давати назву епосі по головному матеріалу, з якого виробляються в основному знаряддя виробництва, то ми дотеперішнього часу живемо у залізному віці.

Промислова техніка в значній мірі ґрунтується на використанні таких властивостей металів, як твердість, міцність, жароміцність, пластичність, теплопровідність, електропровідність, магнітні властивості, здібність до дилинності ядер, надпровідність і т. і.

Забезпечити кожному область людської діяльності необхідними їй металевими матеріалами, зокрема матеріалами на основі заліза – така важлива задача металургії.

Предмет і задачі дисципліни

Історія розвитку людства безперервно пов'язана з металургією. Ще в давні часи людина почала використовувати метали – срібло з температурою плавлення 960°C, золото – 1063°C, мідь – 1083°C, свинець – 327°C, олово – 232°C та метеоритне залізо. Перші згадування про використання знарядь праці з метеоритного заліза відносяться до початку III тисячоліття до нашої ери. Плавка заліза у великих масштабах стала можливою на межі II і I тисячоліття до нової ери. З часом збільшилось число відомих людству металів. У дійсний час періодична система елементів Д.І. Менделєєва включає 92 метали, 75 з яких мають промислове значення.

Провідне місце серед металів займає залізо та його сплави, як по об'ємам виробництва, та і по ступеню використання. Чорні метали – це чавун, сталь, Mn, Cr, феросплави. Частка чорної металургії складає >96% в усьому об'ємі конструкційних матеріалів. Це обумовлено цінним фізико-хімічними властивостями заліза і широкою розповсюдженістю у природі залізних руд. Залізо – хімічний елемент VIII групи, порядковий номер – 26, атомна вага 55,85, щільність 7,874 г/см³, температура плавлення – 1539°C, температура кипіння – 3080°C. По вмісту у земній корі залізо займає 4-е місце (4,65 ваг. %) після кисню (47%), кремнію (29%) та алюмінію (8,05%). У воді океанів вміст заліза складає 1·10⁻⁶ ваг. %, в біосфері – 0,01 ваг. %.

У зв'язку з важливістю металів і зокрема заліза у житті людства **предметом дійсної дисципліни є вивчення фізико-хімічних основ отримання металів і сплавів, а задачею – дати загальні уявлення про термодинаміку і кінетику процесу виробництва металів.**

Властивості заліза, його з'єднання з іншими елементами.

Існує Fe- α , Fe- γ , Fe- δ . Кристалева решітка Fe- α – просторово центрований куб (координаційне число 8) з параметром 2,86 Å при кімнатній температурі, воно існує при T < 910°C. Кристалічна решітка Fe- γ – куб з центрованими гранями (координаційне число 12) з параметром 3,63 Å при 910°C. Область його існування 910-1400°C. Залізо сигма (Fe- δ) має таку ж кристалеву решітку, як і Fe- α . Область його існування 1400-1539°C. Перетворення α - γ супроводжується зменшенням об'єму на 0,8%, перетворення γ - δ відбувається із збільшенням об'єму, значно меншим, чим перехід γ – α . Залізо модифікації α – феромагнітне (тобто воно є магнітним). При нагріву Fe- α з феромагнітного стану переходить у парамагнітний (тобто немагнітний) стан. Температура магнітного перетворення, так звана точка Кюрі складає 768 - 780°C. Парамагнітне Fe- α , що існує в інтервалі температур 768 – 910°C називають Fe- β . Магнітне перетворення не супроводжується перебудовою кристалічної решітки, зміною ентальпії і відноситься до фазових перетворень другого роду.

Залізо з киснем утворює три оксиди: Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO. Теоретичний вміст кисню (ваг. %): 30,06% у Fe₂O₃, 27,64% у Fe₃O₄ і 22,28% у FeO. Їх Температури плавлення у °C, відповідно дорівнюють: Fe₂O₃ – 1565, Fe₃O₄ – 1538, FeO – 1420. Щільності цих оксидів у г/см³, відповідно дорівнюють: Fe₂O₃ – 5,24, Fe₃O₄ – 5,18, FeO – 5,7. Для оксиду заліза звсіні дві модифікації, які мають суттєве значення для металургійних процесів, це Fe₂O₃ – α і Fe₂O₃ – γ . Перша стійка. Має ромбодричну кристалеву решітку типу корунду. Друга метастабільна, вона може бути отримана низькотемпературним окисленням магнітної окисі заліза. Між Fe₂O₃ – γ і Fe₃O₄ (кубічна решітка) існує безперервна серія проміжних складів, котрі можуть розглядатися як тверді розчини Fe₂O₃ – Fe₃O₄. Однак в системі Fe – O з цього безперервного ряду в якості стійкої фази реалізується обмежена область твердих розчинів, що отримує помітний розвиток лише при високих температурах.

Відповідно до даних, що відомі, Fe₂O₃ володіє деякою розчинністю у Fe₃O₄, магнітна ж окис нерозчинна у Fe₂O₃.

Закис заліза (FeO) має кубічну решітку типу повареної соли. Існування FeO у чистому виду потребує повного заміщення усіх вузлів решітки. При цьому відношення між числами атомів заліза і кисню дорівнює одиниці, що відповідає вмісту кисню 22,28%. Такий закис залізу може бути отриман лише як метастабільна фаза, у термодинамічно стійкій закисній фазі кисню завжди більше. У термодинамічно стійкій закисній фазі вміст

кисню 23,15 – 25,5%. При 570°C FeO має постійне значення вмісту кисню - 23,57% (вюстит); з підвищенням температури область складів FeO розширюється.

На діаграмі Fe-O позначені 18 областей, в яких, окрім газової фази існують (області 1-8) гомогенні (тобто тверді або рідкі розчини) або гетерогенні (області 9-17) конденсовані фази. Над лінією ліквідус в областях 1 і 6 існують рідкі фази: розчин кисню у Fe_p і розплав оксидів заліза – шлак. Області 2,3,4 мають тверді розчини кисню у різних модифікаціях заліза. Область 5 – область твердого розчину Fe_{1-x}O, який називають вюститом.

Для металургів викликають інтерес ще два з'єднання заліза, це сидерит або карбонат заліза (FeCO₃). У цього з'єднання немає температури плавлення, тому що він розкладається без плавлення, щільність цього з'єднання дорівнює 3,8г/см³ та сульфід заліза (FeS) с T_{пл.}= 1193°C і щільністю 4,84г/см³.

Лекція «№2 -2 години
Можливі схеми дисоціації оксидів заліза

Загальні положення

Проста реакція утворення – дисоціації оксиду метала – може бути зображена рівнянням
 $2Me + O_2 = 2MeO$

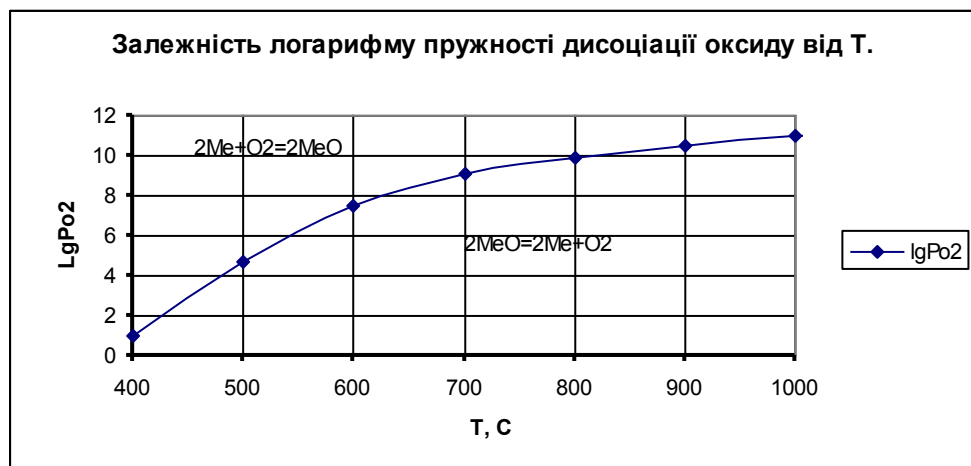
де: Me и MeO – усякий двовалентний метал і його нижшій оксид.

Якщо Me та MeO – чисті конденсовані речовини, то константа рівноваги виражається тільки парціальним тиском кисню,

$$\hat{E}_\delta = \frac{1}{D_{f_2}}$$

Це для реакції утворення оксиду.

Величина D_{f_2} звана пружністю дисоціації є мірилом міцності оксиду. Чим менша величина D_{f_2} тим міцніше оксид. В залежності від співвідношення між пружністю дисоціації оксиду D_{f_2} і парціальним тиском кисню у газовій фазі P_{O_2} оксид або дисоціює або утворюється. При $P_{O_2} > D_{f_2}$ оксид буде утворюватись, а при $P_{O_2} < D_{f_2}$ оксид буде дисоціювати.



Пружність дисоціації оксиду метала зв'язана зі спорідненістю таким чином

$$\Delta Z^o = 4,576T \lg P_{O_2}$$

де - ΔZ^o відноситься до парціального тиску, що дорівнює 1.

Для любого іншого P_{O_2} отримаємо

$$\Delta Z = \Delta Z^o - 4,576T \lg P_{O_2}$$

У атмосфері землі $P_{O_2} \approx 0,21$, що дає

$$\Delta Z = \Delta Z^o + 3,1T$$

Пружність дисоціації при низьких температурах мала. Тому практично усі метали у земній атмосфері перетворюються у оксиди, які у свою чергу можуть переходити в іще більш складні сполуки (карбонати, гідрати і т. і.), утворюючи ті або інші типи руд. Нагрівом оксидів можна підняти пружність дисоціації більше парціального тиску кисню у повітрі, тоді почнеться процес термічної дисоціації оксиду з визволенням металу. Ці температури високі і технічно важко доступні.

Наприклад:

Нижшій оксид заліза, FeO має малу пружність дисоціації яка може приблизно розрахована для високих температур по рівнянню

$$\lg(P_{O_2})_{FeO} = -\frac{26730}{T} + 6,43$$

Визначимо, при якій температурі FeO буде розкладатися в атмосфері повітря ($P_{O_2} = 0,21$). В цьому випадку дисоціація почнеться при $D_{f_2} > 0,21$ ат.

Вирішуючи отримане рівняння для пружності 0,21 отримаємо температуру 3760К.

Складаючи подібні рівняння для різних оксидів заліза можливо розрахувати температури початку їх дисоціації для різного парціального тиску кисню.

Принцип ступінчастості перетворень Байкова призводить до наступної схеми перетворень в системі Fe-O



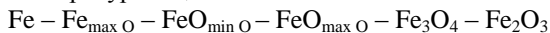
Стосовно до цієї схеми рівняння утворення оксидів заліза будуть мати наступний вид



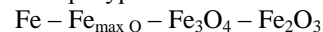
Міцність оксидів зменшується від FeO до Fe₂O₃; найбільшою пружністю дисоціації володіє Fe₂O₃ найменшою FeO.

В системі Fe – O існує дві схеми перетворень: високотемпературна та низькотемпературна.

A – для температур вище 570°C



B – для температур нижче 570°C



де: Fe_{max O} – розчин, що насичений киснем в металевому залізі;

FeO_{min O} – закисна фаза з мінімальним вмістом кисню;

FeO_{max O} – закисна фаза з максимальним вмістом кисню.

По кількості фазових перетворень процес віднімання або приєднання кисню характеризується схемою A – як трьохступінчастий і схемою B як двохступінчастий; загальна кількість етапів більша.

Окислення заліза

Якщо безпосереднє вимірювання швидкості дисоціації оксидів утруднено, то кінетика процесу окислення вивчена достатньо добре. Найбільш поширеними окислювачами заліза є кисень повітря, двоокис вуглецю та пари води. Цей процес називають корозією. За звичай розрізняють низько - та високотемпературну корозію. Найбільш суттєвою для металургів є друга. Вона здійснюється при нагріву твердого металу в окислювальній атмосфері на тих чи інших стадіях переділу.

Процес окислення складається з дифузії кисню із ядра газового потоку к поверхні розділу фаз, адсорбції його на цієї межі, дифузії реагуючих речовин через шар окалини і кристалохімічних перетворень, що визивають змінення структури і решітки твердих фаз. Оскільки окислення здійснюється при високих T і тисках близьких до атмосферного, то акт адсорбції здійснюється достатньо швидко і не лімітує процес. Дифузія в твердих тілах іде повільніше, чім у газовий фазі, і є одним з важливих етапів, що визначає швидкість окислення. Що стосується кристалохімічних перетворень, то в початковий період процесу, коли дифузійний опір окалини маленький, вони грають центральну кінетичну роль.

Гальмуюча дія шару окалини обумовлена її структурою. У тому випадку коли об'єм оксиду перебільшує об'єм металу, що прореагував, може виникнути щільний покрив окалини, механічно відокремлюючи газову фазу від металу; їх подальша взаємодія буде здійснюватись шляхом дифузії реагентів скрізь цю плівку. Швидкість процесу буде залежати від енергії розпушення, що є функцією структури окалини. З огляду на це метали можна розбити на 2 групи. В першій $V_{\text{Me}} > V_{\text{Oк}}$, до неї відносяться такі метали

Метал	K	Na	Ca	Ba	Mg
Оксид	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	BaO	MgO
$V_{\text{Me}}/V_{\text{Oк}}$	2,23	1,82	1,56	1,23	1,23

До другої такі метали у яких $V_{\text{Me}} < V_{\text{Oк}}$

Метал	Cd	Al	Pb	Sn	Zn	Ni	Cu	Cr	Fe
Оксид	CdO	Al ₂ O ₃	PbO	SnO ₂	ZnO	NiO	Cu ₂ O	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
$V_{\text{Me}} > V_{\text{Oк}}$	0,825	0,78	0,76	0,74	0,64	0,61	0,61	0,49	0,47

Для металів першої групи окислення відбувається досить легко і швидко.

А для металів другої групи є деякі утруднення. Періодичне розтріскування окалини під впливом виникаючих у ній напружень відмічається на кінетичній кривій окислення зломами, що бачимо на рис. 2.1



Рис. 2.1 Кінетика окислення заліза при 850°C

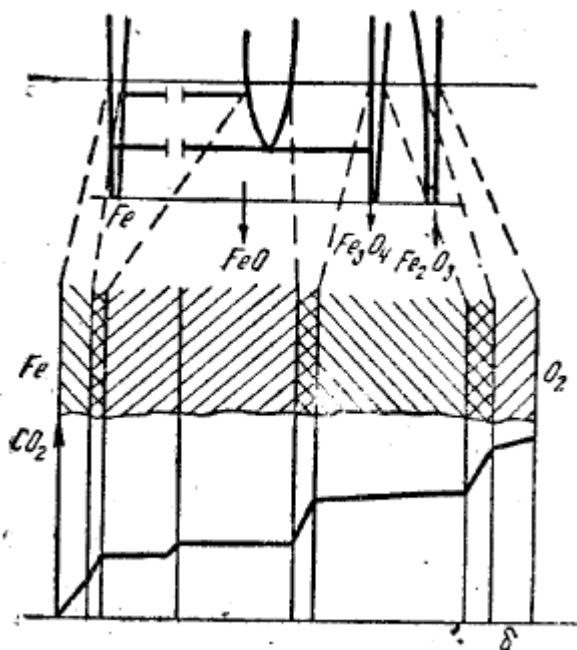
Структура окалини

Швидкість окислення визначається дифузійними та кристалохімічними процесами. Для розуміння особливостей механізму цих актів суттєве значення має докладна інформація о макро - і мікроструктурі оксидної плівки. В ряді досліджень було встановлено, покрив, що сформувався при окисленні заліза є слоїстий. Якщо корозія металу відбувається при T , коли вюстит на фаза стабільна, то плівка складається з трьох шарів, товщина яких (у відсотках) змінюється з T (при P_{O_2}) наступним чином:

$T^{\circ}C$	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃
600	50	50	-
700	98	2	-
800	96	2	2
900	90	9	1
1000	95	4	1
1090	94	5	1

Таким чином, при $T > 650^{\circ}C$ окалина в основному складається з вюститу.

Представлення про устрій окалини дають металографічні та рентгеноструктурні дослідження В.І. Архарова. Вони дозволяють стверджувати, що внутрішній шар складається з вюститу, середній з магнетиту. А зовнішній з гематиту. Такий порядок розташування шарів погоджується з діаграмою Fe – O. Окалина є її своєрідним кінетичним зліпком, одночасно фіксуючим усі її фазові особливості.



.Рис. Відповідність між перетином окалини і діаграмою стану системи Fe – O

З якого видно, що гомогенним областям діаграми Fe – O відповідають окремі шари окалини, а двофазним системам відповідають вузькі перехідні зони між шарами. При $T < 570^{\circ}C$ відсутній вюстит, і окалина складається з 2 шарів: магнетитового і гематитового. Якщо окислювачем є не кисень (повітря), а водяна пара або CO_2 , то не утворюється гематит. При цьому окалина, що утворилася, при $T < 570^{\circ}C$ в атмосфері CO_2 або H_2O є одношаровою і складається з магнетиту.

Лекція № 3 – 2 години

Термодинаміка та механізм газового відновлення оксидів заліза

1.Хімічна спорідненість до кисню як міра відновлювальної здатності речовин

Відновленням називають процес перетворення оксиду в елемент або низький оксид шляхом віднімання кисню за допомогою іншої речовини – відновнику. Суворо кажучи, відновлення це зниження валентності елемента.

Усякий процес відновлення є одночасно процесом окислення. Якщо вихідний оксид втрачає кисень, тобто відновлюється, то інша речовина (відновник) вступає в хімічне з'єднання з киснем тобто окислюється

Розглянемо реакцію відновлення



где: Me – усякий метал

X – речовина, що використовується в якості відновника.

Відновником може бути тільки та речовина, яке володіє більш високою спорідненістю до кисню, чим метал, який підлягає відновленню.

Спорідненість до кисню визначається зміною термодинамічного потенціалу системи в реакції утворення оксиду з елементів. У відповідності з цим мають бути зіставлені ΔG для двох реакцій.



Допустимо, що в реакціях беруть участь тільки чисті речовини. Звідси

$$\Delta G_{(3.2)} = -4,576 T \lg K_{p(3.2)} = 4,576 T \lg (P_{\text{O}_2})_{\text{MeO}}$$

$$\Delta G_{(3.3)} = -4,576 T \lg K_{p(3.3)} = 4,576 T \lg (P_{\text{O}_2})_{\text{XO}}$$

$(P_{\text{O}_2})_{\text{MeO}}$, $(P_{\text{O}_2})_{\text{XO}}$ – пружності дисоціації оксидів MeO и XO.

Чим вище спорідненість будь-якої речовини до кисню, тим більш негативне значення має величина ΔG . Тому умовою ходу реакції (3.1) в сторону відновлення металу визначається нерівністю

$$\Delta G_{(3.3)} < \Delta G_{(3.2)}$$

Для оцінки відновної здібності ряду речовин X_1, X_2, X_3, \dots . Необхідно зіставити відповідні величини $\Delta G_{(3.3)}$, з величиною $\Delta G_{(3.2)}$. Відновлювальна здібність цих речовин по відношенню до металу буде збільшуватись в порядку зменшення $\Delta G_{(3.3)}$.

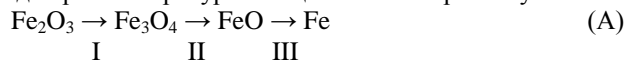
Можна також виразити умову плину реакції в сторону відновлення металу на мові пружності дисоціації. Відновником металу може бути лише та речовина X, оксид якого має меншу пружність дисоціації, чим оксид металу, що відновлюється.

$$(P_{\text{O}_2})_{\text{XO}} < (P_{\text{O}_2})_{\text{MeO}}$$

Чим менша $(P_{\text{O}_2})_{\text{XO}}$ у порівнянні з $(P_{\text{O}_2})_{\text{MeO}}$, тим більш сильним відновником є речовина X.

Термодинаміка відновлення оксидів заліза оксидом вуглецю

У відповідності з особливостями фазових перетворень в системі Fe-O відновлення оксидів Fe йде при температурах вище 570°C по трьохступінчатій схемі



а при T нижче 570°C – по двохступінчатій схемі



При відновленні CO схемам А і Б відповідають наступні реакції

Схема А



Схема Б

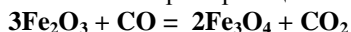


Будемо звати схему А - високотемпературною, схему Б – низькотемпературною.

При вивчені рівноваги реакцій відновлення оксидів заліза, як і других реакцій між газовими и кристалічними фазами, слід враховувати можливість метастабільної рівноваги. Однією з причин виникнення такої рівноваги може бути використання тонкоподрібнених препаратів в якості вихідних речовин, або появу дрібнокристалічних продуктів в силу кінетичних особливостей процесу. Збільшення дисперсності заліза підвищує вміст CO (або H₂) у рівноважній газовій фазі, а збільшення дисперсності FeO веде до росту вмісту CO₂ (або H₂O). Неоднакова дисперсність кристалічних фаз може бути джерелом розбіжностей експериментальних даних різних дослідників.

Термодинамічне дослідження низькотемпературного відновлення оксидів заліза CO утруднюється можливістю розпаду CO на CO₂ і C.

Розглянемо окремі реакції



Оксид заліза володіє великою пружністю дисоціації. В газовій фазі, що відповідає рівновазі реакції $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ парціальний тиск кисню досягає значень, рівних пружності дисоціації Fe_2O_3 тільки при дуже високих відношеннях $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$. Рівновага цієї реакції може бути виражена умовою

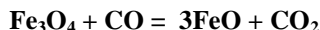
$$(P_{\text{O}_2})_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = (P_{\text{O}_2})_{\text{CO}_2/\text{CO}}$$

де $(P_{\text{O}_2})_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ - пружність дисоціації Fe_2O_3

$(P_{\text{O}_2})_{\text{CO}_2/\text{CO}} = (1/K_p) \cdot (P_{\text{CO}_2})^2 / (P_{\text{CO}})^2$ - рівноважний парціальний тиск кисню для реакції газифікації.

K_p реакції відновлення при $T=1452^\circ\text{C}$ дорівнює 10^4 .

Отже досліджувана реакція досягає рівноваги при практично повному перетворенні CO в CO_2 . Це означає, що магнітний оксид заліза стійкий в атмосфері CO_2 . Окислення Fe_3O_4 до Fe_2O_3 вуглекислим газом неможливо.



Шенк проанализував і узагальнив експериментальні дані навів рівноваги газових сумішей $\text{CO}-\text{CO}_2$ з оксидами заліза, залізом і вуглецем у вигляді системи кривих наданих на рис.

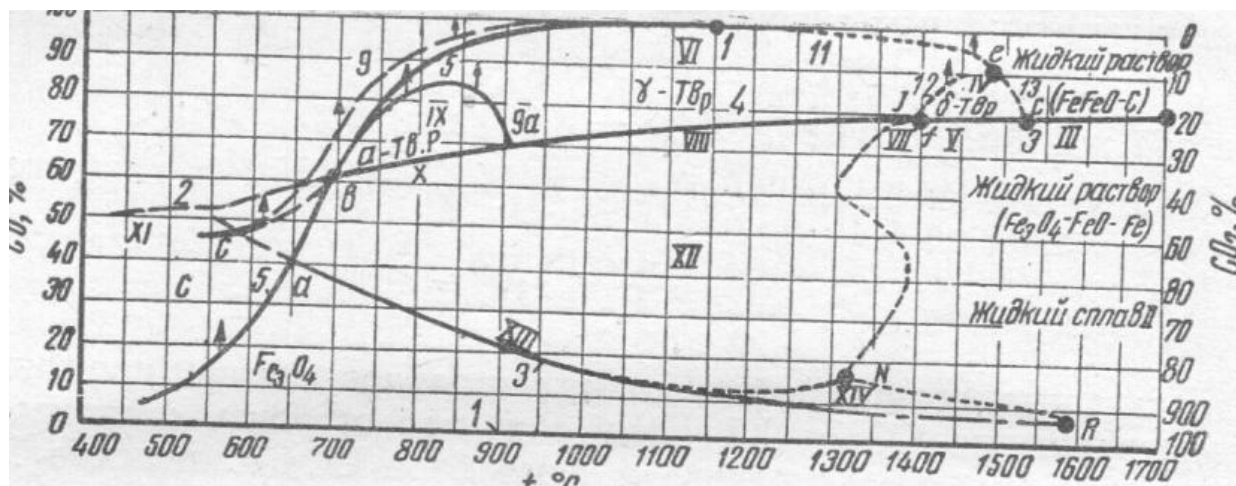
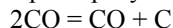


Рис.3.1 Рівноваги газових сумішей $\text{CO} - \text{CO}_2$ оксидами заліза, та вуглецем

Рівновага нашої реакції характеризується кривою 3. Крива 5 відображає рівновагу реакції



Криві 3 і 5 пересікаються в точці «а», що відповідає температурі 650°C і складу газу $60\%\text{CO}_2$

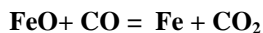
Крива 3 відтворюється емпіричним рівнянням Шенка

$$\lg K_p = \lg P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} = -\lg 1373/T - 0,341 \lg T + 0,41 \cdot 10^{-3} T + 2,303$$

Більш просте рівняння було дано Кистяковським

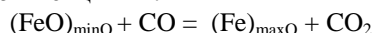
$$\lg K_p = -1645/T - 1,935$$

Усі реакції відновлення оксидів заліза газами протікають без зміни об'єму. Звідси слідує, що при тих невеликих тисках, які мають місце в металургійних процесах можливо враховувати рівноважні склади газових сумішей незалежними від тиску. Крива 3 характеризує істинні рівноваги нашої реакції тільки на ділянці, що розташована правіше точки «а». Лівіше т. «а» рівноваги є метастабільною.



Реакція відновлення закису заліза протікає в умовах фазового перетворення закисної фази гранично бідною киснем, в металеве залізо, що насичене киснем.

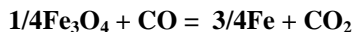
Система моноваріантна; склад газової фази визначається тільки температурою. Рівновага цієї реакції відтворюється кривою 4, що пересікає криву 5 в точці «в».



Кистяковський дає наступне рівняння для розрахунку K_p

$$\lg K_p = 949/T - 1,140$$

Внаслідок того, що ця реакція екзотермічна підвищення температури зрушує рівновагу у бік більш високих концентрацій CO .

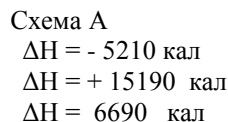
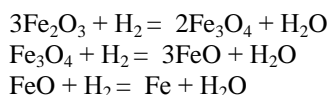


Ця реакція як самостійна термодинамічно здійсненна лише при $T < 570^\circ\text{C}$, коли закисна фаза нестійка. Ця реакція екзотермічна внаслідок чого з ростом температури відбувається ріст CO в газовій фазі. Для приблизних розрахунків можна використовувати рівняння

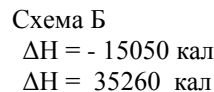
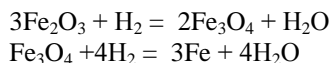
$$\lg K_p = 170/T - 0,22$$

Відновлення оксидів заліза воднем

Відновлення оксидів заліза іде по тій же ступеням, що і відновлення СО. При температурі вище 570°C мають місце реакції:



При температурах нижче 570°C мають місце реакції:



Реакція Г-М, практично не протікає в сторону окислення Fe_3O_4 водяною парою. Для рівноваги реакції М - вюстит опитні дані задовільно описуються наступним рівнянням:

$$\lg K_p = -3070/T + 3,25$$

Ця реакція ендотермічною, цьому при підвищенні температури рівновага зрушує у бік більш високих концентрацій водяної пари.

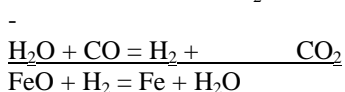
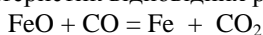
Для реакції вюстит – залізо найбільш надійні дані були отримані Деречеем, Брицке, Капустинским, котрі отримали наступне емпіричний вираз

$$\lg K_p = -977/T + 0,64$$

У відповідності до знаку теплового ефекту цієї реакції концентрація водню у рівноважній газовій фазі зменшується з ростом температури. Орієнтовні розрахунки рівноважного складу газової суміші $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ для реакції $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$ можуть бути виконані по рівнянню

$$\lg K_p = -1500/T + 1,29$$

Термодинамічні характеристики реакції відновлення оксидів заліза воднем легко отримати непрямим методом з характеристик відповідних реакцій відновлення СО та реакції водяного газу.



МЕХАНІЗМ І КІНЕТИКА ГАЗОВОГО ВІДНОВЛЕННЯ

Відновниками у промислових процесах є твердий вуглець, водень, оксид вуглецю. Даже при відновленні твердим вуглецем процес в більшій мірі відбувається через газову фазу.

В загальному виді гетерогенний процес відновлення складається з наступних взаємопов'язаних стадій або ланок:

1 – зовнішня дифузія газу –відновнику з газового потоку до зовнішньої поверхні зразка, що відновлюється і відведення газових продуктів відновлення газовим потоком, що омиває зразок;

2 – внутрішня дифузія молекул відновного газу у середину зразка скрізь пори і шар продуктів відновлення до реакційної поверхні; дифузія газоподібних продуктів реакції зсередини зразка до його зовнішньої поверхні;

3 – адсорбція молекул газу - відновнику на поверхні пор, хімічна реакція відновлення, перебудова кристалічної решітки вищих оксидів у низькі або вюститу в залізо; десорбція молекул H_2O або CO_2 з реакційної поверхні і перехід їх у газову фазу.

1. Зовнішня дифузія або зовнішня масопередача у загальному випадку визначається конвективною дифузією, що включає молекулярну дифузію і безпосередній підвід газу-відновнику конвекцією внаслідок наявності швидкості потоку. Для її характеристики слугує критерій Нуссельа Nu , а також коефіцієнту β :

$$\beta = D/l$$

де D – коефіцієнт дифузії;

l - товщина газової плівки на поверхні зразка.

Коефіцієнт β зв'язує швидкість дифузії (кількість газу, що про дифундувало у одиницю часу dG/dt) с різницею концентрацій газу –відновника в потоці C і на зовнішній поверхні зразка C_x :

$$dG/dt = \beta (C - C_x)$$

2. Внутрішня дифузія може бути стадією, що лімітує при малих швидкостях газу. Внутрішня дифузія, або внутрішня масопередача газу у зразку здійснюється трьома паралельними шляхами:

а) звичайна дифузія, в порах великого розміру;

б) капілярна (або кнудсенівська) дифузія в малих порах, розмір яких менш довжини вільного пробігу молекул;

в) поверхнева дифузія адсорбованих молекул газу по поверхні пор(адсорбована дифузія).

3. Адсорбційно – каталітичний характер відновлення металів проявляється у тому, що молекули газу – відновнику, адсорбовані на міжфазній поверхні вихідних оксидів і продуктів відновлення, які є каталізаторами реакції. По типу і розміру взаємодії розрізняють фізичну адсорбцію і хімсорбцію. В процесах відновлення основну роль грає активована адсорбція (хімічна сорбція), коли молекули адсорбованого газу піддаються значній деформації аж до розриву на атоми. У такому разі швидкість реакції визначається не концентраціями газу –

відновника в газовій фазі, як це впливає з закону діючих мас, а кількістю адсорбованих газів (по рівнянню ізотерми Ленгмюра).

Свою роль в механізмі відновлення грає і дифузія іонів у кристалевій решітці: іонів металу у глибокому шару оксидів, що відновлюється і іонів кисню – до реакційної поверхні.

У складному гетерогенному процесі відновлення важко виділити і оцінити роль окремих ланок, зокрема стадії хімічної реакції. Однак для опису швидкості хімічної реакції відновлення часто використовують рівняння формальної кінетики гомогенних реакцій

Для реакції $A+2B = AB$, по закону діючих мас:

$$\omega = -dC_A/dt = kC_A C_B^2$$

де ω – швидкість хімічної реакції – швидкість зміни концентрації речовин, що беруть участь у цій реакції;

k – константа швидкості реакції, або питома швидкість реакції (швидкість перетворення при концентрації реагентів рівних одиниці).

Порядок реакції – сума показників ступеню при концентраціях реагентів в кінетичному рівнянні – у даному випадку дорівнює 3. Реакції можуть бути нульового, першого і другого порядків; за звичай по виду стехіометричного рівняння сумарної реакції неможливо визначити її порядок, так як він залежить від порядку окремих ступенів реакції. Загальним методом визначення порядку реакції є встановлення залежності концентрації від часу при незмінній температурі (в умовах коли процес знаходиться у кінетичній області).

Для реакції першого порядку

$$\omega = -dC/dt = kC \quad \text{або після інтегрування}$$

$$\ln C = \ln C_0 - k \tau$$

тобто має місце лінійна залежність логарифму концентрації від часу; розмірність константи 1/сек.

Для реакції другого порядку (при рівності концентрацій реагентів)

$$\omega = -dC/dt = k C^2 \quad \text{або після інтегрування}$$

$$1/C = k \tau + 1/C_0$$

тобто спостерігається пряmlinейна залежність між величиною $1/C$ і часом. Константа швидкості має розмірність $\text{см}^3/(\text{г сек})$.

З підвищенням температури при незмінних концентраціях реагентів швидкість реакції зростає внаслідок збільшення константи швидкості, яка визначається рівнянням Аррениуса

$$d \ln k / d \tau = E / RT^2$$

або

$$\ln k = (-E / RT) + \ln k_0$$

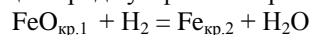
де E – енергія активації, надлишок енергії активних (реакційноздатних) молекул, які беруть участь у реакції;

k_0 – константа швидкості при нескінченній температурі (часто позначають через A).

Чим більше величина E , тим сильніше « k » залежить від температури. Для різних реакцій з близькими значеннями k_0 питомі швидкості при даній температурі тим більше, чим менш енергія активації.

Реакція відновлення іде на межі фазної межі (просторово зв'язана, тобто є топонімічною) і супроводжується перебудовою кристалічних решіток, відбувається кристалохімічне перетворення. Тому швидкість реакції зв'язана з моментом появи зародків нової фази і утворенням між фазовою поверхні і в подальшому пропорційна змінній величині цієї поверхні. У відповідності з цим кристалохімічне перетворення складається з трьох періодів: індукційного, автокаталітичного і періоду усередненого фронту.

Особливістю реакцій непрямого відновлення є те, що у них окрім газоподібного продукту активно бере участь другий газ. Взаємодія цього газу з вихідним кристалічною речовиною забезпечує здійснення елементарного хімічного акту, що породжує фазове перетворення з перебудовою решітки

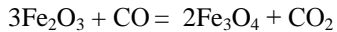
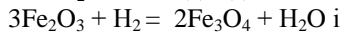


Розглянемо окремі ланки, що визначають розвиток процесу відновлення. У початковому, індукційному періоді процесу, коли другої кристалічної фази ще немає, віднімання кисню у вихідного оксиду утруднено відсутністю між фазовою поверхні, але все-таки протікає з більшою або меншою швидкістю в залежності від зовнішніх умов процесу і фізичних властивостей оксиду (розмір кристалів і число дефектних місць на їх поверхні). Втрата кисню закисом заліза означає утворення твердого розчину залізу в закису або пересічення закису залізом.

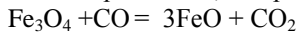
По мірі розвитку цього процесу пересічення зростає, утворюючи передумови для випадку з розчину зародків нової фази $\text{Fe}_{\text{кр}}$. Вирішальним фактором у цьому процесі є температура і пересічення розчину. При підвищенні температури і збільшенні пересічення імовірність утворення нової фази зростає. На протязі інкубаційного періоду досягається пересічення, що забезпечує зародження нової фази. Виникає міжфазна поверхня, різко полегшуючи здійснення хімічної реакції, і індукційний період змінюється автокаталітичним. Підвищення температури скорочує індукційний період. З іншого боку отриманню пересічених систем сприяє віддалення реакції від рівноваги.

Для реакцій відновлення оксидів заліза газами хімічне пересічення зростає зі збільшенням вмісту H_2 або CO_2 у газовій фазі, тобто рівновага визначається відношенням $\% \text{H}_2 / \% \text{H}_2\text{O}$ або $\% \text{CO} / \% \text{CO}_2$. Тому у випадку, що розглядається тривалість індукційного періоду можна зв'язати з температурою і мірою чистоти відновного газу.

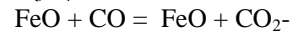
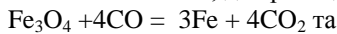
Різні реакції відновлення оксидів заліза при цьому знаходяться у різних умовах. Наприклад, застосування чистих газів H_2 або CO дає для необоротних реакцій



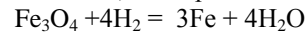
великі хімічні пересічення, для реакції



– значно менші, для реакції



ще менші, а для реакції



при низьких температурах – дуже малі.

Відновлення оксидів заліза за звичай супроводжується орієнтований кристалізацією продукту реакції. У відповідності до принципу Данкова, найбільш удосконалену орієнтацію показують фази Fe_3O_4 і FeO .

У першій стадії відновлення, коли відбувається перебудова ромбодричної решітки Fe_2O_3 -а у кубічну решітку Fe_3O_4 , утворення зародків нової фази повинно зустріти значні утруднення. Однак якщо температура не дуже низка, це утруднення порівняльно легко долається внаслідок необоротності реакції, що забезпечує можливість отримання великих хімічних пересічень.

При трьохступінчатій схемі відновлення оксиду заліза ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$) і утрудненні дифузії відновного газу в середину шматка руди виникає просторова диференціація ступенів відновлення. У той час як в середині рудного тіла ще збереглося ядро вихідного оксиду заліза, у середніх зонах існують проміжні оксиди, а на периферії росте шар металевого заліза. Розмежування ступенів відновлення веде до появи трьох між фазних кордонів (Fe_2O_3 / Fe_3O_4 , Fe_3O_4 / FeO , FeO / Fe), що рухаються один за одним до центру шматка. Прийнято називати такий тип процесу зональним. Зональному можна протиставити ступінчастий, тобто такий, у якому дотримується строго почасова послідовність у зміні окремих ступенів відновлення в усьому об'ємі рудного тіла. Реалізація ступінчастого процесу зустрічає значні утруднення.

Режими відновлення

Швидкість процесу відновлення визначається швидкостями окремих стадій; якщо швидкість однієї з послідовних стадій менша інших, то сумарна швидкість визначається саме цією швидкістю. Розрізняють процеси, що ідуть у дифузійному режимі (якщо найбільш повільною ланкою є зовнішня та внутрішня дифузія) і в кінетичному режимі (якщо найбільш повільною є кристалохімічне перетворення). В ряді випадків можна встановити, який режим є переважним.

Дослідженнями кінетики відновлення встановлено математичні залежності для різних режимів відновлення. В ряді випадків швидкість відновлення – зміна ступень відновлення у часі – задовільно описується рівняннями.

$$r_0 [1 - (1 - \varphi_k)^{1/3}] = k \tau$$

де ρ – щільність зразка, g/cm^3 ;

r_0 – радіус зразка, cm ;

φ_k – ступінь відновлення по кисню, (-);

k – константа швидкості реакції, $g/(cm^3 \cdot xв)$;

τ – час, $xв$.

Це рівняння виведено Мак Кеваном в припущенні о хімічному контролі процесу (кінетичний режим).

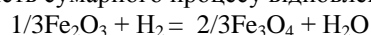
Для дифузійного режиму виведено наступну залежність.

$$r_0^2 [1 - (1 - \varphi_k)^{1/3}]^2 = K_D \tau$$

К.К. Шкодін при вивченні відносності різних агломератів пояснив вплив різних умов відновлення, зв'язав отримані результати з розміром пор. Ланкою, що лімітує процес відновлення агломератів, пористих руд і окатишів є дифузія газів у об'ємі пор і шару відновлених продуктів. На початку процесу роблять крупні пори, де швидкість дифузії велика, з утворенням шару продукту на їх поверхні, в процес включаються більш малі пори. Оскільки у зразку є і крупні та малі пори то на швидкість відновлення у малих порах визначаючий вплив оказує дифузія у їх об'ємі, а у крупних порах – дифузія скрізь шар продуктів. Відновлюваність агломератів лінійно залежить від сумарної поверхні пор, що доступні дії газу, тобто пор, в яких газ не встигає досягнути рівноваги.

В залежності від зовнішніх умов, визначаючих співвідношення швидкостей процесу на поверхні пор і дифузії в їх об'ємі, мінімальний радіус пор, що доступні дії газу, змінюється. В останні роки найбільше визнання отримує теорія змішаного дифузійного контролю.

Швидкість сумарного процесу відновлення



Визначається виразом

$$R^* = - (1/V_V)(dn/dt),$$

$$R^* = \frac{3-(1-\varepsilon)(C-C^*)/\Phi r_0}{(1/\beta) + r_0(r_0 - r_i)/(r_i D_S) + r_0^2/(r_i^2 k (1+K)/K)}$$

где: V_v – об'єм шару, см^3 ;

n – число молей водню;

τ – час, сек;

ε – доля пустот у шару;

C – концентрація H_2 в потоку газу, моль/ см^3 ;

C^* – рівноважна для даної T концентрація H_2 ;

Φ – фактор форми;

r_0 – радіус зразка, см;

r_i – радіус невідомої серцевини зразка (величина перемінна), см;

β – коефіцієнт масопередачі, см /сек;

D_S – ефективний коефіцієнт дифузії H_2 скрізь відновлений шар заліза, $\text{см}^2/\text{сек}$;

k – константа швидкості реакції, см /сек;

K – константа рівноваги реакції.

Три члени в знаменнику представляють собою як би опір течії процесу зовнішньої дифузії (перший член), внутрішньої дифузії (другий член) та хімічної реакції (третій член),

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$$

де λ – загальний опір, сек/см.

Опір зовнішній дифузії λ_1 залишається постійним у ході відновлення, тоді як λ_2 і λ_3 змінюються, відповідно коливаються відносні частки кожного з часткових опірів (η)

$$\eta_i = \lambda_i/\lambda$$

Визначив (в залежності від властивостей окатишу, умов течії процесу та досягнутої ступені відновлення) частку окремих опірів у загальному сумарному опорі можна визначити контролюючий фактор, що лімітує. Для обчислення величини опору необхідно визначити значення B , D_S , k і K .

Коефіцієнт масопередачі визначається з виразу для критерію Шервуда

$$Sh = 2 + 0,55Re^{1/2} Sc^{1/3}$$

де $Sh = \beta D_p/D$ – критерій Шервуда;

$Re = D_p \omega \rho / \mu$ – критерій Рейнольдса;

$Sc = \mu / \rho D$ – критерій Шмідта;

D_p – діаметр окатиша, см;

D – коефіцієнт дифузії H_2 у суміші $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{см}^2/\text{сек}$;

ω – швидкість газу, см/сек;

ρ – щільність газової суміші $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$, г/ см^3 ;

μ – в'язкість газової суміші $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$, г/(см сек).

З цього рівняння визначається коефіцієнт масопередачі

$$B = D/D_p (2 + 0,55 D_p^{1/2} \omega^{1/2} \rho^{1/6} \mu^{-1/6} D^{-1/6})$$

Для коефіцієнту дифузії приймається

$$D = 3,71 \cdot 10^{-5} T^{1,78}$$

Ефективний коефіцієнт дифузії (внутрішньої) залежить від пористості та лабіринтного фактору:

$$D_S = D \varepsilon_v \xi$$

де ξ – лабіринтний фактор;

ε_v – пористість відновленого шару ($\varepsilon_v = 0,53 + 0,47 \varepsilon_p$);

ε_p – пористість не відновленого окатишу.

По експериментальним даним, величина лабіринтного фактору, приймається лінійно залежною від пористості:

$$\xi = 0,238 \varepsilon_p + 0,04.$$

Константу швидкості реакції визначали по опитним даним Мак Кевана

Для $T < 848 \text{ K}$

$$k = 1,713 \cdot 10^2 T e^{-14900/RT} \text{ см/хв,}$$

для $T > 848 \text{ K}$

$$k = 1,375 \cdot 10^2 T e^{-15300/RT} \text{ см/хв,}$$

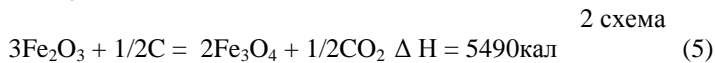
а константу рівноваги реакції відновлення – по термодинамічним даним.

Лекція № 4 - 2 години

Термодинамічні та кінетичні закономірності прямого відновлення оксидів заліза

Реакції відновлення оксидів заліза твердим вуглецем можуть давати в якості газоподібного продукту як оксид вуглецю та і двооксид вуглецю.

У відповідності з цим можна відобразити пряме відновлення двома системами рівнянь:



Відносний розвиток реакцій першого та другого типу визначається температурою, тобто склад рівноважної газової фази повинен бути зв'язаний з реакцією $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$.

По мірі підвищення температури реакція розпаду встановлює усе більш і більш високі концентрації CO у газовій фазі при рівновазі тобто поступово вимикаються друга схема. При температурах вище 900-1000 роль реакцій 2 групи стає нескінченно малою.

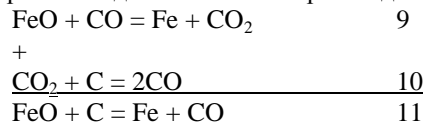
У промислових агрегатах відновлення твердим вуглецем отримує інтенсивний розвиток в зонах високих температур; тому реакції прямого відновлення з утворенням CO мають велике практичне значення.

Усі реакції прямого відновлення дають моноваріантні рівноваги, що відповідають існуванню чотирифазної системи (трьох конденсованих і однієї газової) при трьох компонентах.

Отож, рівноваги характеризуються умовою (система розглядається в умовах постійності складу конденсованих фаз).

$$P, \frac{CO}{CO_2} = \varphi(T) \quad \text{або} \quad T, \frac{CO}{CO_2} = \varphi(P)$$

Кожна реакція прямого відновлення може розглядатися як сумарна



Тому рівновага реакції 3 зображується на рис. Точкою «в», у який пересікаються криві 4 та 5. Ізобарою % задано тиск 1атм і цим однозначно визначена $T=700^\circ\text{C}$ і склад рівноважної газової суміші (60%CO и 40 % CO₂). Значний вміст CO₂ показує, що в рівновазі беруть участь дві реакції 10 і 11. Точка «а» відображає рівновагу реакції 2 та 6 для P=1атм. Збільшення тиску зрушує ізобару 5 правіше, змінюючи при цьому відповідно температури і склад рівноважної газової суміші.

Лекція № 5 – 2 години

Металотермічне відновлення

Реакції вуглецевотермічного відновлення, що є ендотермічними, протікають за звичай з великим поглинанням і потребують для свого здійснення підвода тепла в реакційну систему. Окрім того вуглець розчиняється у метали. Для металотермічного процесу характерна екзотермічність та чистота металу.

Усі реакції засновуються на спорідненості металу до кисню. В якості відновників використовують два метали: алюміній та кремній. У відповідності до цього можна розділити процеси на алюмініотермічні та силікотермічні. Отримання без вуглецевих металів складає основну особливість і головне значення металотермії.

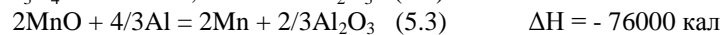
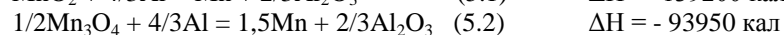
Алюмініотермічний процес був відкритий російським вченим у 1859р., і отримав широке розповсюдження. Відновником у цьому процесі є подрібнений алюміній, це так звана алюмінієва крупка.

Переваги алюмініотермії:

- 1- Висока відновлювальна здібність, що дозволяє отримувати цим способом сплави більшості технічно важливих металів.
- 2- Можливість отримання низького вмісту шкідливих домішок, особливо вуглецю.
- 3- Нескладне виробництво, зберігання і використання алюмінієвого порошку у порівнянні з магнієм та кальцієм.
- 4- Малі витрати по апаратурному оформленню.

Шихту (термітну суміш) готують шляхом змішення вихідного оксиду, алюмінієвої крупки та додавань, що є флюсами (вапна). Плавка ведеться у шахті, що футерована магнезитом, куди подають частину заготовленої шихти. На поверхню шихти засипають запальну суміш, яку запалюють. По ходу плавки поступово загрузають залишок шихти. Для успішного ходу алюмініотермічного процесу без зовнішнього підігріву необхідно, щоб реакція взаємодії оксиду відновлюваного металу з алюмінієм виділяла достатню кількість тепла. За правилом Жемчужного прихід тепла в алюмініотермічному процесі повинен складати не менш 550 кал на 1г шихти (для важковідновних оксидів ця норма повинна бути вище). Якщо теплопродуктивність нижче цієї норми, то процес не отримує розвитку. Для його здійснення необхідно підводити тепло з зовні, наприклад, шляхом проведення процесу в електричній печі.

Надмірно велика теплопродуктивність шихти неприйнятна, так як породжує вибуховий характер процесу. Вельми показовим у цьому відношенні є реакції відновлення марганцю.



Припустивши незалежність теплових ефектів від температури, поррахуємо теплопродуктивність шихти за рівнянням $q = -(\Delta H/\Sigma M)$.

Для 5.1 реакції теплопродуктивність = 1132кал/г; для 5.2 – 625кал/г; для 5.3 – 426кал/г.

З цих результатів бачимо, що оптимальний хід алюмініотермічного відновлення забезпечується реакцією 5.2. Тому марганцеву руду, що містить частини усього у MnO_2 , для алюмініотермічного процесу піддають випалу, в результаті якого MnO_2 перетворюється в Mn_3O_4 .

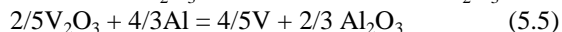
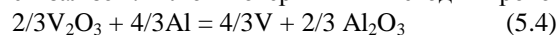
Цікаво зіставити практичну нереалізуємість реакції 5.3 без зовнішнього обігріву системи з термодинамічною можливістю здійснити її.

$$\Delta G_3 = -66730 + 5,05T$$

Що дає при 2000 К $\Delta G_3 = -56630$ кал.

Незважаючи на таке значне зменшення ізобарного термодинамічного потенціалу, реакція 5.3 не забезпечує самодовільного ходу процесу. Дуже великі теплові втрати заважають підйому температури до необхідного рівня.

Виходом з цього утруднення може бути введення у шихту поряд з основним оксидом допоміжного легковідновного оксиду, наприклад Fe_2O_3 . Таким шляхом вдається здійснити процес. Однак при цьому основний метал розводиться залізом. Алюмініотермічний метод широко використовується для виробництва ферованадію.

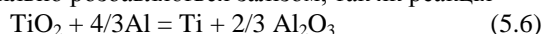


$$\Delta G_4 = -61520 + 6,0T$$

$$\Delta G_5 = -119900 + 14,54T$$

При 2000 К $\Delta G_{3,4} = -49520$ кал, $\Delta G_{5,5} = -90820$ кал.

Алюмініотермія є в дійсний момент головним способом виробництва феротитану. У сплаві, що виходить титан сильно розбавляється залізом, так як реакція



має несприятливу термодинамічну характеристику

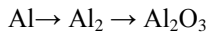
$$\Delta G_6 = -40030 + 2,9T = -34230 \text{ кал}$$

$$q = 43200/115,9 = 373 \text{ кал/г}$$

Таким чином, ізольована реакція 5.6. не дає бази для алюмініотермічного виробництва металевого титану.

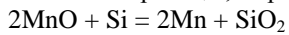
Суміш TiO_2 і Fe_3O_4 добре реагує з алюмінієм, при вмісту магнітного оксиду більше 50%. У відповідності з цим використовують великі додавання Fe_3O_4 або інших оксидів заліза і отримують сплав з порівняльно невисокою концентрацією титану (20-25%). Суміш виявляється природною, якщо вихідною сировиною служить ільменітовий концентрат уральських титаномангнетитів, що містять TiO_2 та Fe_3O_4 . Алюмінотермічне виробництво феротитану може бути здійснене як пічним, так і позапічним способом.

В дослідженні алюмінотермічних процесів повинна враховуватись ступінчастість віднімання кисню у відновлюваних оксидів. Ступінчасто протікає, певно, при високих температурах і окислення алюмінію.

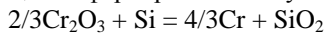


У сучасному виробництві феросплавів важливу роль грає силікотермічний процес. Силікотермія володіє меншими можливостями. Однак шляхом використання ряду мір можливо відновлення кремнієм багато металів аж до магнію та кальцію. Такою мірою є: зовнішній підігрів, додавання легко відновних оксидів до важковідновних, підтримання у системі більш або менш глибокого вакууму, полегшення процесу і додаваннями, що флюсують.

Силікотермічним способом отримують Mn (98%). Марганець відновлюється у електропечі зі шлаку, що багатий закисом марганцю, за реакцією

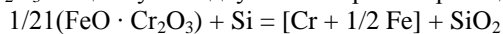


Безвуглецевий ферохром може бути отримано на підставі реакції



ΔG якої дорівнює -24280 кал

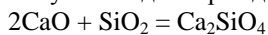
Декілька легше іде одночасне відновлення хрому та заліза з хром шпінелідних руд, зокрема з мінералу $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. У цьому випадку силікотермічна реакція зображається рівнянням.



Зміна ΔG у цьому випадку складає -27530 кал. Отож ця реакція більш термодинамічно вигідна. У обох випадках процес потребує зовнішнього підігріву.

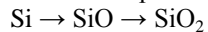
Цікаво відмітити вплив вапна на силікотермічне відновлення металів, що наближуються до кремнію спорідненістю до кисню. Наприклад ванадію.

Ввід у шихту вапна дає термодинамічні переваги для здійснення цього процесу, внаслідок реакції



ΔG цієї реакції складає -76930 кал. Тобто термітна суміш V_2O_5 , Si, CaO володіє більшими реакційними здібностями.

При підборі необхідних умов (T, вакууму, склад шихти) вдається здійснити силікотермічним способом відновлення магнію та кальцію. Окислення кремнію у силікотермії протікає ступінчасто за схемою.



Оксид кремнію (SiO), що присутній у газовій фазі в значних концентраціях внаслідок високої пружності пари, вносить ряд особливостей у хід процесу.

Лекція № 6 – 2 години
Термодинамічні та кінетичні закономірності відновлення заліза в умовах шару

6.1 Особливості відновлення в умовах шару

Ряд дослідників дають наступне формулювання шару – граничний випадок множини зерен. Хоча шар зернистих матеріалів можна уявити як сукупність окремих зерен, але на відновлення зерен у шарі суттєвий вплив оказують також і відновлення сусідніх зерен, так як склад газу – відновнику змінюється по висоті шару і зерна. Газ фільтрується через шар часток (за звичай примусово), а в середині часток рух газу відбувається шляхом дифузії у порах.

На швидкість відновлення руди у шару, окрім хімічних реакцій і дифузії газів в середині шматка, суттєво впливають зовнішні чинники:

а) структура шару, то б то, порозність та розміри просветов, крупність та однорідність матеріалу, що складає шар;

б) Протитічний рух руди та газів у печі, що пов'язане з безперервним змінням умови (температури та складу газів) відновлення окремого шматка руди.

Рыжонков Д.И. и др. відмічають, що в залежності від витрати газу відновника, а точніше від співвідношення кількості газу, що пішов на реакцію і кількості і газу, що вдувається у шар є три типу процесі у шару.. Схема цих режимів надана на рис. 6.1. При низьких витратах процес відновлення у шарі визначається доставкою газу – відновнику у шар. Реакція протікає у площині підводу газу – відновника (див. рис.6.1а). При дуже великих витратах швидкість відновлення визначається швидкістю хімічної реакції або дифузії газу через шар продукту, що відновився. Реакція іде у усьому шару одночасно (рис.6.1б). Третій випадок, проміжний потіко лімітуючий. Реакція іде у декотрому об'ємі шару – зоні реагування (рис.6.1в)

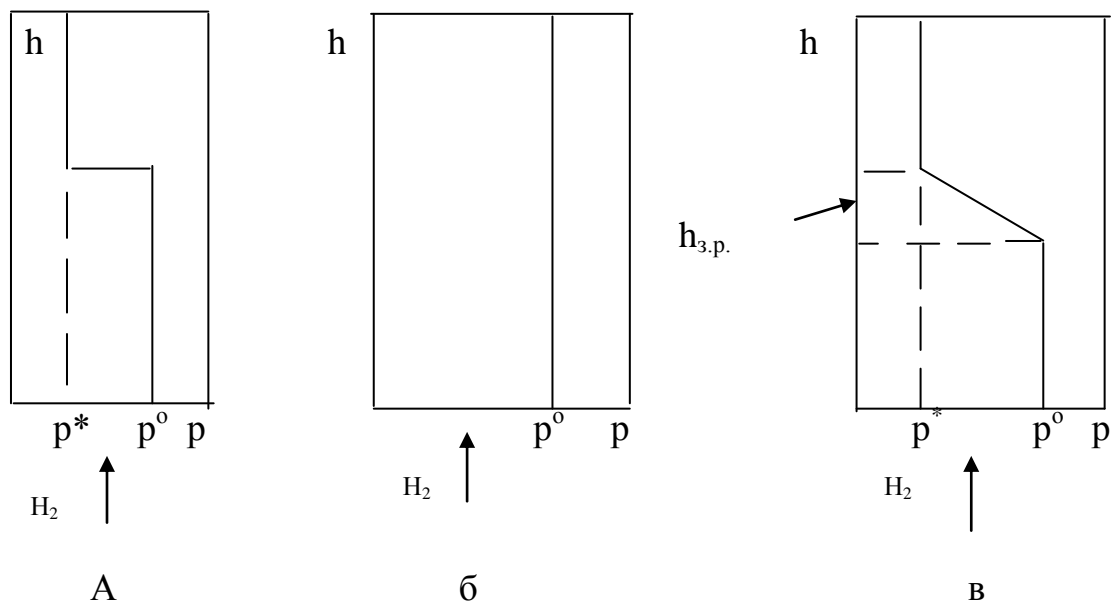


Рис. 6.1 – Режими відновлення в умовах шару

$h_{з.р.}$ - висота зони реагування; p^0 , p^* - початковий і рівноважний парціальний тиск газу – відновнику. Стрілками вказано напрям руху газу.

Проводилося дослідження шару шариків з вюститу сумішшю водню з оксидом вуглецю. Відмічалось, що в умовах потоколімітуючої області процес відновлення іде не в усьому шарі одночасно, а в зоні реагування. Розмір якої залежить від співвідношення швидкостей газового потоку і хімічної реакції, величини реакційної поверхні і т.і. При наявності однорідного матеріалу та висоті шару, що перевищує висоту зони реагування, швидкість її переміщення буде однаковою по усій висоті шару. Процес відновлення усього шару визначається рухом так званої хвилі відновлення у часі та по висоті шару.

6. 2 Геометрія спокійного шару

Стационарний шар зернистих матеріалів у промисловому агрегаті представляє собою систему з вельмі складними та багатобразними геометричними характеристиками. Головна складність заключається у тому, що у шарі кускових матеріалів канали для проходження газів мають невизначену форму та розміри, які при руху

шматків безперервно змінюються. Основними характеристиками шару є порозність та питома поверхня зернистого шару. Частка незайнятого зернистими елементами об'єму шару називається порозністю(ϵ) і визначається як

$$\epsilon = 1 - \rho_n / \rho_T \quad (6.1)$$

де: ρ_n - насипна щільність шару; ρ_T - щільність зерен твердої фази.

Відношення зовнішньої поверхні зерна до його об'єму називають питомою поверхнею зерен (a_0). Питома поверхня шару у цілому визначається як:

$$a = a_0(1-\epsilon) \quad (6.2)$$

При розгляданні шару окатишів визначеної фракції можна припустити, що форма елементів, що його складають близька до сфери. У такому разі геометричні характеристики шару близькі до відповідних характеристик шару, що складається з шарів однакового діаметру. Сферичні частки можуть бути укладені різним способом. Розрізняють найменш щільну кубічну і найбільш щільну – гексагональну упаковки. При кубічному укладанні $\epsilon=47,64\%$, а при гексагональній $25,95\%$. У першому випадку радіус найбільш вузьких проходів, з'єднуючих сусідні пори між собою дорівнює $0,41R$, в найбільш широкій частині $0,73R$. При гексагональному укладанні пори мають двояку форму: тетраедричну та ромбоедричну. Радіус найбільш вузьких проходів складає $0,155R$, а найбільш широких - $0,288R$ – для тетраедричної пори і $0,414R$ для ромбоедричної. На частку ромбоедричних пор приходить $7,37\%$ об'єму, а на ромбоедричної пори $18,5\%$. Укладання шарів з наступною вібрацією або зі струшуванням дає декілька більше щільне укладання - $\epsilon=0,33-0,36$. У відносно вузьких трубках, середня порозність шару декілька підвищується, внаслідок більш пухкого укладання біля стінки. Вплив стінок, при визначенні порозності шару, виявляється при відношенні діаметра реактора до діаметра зерна <10 і <20 по різних посланням. Частковим випадком спокійного шару є нерухомий шар.

Нерухомий шар це щільний шар твердих часток у якому кожна окрема частка стикається з іншою при постійній, по сутності насипній, щільності твердої фази. Для нерухомого шару характерна відсутність відносного руху між твердими частками.

6.3 Аналіз структури шару при відновленні

У дійсному розділу будуть розглянуті умови, що впливають на формування структури шару і поведінку її в умовах газового відновлення оксидів заліза.

У розділу 6.1 відмічається, що при відновленні нерухомого шару, в залежності від кількості газу, що вдувається у шар можливі два режими.

Слід відмітити, що велика a і мала витрата мають фізичну межу для шару у спокійному стані. Велика витрата не повинна флюїдувати шар, тобто переводити його в режиму псевдо зрідження, а низька витрата лімітується міркуваннями масопереносу газу у між зернових порожнинах шару і у межі дорівнює нулю. У відповідності з розрахунками Ростовцева С.Т. положення процесу у тій чи іншій області визначається критерієм:

$$U = \frac{K * H}{w_0} \quad (6.3)$$

де: K - константа швидкості реакції
 w - кількість газу у одиницю часу на одиницю площі
 H - висота шару

При значеннях $U < 1$ процес знаходиться у кінетичній області, а при $U > 10$ в потоколімітуючій.

Змінюючи температуру, швидкість газового потоку, реакційну активність руди, висоту шару можна «переводить» процес з потоколімітуючого режиму у «кінетичний» і навпаки. При зростанні температури і висоти шару процес переходить з кінетичного режиму у потоколімітуючий. Реальні процеси знаходяться між двома цими випадками. Відновлення іде не в усьому шарі одночасно, а в деякій частині – зоні реагування, розмір якої залежить від співвідношення швидкостей газового потоку і хімічної реакції (або дифузії через шар продукту), величини реакційної поверхні. Поява реакційної зони обумовлена тим, що по мірі розвитку взаємодії газу – відновника з оксидами заліза між ними відбувається обмін киснем, що призводить до рівності кисневого потенціалу у газу і оксиду при достатній висоті стовпа шихти, що у свою чергу призводить до припинення відновлення оксидів газом такого складу. При відновленні Fe_2O_3 , основного компонента вихідного окисленого залізородного матеріалу, яке протікає ступінчасто, з утворенням проміжних оксидів, кожному з яких відповідає своє рівноважне значення газової фази, у шару повинні з'являтися зони постійного складу, тобто відсутність хімічної реакції. По розрахункам нерухомий стовп шихти в залежності від T , при використанні в якості відновнику CO , може складатися з:

Fe, Fe_3O_4 и Fe_2O_3	для $T < 620^{\circ}C$
$Fe, FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3$	для $620^{\circ}C < T < 860^{\circ}C$
Fe, FeO, Fe_2O_3	для $T > 860^{\circ}C$

1–При відновленні стовпа гематиту CO у проміжку $620^{\circ}C < T < 860^{\circ}C$ мають місце три простих реакції: а) $W - Fe$, б) $M - W$ и в) $G - M$ швидкості яких збільшуються від «а» до «в». В кожній зоні реакція містить тільки дві фази, а самі зони розділені практично інертними ділянками шару, що складається з однієї фази – продукту відновлення, активної зони реагування, що слідує за нею.

2–У температурних межах $T < 620^{\circ}\text{C}$ або $T > 860^{\circ}\text{C}$ фази вюститу або магнетиту стають «нестійкими». Але вони не зникають, як у випадку міттевих швидкостей реакції, а приводить лише до накладання ступенів відновлення і появи трьохфазних зон. Верхній перетин зони реакції (б) ніколи не дожене верхній перетин зони реакції(в), так як газ між цими перетинами має склад, проміжний між рівноважними для магнетиту та гематиту, тобто не відновний для магнетиту. Характерно, що швидкість відновлення у кожному послідовному підшарі зростає після сповільнення реакції у попередньому. При відновленні гематиту кінетична картина в цілому сильно ускладнюється існуванням 3-х ступенів відновлення гематиту.

При постійному режимі швидкість відновлення, для шарів, що відрізняються тільки висотою, повинна бути однаковою при одній і тій же швидкості підводу газу. При зміні витрати відновнику змінюється тільки протяжність зони реагування.

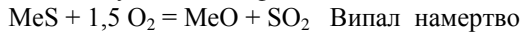
Таким образом, основними факторами, що визначають формування структури нерухомого шару, є фактори стехіометричні і термодинамічні: вихідний склад газової фази, температура (визначає кінцевий рівноважний склад газу) і фактори кінетичні, що визначають протяжність зон у часі і просторі і швидкість їх переміщення по шару. Крім того, на структуру також впливає природа твердих фаз, парціальний тиск компонентів газової фази, загальний тиск газу і його питома витрата, час і температура.

Модуль 2
Відновлювально-теплова обробка металургійних матеріалів
Лекція № 7 -2 години
Фізико-хімічні основи випалу сульфідних руд
7.1 Окислювальний випал сульфідних руд

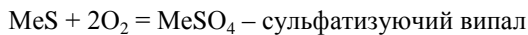
Цілий ряд кольорових металів отримують з сульфідних бідних руд, котрі підлягають подрібненню та збагаченню. Після цих операцій збагачений концентрат містить переважно сульфід металу, що здобувається, а також сульфідні супутні металів і домішки нерудних складових.

За звичай першою операцією є випал руд и концентратів, при який відбувається часткове або повно видалення сірки. Іноді температурні умови при окислювальному випалу підтримуються такими, що отриманий продукт містить сульфати, тобто відбувається так званий сульфатизуючий випал.

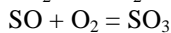
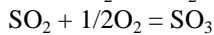
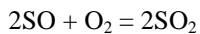
Термодинамічні умови протікання реакцій, що мають місце при окислювальному випалу сульфідних руд, можуть бути встановлені при розгляді системи Me-S-O, у який відбувається взаємодія двох або більше твердих фаз рідного складу та газової фази, що складається з SO₃, SO₂ и O₂. В основі цього процесу лежать наступні реакції



и



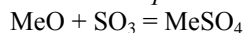
При окислювальному випалу сульфідів має місце складного характеру взаємодія твердої фази (сульфідів) з киснем з утворенням твердих продуктів різного складу та газоподібних оксидів сірки. Газ містить SO, SO₂, SO₃, O₂ і пара S. Між ними можливі наступні реакції:



Велике значення у процесі випалу має реакція утворення SO₂, SO₃.

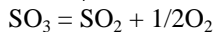
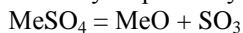
Співвідношення між P_{SO2}, P_{SO3} и P_{O2} визначають умови випалу. У зв'язку з тим, що реакція утворення SO₃ протікає з виділенням тепла, міцність SO₃ знижується з ростом температури, а також його міцність знижується із зниженням тиску.

7.2. Термодинамічні мови утворення і термічної дисоціації сульфатів

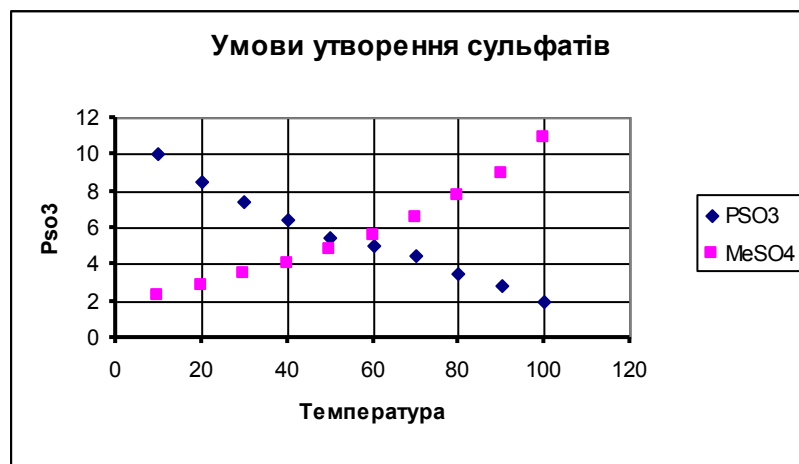


Із залежності ΔG від температури для різних сульфатів слідує, що найменш міцні сульфати Al, Cu, Ni а найбільш міцні сульфати лужних і лужноземельних металів K,Na.

Умови утворення сульфатів можна визначити з розгляду двох реакцій

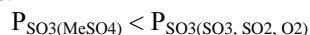


Температурна залежність P_{SO3} для дисоціації сульфату, наведена на рис. 1 (кр.1).



Таким чином якщо виходити тільки з дисоціації сульфату, умовою його утворення є P_{SO3} > P_{SO3(MeSO4)}. Однак внаслідок малої міцності SO₃, необхідно враховувати його дисоціацію. Вона іде з поглинанням тепла, тому з підвищенням температури відбувається зменшення P_{SO3}. Таким чином, реакція дисоціації SO₃ накладає обмеження. Так областю стійкості сульфату буде область, що розташована лівіше від точки перетину кривих P_{SO3(MeSO4)} і P_{SO3(SO3, SO2, O2)}

Отож умовою утворення сульфату буде::



Використання карбонатів в металургійному переділу

Сучасні металургійні процеси практично неможливі без використання вапна в якості десульфуратора, дефосфоратора, компонента який забезпечує оптимальні фізико – хімічні та технологічні якості шлаку, додавань у шихту для виробництва офлюсованої залізорудної сировини, для позапічної обробки сталі. Використовується вапно у різних металургійних процесах. При виробництві однієї тони сталі використовують вапна: для конвертерної -80-100кг, для мартенівської -15-50кг, для електросталі – 40-60кг.

У той же час представляють цікавість намагання заміни вапна на вапняк. Заміна вапна на вапняк дозволить уникнути витрат на випал вапняку та знизити вартість сталі.

8.1 *Склад вапняків та вапна*

Для чорної металургії становить інтерес вапняки, які різняться за вмістом магнезиту – це висококальцієві вапняки (до 5%магнезиту), магнезіальні вапняки (5-20%) і доломіти (35-45%). Основними некарбонатними домішками у вапняках є кремнезем і глинозем. На їх долю приходиться до 95% вмісту цих домішок.

Вапняки – це осадові горні породи органічного походження, основу яких складають карбонатні з'єднання кальцію та магнію. Термін «вапняки» вбирає у себе множину природних різновидів, що відрізняються вмістом домішок, структурою та властивостями. У вапняках карбонат кальцію представлено кальцитом, який утворює щільне гексагональне укладання. Елементарна комірка кальциту має форму ромбоєдру і містить дві молекули CaCO_3 . Все вапняки мають більш або менш виразну кристалічну будову. Розмір, вид і характер кристалів, а також особливості властивостей і складу міжкристалічної межі значно різняться. Індивідуальність будови вапняків призводить до багатобразія їх властивостей, які змінюються у широкому діапазоні значень. Пористість вапняків може змінюватися від 0,3 до 12%, об'ємна вага – от 2,0 до 2,9т/м³. Питома вага чистого кальциту складає 2,71 т/м³. Природні вапняки мають значення питомої ваги у межах від 2,65 до 2,75т/м³. Чистий кальцит має твердість 3 по шкалі Мосса. Промислові вапняки значно різняться за твердістю (від 2 до 4 по Моосу). Міцність вапняків при стисканні змінюється у межах від 100 до 2000кг/см², опір зсуву від 40 до 200кг/см², міцність на розрив від 25 до 65кг/см². Дані, що приводяться у літературі, по теплоємності та теплопровідності вельми суперечні, що відображує, імовірно, індивідуальні особливості досліджених зразків. Теплота утворення кальциту, при кімнатній температурі дорівнює 178кДж/моль.

Придатність вапняку до перероду, визначається властивостями вапна, що отримуємо. Основу вапна складає оксид кальцію, що кристалізується у кубічній системі (ребро куба $4,797 \cdot 10^{-10}$ м). Пористість вапна, що отримують у промислових умовах, може змінюватися від 15 до 60%, що призводить до змінення об'ємної ваги в межах від 1,6 до 2,8т/м³. Істина питома вага чистого оксиду кальцію з нульовою пористістю складає 3,34т/м³. Насипна вага вапна змінюється в межах від 0,8 до 1,2т/м³.

Вапно вельми нестабільна речовина, навіть при кімнатних температурах. Вона здатна поглинати велику кількість вологи (до 24,3% власної ваги), у тому числі і з повітря. Вапно реагує з неорганічними кислотами, нейтралізуючи їх. Сухе вапно не реагує з CO_2 при кімнатній температурі. Починаючи при 290°C, рекарбонізація помітно розвивається лише при T вище 400°C, виявляючи високу швидкість при T не нижче 600°C. Глибокому розвитку процесу поглинання CO_2 вапном мішає щільний шар карбонату, що утворюється який перешкоджає дифузійному транспорту CO_2 вглубь зразка.

Закономірності процесів утворення та дисоціації оксидів, сульфатів, сульфідів, карбонатів і других з'єднань у практиці металургійного виробництва мають подібний характер, тому їх прийнято розглядати на прикладі узагальненого виразу для хімічних реакцій



де АВ – оксид, сульфід, карбонат, сульфат и т. і.

Речовина А може представляти собою метал (дисоціація оксидів, сульфідів), оксид або сульфід металу (дисоціація оксидів, сульфідів, карбонатів) які знаходяться у конденсованому або газоподібному стані. Речовина В частіше за все газ (кисень, CO_2 , сірка і т. і.) хоча у випадку твердо фазного перетворення це може бути і оксид інші складі з'єднання. У більшості випадків для процесів, що представлені рівнянням (8.1) характерна оборотність, а також ендотермічний характер при його протікання зліва на право. Якщо один з компонентів системи знаходиться у конденсованому стані, то процеси відносяться до гетерогенним і, у більшості випадків, здійснюються на поверхні розділу фаз.

За звичай метою термодинамічного аналізу є, по крайній мірі, рішення двох задач: по-перше, визначення рівноважного складу фаз і, по-друге визначення напрямку протікання реакції у випадку, коли вихідні параметри системи не є рівноважними. Рівноважний стан системи, що розглядається, за звичай визначається п'ятьма перемінними р, Т, S_{AB} , S_A , S_B кількість яких може зменшуватись (наприклад при ізотермічному процесі), або збільшуватись (наприклад при додатковій дисоціації продуктів реакції). Число компонентів, що реалізують систему за звичай дорівнює 2, тому число ступенів вільності залежить від числа фаз, яке складає 1(дисоціація у газовій фазі), або 2 для більшості гетерогенних перетворень, або 3 при твердо фазному перетворенні.

$$C = K + 2 - \Phi = 4 - (1-3) = 3-1$$

де С, К, Φ число ступенів вільності, компонентів, фаз.

Для гетерогенної системи константа рівноваги повинна враховувати не тільки наявність конденсованих фаз, але і можливість утворення розчинів. Урахування цих змін відбувається в припущенні, що при рівноважному існуванні декількох фаз хімічні потенціали даного компонента у різних фазах рівні, тому константи рівноваги (у випадку конденсованих речовин А і В), можуть бути зображені виразом

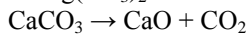
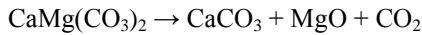
$$K = \frac{a_A \cdot p_\epsilon}{a_{AB}} \quad (8.2)$$

Рівноважний тиск газу (В) зветься пружністю дисоціації і є мірою хімічної міцності з'єднання. При малих величинах вона губить сенс тиску, тому більш загальною характеристикою міри міцності є змінення енергії Гіббса, стандартна величина якої є мірою хімічної спорідненості речовини А до речовини В (наприклад мірою спорідненості метала до кисню).



Стадією, що лімітує є утворення зародків CaO.

Що ж таке дисоціація? Це розпад молекули хімічного з'єднання при нагріву на більш прості молекули або атоми.



Цей процес оборотний тобто при зниженні Т продукти дисоціації взаємодіють і утворюють вихідне з'єднання.

Для чого вивчають процеси дисоціації? Розкладання хімічних з'єднань при збільшенні Т засвідчує на те, що кінетична енергія теплових коливань атомів або груп атомів у з'єднанні перебільшила енергію хімічного зв'язку між ними. Тому вивчення реакцій дисоціації дозволяє встановити критерій міцності хімічних з'єднань, з'ясувати умови їх розкладання та утворення, порівняти міцність різних з'єднань і, на підставі цього, оцінити їх поведінку у металургійних процесах. Визначення таких характеристик провадиться шляхом термодинамічного дослідження реакції дисоціації оксидів.

Карбонати утворюються за екзотермічними реакціями



Якщо нема розчинів між твердими речовинами, тобто коли оксид і карбонат чисті фази, загальна кількість фаз включаючи газоподібну дорівнює 3. Система двокомпонентна – 3 речовини і 1 рівняння реакції. Число ступенів вільності

$$S = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 3 = 1$$

Система моноваріантна.

Р – рівноважний парціальний тиск залежить тільки від Т

$$P_{\text{CO}_2} = \phi(T)$$

$$K = \frac{a_{\text{MeCO}_3}}{a_{\text{MeO}} \cdot P_{\text{CO}_2}} \quad a \text{ тв. р} \approx 1$$

$$K = \frac{1}{P_{\text{CO}_2}}$$

Рівноважний парціальний тиск CO₂ у реакції утворення або дисоціації карбонату зветься пружністю дисоціації карбонату.

Пружність дисоціації як і зменшення ізобарного потенціалу служить мірою порівняльної міцності карбонатів. Чим більше (-ΔZ) і менш P_{CO₂}, тим більше спорідненість і міцніше карбонат.

При підвищенні Т константа рівноваги зменшується з рівняння (-ΔZ) = RTlnK; а пружність дисоціації за рівнянням P_{CO₂} = 1/K росте, тобто міцність падає. P_{CO₂ф} – фактичний тиск CO₂. Можливий напрям процесу визначається при заданій Т відношенням P_{CO₂} і P_{CO₂ф}. Перше відображує властивості карбонату і залежить тільки від Т. Друге - характеризує склад середовища (зовнішні умови) і не зв'язано з Т.

У природі зустрічаються CaCO₃, CaMg(CO₃)₂, MgCO₃. Але найбільше значення має CaCO₃ який зустрічається у виді крейди, вапняку. У доменній печі випал вапняку, який є флюсом, робиться безпосередньо у робочому просторі і це потребує великих витрат тепла, що визиває збільшення витрати палива і зменшує продуктивність печі. Тому розкладання вапняку перенесли на агломашини.

8.2 Використання вапняку у металургійному переділлі

Вапняк та продукт його дисоціації, вапно, широко використовується у металургійному виробництві. У доменній печі вапняк, а точніше продукт його розкладання вапно використовують для утворення рідко текучого шлаку. CaO та SiO₂ яке присутнє у руді утворюють легкоплавки евтектики.

У сталеплавильних процесах вапно використовують в якості десульфуратору та дефосфатору.

Лекція № 9 – 4 години

9.1 Фізико-хімічні особливості отримання агломерату та окатишів

При добуванні залізних і марганцевих руд утворюється багато дрібноти. Рудна дрібнота у доменній печі перешкоджає руху газів і плавному сходу шихтових матеріалів. Велике винесення її з газами, що відходять порушує тепловий стан печі. Тому у доменну піч слід завантажувати тільки кускові матеріали.

Окускування – це процес перетворення м'яких залізородних матеріалів (руд, концентратів, колошникового пилу) в кускові необхідних розмірів.

Способи окускування руд и концентратів поділяються на три групи: брикетування, окатування та спікання (агломерація).

Брикетування – пресування руд та концентратів у шматки однакової форми. За пресуванням, за звичай, слідує термічна або хімічна обробка, що поліпшує їх металургійні властивості, головним чином, міцність. Валкові преси.

Однак невелика продуктивність процесу, зниження вмісту заліза з-за зв'язуючих і неможливість видалення шкідливих домішок перешкоджають широкому промислового використанню брикетування.

Окатування. Виникнення та розвиток виробництва окатишів викликано необхідністю окускування тонко подрібнених концентратів. Процес складається з двох стадій: отримання власне окатишів і їх зміцнення високотемпературним випалом (1200-1300°C). Окатиші отримують з зволоженого залізородного концентрату у барабанних або тарільчастих огрудкувачах (або грануляторах). Суттєвою перевагою окатишів є їх висока транспортабельність.

Агломерація має найбільш широке ви користування. Це процес огрудкування м'яких руд, концентратів та колошникового пилу спіканням в разі спалювання палива у шарі матеріалу, що спікається або підводу високотемпературного тепла з зовні. При агломерації видаляється сірка і частково миш'як, фосфор не видаляється і отримується кусковий пористий офлюсований матеріал.

Існують наступні способи агломерації

- з просмокуванням повітря
- у обертових печах
- у завислому стані
- з подачею повітря знизу до гори

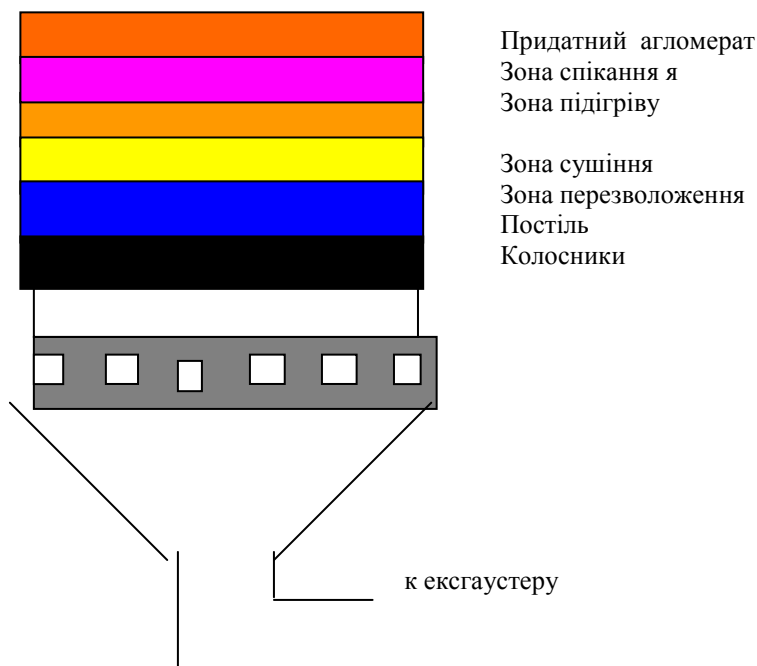
Найбільше розповсюдження отримав перший спосіб – спікання рудної дрібноти на колосникової решітці просмокуванням повітря скрізь шар шихти.

Розглянемо схему спікання просмокуванням повітря.

У аглошихту входять залізвмісні матеріали і вапняк або вапно для отримання офлюсованого агломерату, також вводять відходи виробництва (колошниковий пил, шлами прокатного виробництва і т. і.)

Співвідношення компонентів аглошихти наступне:

1. Залізвмісні компоненти (руда, концентрат, відходи металургійного виробництва)	0-8мм	40-50%
2. Вапняк	0-2мм	15-20%
3. Зворот (дрібний агломерат))	0-10мм	20-30%
4. Тверде паливо	0-3мм	4-6%
5. Волога		6-9%

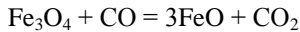
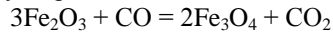


9.2 Основні реакції агломерації

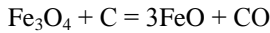
У зоні горіння $T=1500^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{кПа}$ (700-1000 мм H_2O)



CO, що утворилося взаємодіє з оксидами заліза

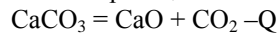


У зоні високих T



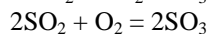
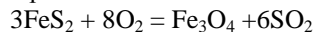
Закис (FeO) утворює твердий розчин з Fe_3O_4 який при взаємодії з повітрям при охолодженні у значній мірі окислюється до Fe_2O_3 , утворюючи так званий гематит вторинного походження.

Вапняк розкладається по реакції

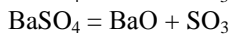
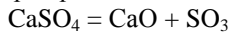


CaO, що отримують взаємодіє з SiO_2 , FeO, Fe_2O_3 утворюючи легкоплавкі з'єднання: залізокальцієві олівіни $\text{CaO}_x(\text{FeO})_{2-x}$ (1130°C), ферити Ca – $\text{CaO} \cdot 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$ (1230°C) і $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (1216°C), фаяліт $2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (1205°C).

Сірка знаходиться у виді сульфідів FeS_2 (пірит) іноді у виді сульфатів $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гіпс) і BaSO_4 (барит). При агломерації сірка значно випаюється. При 1000°C відбувається реакція



Гіпс і барит розкладаються $T = 1200-1400^{\circ}\text{C}$



Для більш повного видалення сульфідної сірки процес Для более полного удаления сульфидной серы процесс треба вести при зніженій витраті палива для утворення окислювального середовища. Для видалення сульфатної сірки навпаки, що сприяє утворенню необхідних температурних умов процесу. У процесі спікання агломерату видаляється 90-98% сульфідної і 70-80% сульфатної сірки. Верхня межа – неофлюсований агломерат, нижня – офлюсований.

Розкладання гідратів

В багатьох випадках агломераційна шихта містить деяку кількість гідратів окису заліза або гідратної вологі мінералів, що входять до порожньої породи. Гідратна волога входить безпосередньо у кристалічну решітку речовин, у виді молекул H_2O або в виді груп OH. При нагріванні раніш других руйнуються гідрати, що містять у решітці нейтральні молекули H_2O . Мінерали цієї групи віддають вологу при нагріву до 300°C . Мінерали, що містять OH у своїй решітці більш стійки до температурної дії. Вони можуть вдержувати вологу $T = 1000^{\circ}\text{C}$. Нормально процес дегідратації закінчується у зоні сушіння і підігріву.

Таблиця

Температура початку розкладання і продукти дегідратації

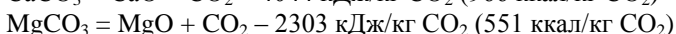
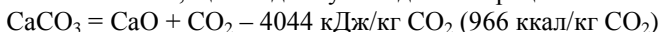
№п/п	Вихідна фаза у аглошихті	Продукт дегідратації	T початку розкладання, $^{\circ}\text{C}$
1	Турьїт $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гематит Fe_2O_3	150-200
2	Лимонит $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Гетит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	120-140
3	Гетит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гематит Fe_2O_3	190-328
4	Манганит $\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2$	Браунит Mn_2O_3	300-360
5	Портландід $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Вапно CaO	450
6	Гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	120

Отримані дані свідчать про те, що в зонах сушіння і підігріву видаляється почти 90% усієї гідратної вологі шихти.

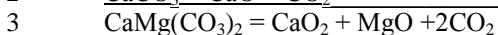
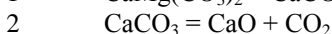
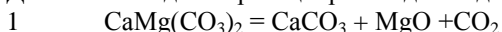
Якщо у шихті є крупні шматки, то їх прогрів потребує значного часу і процес дегідратації гальмується. Повне розкладання бурого залізняку крупністю 3-4мм при 500°C потребує почти 50хвилин., у той час як на цей процес при агломерації відводиться менше 1 хвилини (час перебування шихти у цих зонах). Отже, при такій крупності руди більша частина гідратної вологі буде видалятися лише у зоні паління. На практиці при спіканні бурого залізняку переніс процесу дегідратації у зону паління завжди має місце, приводячи до зниження температури цієї зони і вимагаючи збільшувати витрату вуглецю у шихті.

9.3 Розкладання карбонатів

Вапняк і магнезит, що входять у склад агломераційної шихти, при нагріванні розкладаються за реакціями



Декілька складніше реакція розкладання доломіту, яка протікає у 2 етапи



Вуглекисле залізо (сидерит) дисоціює за реакцією
 $\text{FeCO}_3 = \text{FeO} + \text{CO}_2 - 2044 \text{ кДж/кг CO}_2 (489 \text{ ккал/кг CO}_2)$

Оксид залізу, що утворюється у середовищі агломераційних газів, що містять вуглекислоту і вільний кисень, окислюються переважно до Fe_3O_4 . Продуктом розкладання родохрозиту (MnCO_3) в умовах агломерації є Mn_3O_4 .

Мера хімічної міцності карбонату.

Т початку дисоціації. Т х. к. Співвідношення між пружністю дисоціації і загальним тиском. Табл.

Температура хімічного кипіння різновидів кальциту у повітрі

Матеріал стикування	Вапняк	Крейда	Кальцит (крупнокрісталичній)	Мармур
Температура, К	1173	1187	1183	1194

Слід враховувати, що при значному подрібненні температура початку розкладання карбонату декілька знижується. При рівній Т кальцит має найбільше низьку пружність дисоціації і тому є найбільш міцним з цих карбонатів. При агломерації шматочки карбонату омиваються спочатку у зонах сирової шихти, сушіння і підігріву газами, що відходять з зони паління, які містять у середньому 17-20% CO_2 . Після того як через об'єм шихти, що розглядається пройшла зона паління, частка карбонату, якщо вона не встигла повністю розкластися, попадає у зоні придатного агломерату у середовище чистого (парціальний тиск = 0,03 ат.). Необхідно приймати спеціальні заходи для пришвидшення процесу декарбонізації шихти. Такою мірою є тонке подрібнення вапняку (<2мм), що дозволяє значно скоротити час прогріву шматків карбонату і збільшити їх реакційну поверхню. Практика показує, що така ступінь подрібнення вапняку є достатньою для повного розкладання флюсу і засвоєння його розплавом. Придатний агломерат при цьому не містить білих включень вапна. При спіканні офлюсованого агломерату або шихти, що містить сидерит, багато тепла витрачається безпосередньо у зоні паління палива на розкладання карбонату. Це знижує Т в зоні підігріву. Тому, у цьому випадку, необхідно збільшувати витрату палива.

9.4 Дисоціація оксидів, відновлювальні і окислювальні процеси

При агломерації великий розвиток отримують процеси дисоціації оксидів, відновлення і окислення. Кількість кисню, що зв'язано у шихті з залізом, ніколи не є постійним у ході спікання. Так при нормальній і збільшеній витраті палива на процес у агломераті міститься багато магнетиту існують вюстит і металево залізо. Спікання магнетитових шихт з зниженою витратою палива супроводжується, навпаки, частковим окисленням шихти до гематиту, тобто у різних технологічних умовах при спіканні отримує переважний розвиток визначена група процесів. Розглянемо спочатку умови термічної дисоціації і відновлення оксидів при агломерації. Хімічна міцність оксиду характеризується його пружністю дисоціації. При нагріву оксиду його розпад (термічна дисоціація) може починатись лише за умови, що пружність перебільшить парціальний тиск кисню у газовій фазі, що оточує.

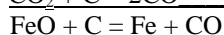
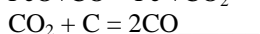
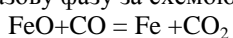
В ході спікання кожна рудна частка шихти послідовно оказується у зонах сирової шихти, сушіння, підігріву і паління твердого палива. У перших двох зонах частка омивається газами, що містять до 8% вільного кисню. В зоні паління і вище можливе стикування рудної частки з повітрям (21% кисню). Найбільшу цікавість представляє поведінка гематиту, Т початку дисоціації якого у повітрі = 1656 К. У повітряному середовищі у часі, що знаходиться під вакуумом, парціальний тиск кисню декілька менше і дисоціація починається вже при 1640 К. Такі високі Т при агломерації розвиваються лише у зоні паління навіть у тих мікрооб'ємах, через які просмоктується чисте повітря і у яких немає палаючих часток палива, при >1640 К іде термічна дисоціація гематиту.

Пружність дисоціації магнетиту і вюститу настільки малі, що термічна дисоціація цих оксидів неможлива, тому що максимальна температура у зоні паління ніколи не буває вище 1873°C

Якщо б при агломерації відбувалась тільки термічна дисоціація оксидів, то у придатному у агломераті не було б вюститу і тим більше металевого заліза. Між тим ці фази в агломераті присутні. Цей факт є прямий доказ протікання відновних процесів при спіканні. Відновником може бути CO , концентрація якої поблизу палаючих часток палива велика. Тут протікають процеси відновлення магнетиту і вюститу, які потребують значного CO у суміші $\text{CO}:\text{CO}_2$. Агломераційні гази, що відходять, містять $\text{CO}_2:\text{CO}=4$ і відновлюють лише гематит.

Відновлення гематиту може здійснюватись без надлишку CO , наприклад сумішшю $\text{CO}:\text{CO}_2 = 1:99$. Температура початку відновлення бурих залізняків складає 141°C, 300-400°C для гематиту, і 450°C для магнетиту. Таким чином вже у зоні підігріву шихти активно йде відновлення $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Fe_2O_3 до Fe_3O_4 оксидом вуглецю. Магнетит, що утворюється частково відновлюється потім у зоні паління твердого палива.

Окрім CO , відновниками можуть бути водень і твердий вуглець. Водень утворюється в зоні паління при взаємодії частки парі вводи з вуглецем шихти у зоні паління. Взаємодія твердого вуглецю з оксидами заліза іде через газову фазу за схемою



Твердий вуглець використовується у цій схемі лише для регенерації CO . Процес прямого відновлення гематиту починається при 650°C.

Сумарна реакція термічної дисоціації і відновлення при агломерації складається з наступних реакцій: термічної дисоціації $6\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$; відновлення гематиту в зоні підігріву шихти і в зоні паління палива

$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$; відновлення Fe_3O_4 і FeO в зоні паління вуглецю $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$; $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$; Пряме відновлення поблизу палаючих часток палива $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$.

Температурний рівень процесу спікання залежить головним чином від витрати палива. З ростом витрати палива збільшується кількість мікрооб'ємів, у яких панує відновне середовище. Якщо шихта складається головним чином з гематиту, то при вмісті у шихті 5-7% С у придатному агломераті міститься небагато цієї фази. Основну масу такого агломерату складає магнетит. Збільшення витрати палива призводить до появи в агломераті великих кількостей вюститу. При 10% С в шихті придатний агломерат вже містить 1-2% металевого заліза. При подальшому збільшенні витрати палива до 25-30% можна отримати металізований агломерат.

9.5 Реакції між твердими фазами

У зонах підігріву шихти і паління твердого палива значний розвиток отримують реакції між частками шихти, що відбуваються у твердій фазі. Реакції між твердими реагентами дуже відрізняються від звичайних добре вивчених реакцій у розчинах і розплавах. По-перше, у твердій фазі йдуть тільки екзотермічні реакції. По-друге, природа первинного продукту реакції не залежить від співвідношення кількостей реагуючих речовин. Так якщо співвідношення твердих реагентів CaO і SiO_2 у чотирьох різних сумішах дорівнює 3:1, 2:1, 3:2 і 1:1, то в усіх цих випадках первинним продуктом реакції буде тільки $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Тільки при подальшій багатогодинній витримці з'являються кінцеві продукти реакції, склад яких відповідає складу вихідної суміші.

Таблиця

Первинні продукти реакцій між твердими фазами

Реагуючі тверді речовини	Молекулярні співвідношення у суміші	Первинний продукт
$\text{CaO} + \text{SiO}_2$	3:1, 2:1, 3:2, 1:1	Ca_2SiO_4
$\text{MgO} + \text{SiO}_2$	2:1, 1:1	Mg_2SiO_4
$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	3:1, 5:3, 1:1, 1:2, 1:6	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	1:6, 1:1	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Встановлено, що незалежно від вихідних співвідношень твердих реагентів первинним продуктом є речовина з найменшою молярною теплою плавлення і мінімальною поверхневою енергією. При агломерації час перебування шихти у зоні високих температур обчислюється кількома хвилинами. В цих умовах природа вторинних і остаточних продуктів цієї взаємодії не грає ні якої ролі. Таким чином, між любою парою реагуючих речовин з загальному випадку може виникнути лише одне, цілком визначена речовина

Реакції в розчинах і розплавах протікають у відповідності до хімічної спорідненості. В твердій фазі це правило не виконується і вирішальним фактором є наявність безпосереднього контакту реагуючих речовин. Стосовно до умов агломерації ця особливість призводить до наступного. Офлюсована шихта складається головним чином з гематиту, вапна і кварциту. Хімічна спорідненість CaO до SiO_2 почти у 2 рази вище, чим CaO до Fe_2O_3 . В твердій фазі ця обставина не грає суттєвої ролі. В даному випадку основна маса шихти складається з Fe_2O_3 , а кількості CaO і SiO_2 невеликі. На разі число контактів CaO і SiO_2 мало. Тому у твердій фазі утворюється головним чином ферити кальцію.

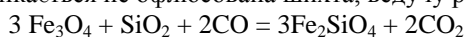
Важною характеристикою процесів у твердій фазі є температура початку взаємодії реагентів. З даних таблиці бачимо, що T початку взаємодії твердих речовин мінімальна у феритів Са.

Таблиця

Температура початку появи реакцій між твердими фазами.

Реагуючі речовини	Твердий продукт реакції	Температура появи продукту реакції, °C	Посилання
$2\text{CaO} + \text{SiO}_2$	Ca_2SiO_4	500 610 690	В.В.Крафт и др. 1935г А.С.Бережной 1949 Е.Ф. Вегман 1960
$\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	500 600 610 400	Конаржевский К. 1931 А.С.Бережной 1949 Е.Ф. Вегман 1960 Е. Мазанек и др. 1965
	$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	400	Л. Савицкий 1973
$\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	590	Конаржевский К. 1931
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	Fe_2SiO_4	970	Е.Ф. Вегман 1965

Посеред компонентів аглошихти є і такі речовини, які зовсім не реагують між собою. Наприклад, гематит не реагує з кремнеземом. Магнетит не вступає у взаємодію з CaO . З цього слідує, що при спіканні офлюсованої шихти, до складу якої входить магнетит, окислювальні умови сприяють утворенню феритів Са у твердій фазі. Коли спікається не офлюсована шихта, ведучу роль грає реакція



Окислювальне середовище не сприяє утворенню фаяліту у твердій фазі, тому що під дією кисню магнетит переходить до гематиту, який не взаємодіє з SiO_2 .

При спеканні не офлюсованої шихти іде утворення фаяліту. Якщо спікається гематитова шихта, то утворення фаяліту неможливе до тих пір, поки не пройде відновлення гематиту до магнетиту. Це слідує з того, що

гематит не реагує з кремнеземом у любых умовах і при любых витримках. Іншими словами, утворенню фаяліту сприяє відновлювальне середовище.

В офлюсованій шихті найбільше кількість контактів приходиться на контакти між CaO і Fe₂O₃. Крім того реакція між CaO і Fe₂O₃ іде значно швидше інших реакцій у твердий фазі. Температура початку цієї взаємодії нижча температури початку взаємодії між CaO і SiO₂, Fe₃O₄ і SiO₂. Тому, у рівних умовах у офлюсованій шихті в ході реакції між твердими фазами переважно іде утворення феритів Ca. Так як продукт відновлення гематиту магнетит не реагує з CaO, утворенню фериту Ca сприяє окислювальне середовище.

9.6 Утворення розплаву

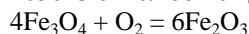
Плавлення шихти відбувається у зоні паління твердого палива. До моменту початку плавлення в звичайних умовах спікання вже повністю закінчені сушіння, дегідратація і декарбонізація шихти. В ході реакцій відновлення, окислення і реакцій між твердими фазами утворились речовини, температура плавлення яких значно нижче температури плавлення компонентів вихідної шихти. Так, якщо температура плавлення шихтового гематиту складає 1565°C, магнетиту -1597, кварциту -1713 і вапна – 2585, то плавлення фаяліту – 1205, а одно кальцієвого фериту – 1200°C. Легкоплавкі речовини, що заново утворилися у ході спікання плавляться першими, розчинюючи у собі решту маси шихти.

9.7 Випал окатишів

Основна мета випал окатишів є їх зміцнення. При цьому температура не повинна бути вище 1320-1350°C, інакше відбудеться оплавлення окатишів і зварювання їх у великі глиби. Зниження T менше 1200-1250°C призводить до зниженню міцності.

Фізико - хімічні процеси при випалу окатишів.

1. За звичай огрудковують магнетитові концентрати при цьому за рахунок пічного середовища магнетит при 1000-1050°C окислюється до гематиту



2. При температурі більше 1000-1050°C відбувається рекристалізація Fe₂O₃ – дрібні зерна об'єднуються в крупні, що призводить до зміцнення. Якщо ж підвищити T вище 1300-1380°C то гематит буде дисоціювати з утворенням магнетиту, що призведе до зниженню міцності.

3. При 1200-1350°C утворюється рідкі фази шлакової зв'язки з легкоплавких з'єднань: в не офлюсованих окатишах з SiO₂ і Fe₂O₃, а в офлюсованих з феритів Ca. Слід враховувати, що силікати Fe не можуть утворитися з-за вмісту FeO, а силікати Ca – з-за високої температури плавлення.

Таким чином зміцнення окатишів здійснюється в значній мірі за рахунок рекристалізації, але при високих T в зміцненні набувають значення і утворення рідкої фази. Природно, що при випалу багатих концентратів і особливо не офлюсованих роль рідкої фази незначна.

Встановлено, що достатньо міцні окатиші можуть бути отримані з концентрату, що містить 3-4% SiO₂. Надмірно багаті концентрати не дають при випалу необхідної мінімальної кількості розплаву і не дозволяють отримати міцні окатиші.

З сказаного бачимо, що існує принципова різниця між мікроструктурою агломерату і окатишів. При агломерації уся шихта або більша її частина проходять скрізь розплавлений стан. Придатний агломерат не повинен містити залишків шихти. При випалу окатишів лише 10-30% усієї маси окатишу розплавляється, а потім кристалізується або застигає у вигляді в аморфного залізного скла. Таким чином у окатишах переважно міститься гематит, що утворився при окисленні первинного магнетиту в твердий фазі і залишки первинного магнетиту.

При виробництві офлюсованих окатишів в шихту додають вапняк або вапно. При випалу офлюсованих окатишів утворюється рухомий розплав. Тому важко запобігти злипанню і зварюванню окатишів у ході випалу.

По технології, що розроблена у МІСІСУ передбачається виготовлення окатишів, що складаються з двох шарів. На першому огрудкувачу отримують високе основне ядро з основністю 4-5%. Потім на 2-м огрудкувачу це ядро вкривається сорочкою з концентрату (без вапна) з природною основністю 0,1-0,2%. Придатний випалений 2-х шаровий окатиш володіє великою міцністю і необхідною середньою основністю.

Іноді до шихти підмішують вугіль або коксову дрібноту. При випалу всередині такого окатишу утворюється відновне середовище. Значна частка Fe в цих умовах відновлюється до металу. Придатні окатиші містять до 40% металевого заліза.

В середньому температура випалу окатишів 1200-1250°C.

Лекція № 10 – 2 години

Фізико-хімічні процеси в доменній печі

10.1 Загальна характеристика процесів

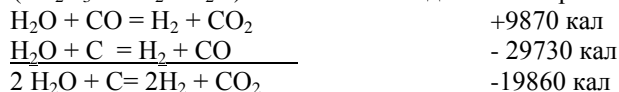
У доменній печі матеріали по мере опускання зазнають дію гарячих відновних газів суттєво змінюються. З матеріалів повністю вилучаються легкі речовини: гідратна волога, вуглекислота. Відновлюються оксиди металів: Fe, Mn, P, Si, S іноді Cr, Ni, Ti, V, As, Zn, Pb, Cu та інші. Відновлені метали у подальшому навуглецьовуються. До повного відновлення заліза починається шлакоутворення – з'єднання оксидів деяких елементів в більш складні комплекси, що утворюють при взаємному розчиненні шлак який стікає до низу при цьому змінюючи свій склад. На рівні фурм різні елементи окислюються киснем дуття. З початку палиться С коксу з утворенням CO та CO₂. У фурм неминуче окислення киснем дуття складових частин чавуну – заліза і вуглецю та інших елементів.

10.2 Розкладання плавильних матеріалів

Матеріали ДП (руда, паливо, флюси) при опусканні розкладаються, втрачаючи вологу, вуглекислоту, легкі що містяться у них.

В шихтових матеріалах волога знаходиться у вигляді гігроскопічної вологи, що усмоктуються у пори матеріалу і гідратної або кристалізаційної вологи, яка входить до хімічних з'єднань (наприклад гідратна волога бурих залізників). Усього декілька % H₂O знаходиться у коксі. Доволі багато вологи міститься у митих рудах, збагачених марганцевих рудах та інших матеріалах мокрою збагачення. При температурі колошника 250-300°C гігроскопічна волога випаровує. В бурих залізниках міститься гідратна волога, оскільки у цих рудах присутній лімоніт (2Fe₂O₃·3H₂O). Швидкість зневоднення залежить від T і розміру шматків. Чим крупніше шматки, тим більше часу потребує на їх повне розкладання. З підвищенням T швидкість зневоднення збільшується, і вплив розміру шматка слабне.

Процес зневоднення бурих залізників закінчується при T більше 500°C або вище. Якщо ж у рудах міститься каолініт (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O) волога якого видаляється при 500-800°C то процес закінчується при T~1000°C.



Взаємодія H₂O з C протікає з великим поглинанням тепла і тому ця реакція розвивається при T більше 1000°C.

В результаті цих реакцій колошниковий газ збагачується H₂O і знижується вміст CO₂ і CO.

Другий тип реакцій це розкладання карбонатів, яке сильно ендотермічне, особливо CaCO₃.

T розкладання карбонатів при 1 атм.

CaCO₃ – 900-920°C

MgCO₃ – 640-650°C

CaMg(CO₃)₂ – 735-905°C

MgCO₃·FeCO₃ – 520-535°C

В процесі розкладання кожного карбонату пружність дисоціації визначається температурою.

При 600°C вміст CO₂ = 8%.

Вапно є малотеплопровідним матеріалом тому T_{х.к.} в самих глибоких зонах куска, буде досягнута при доволі високих температурах його поверхні. Так якщо всередині шматка розміром 80 мм T = 950°C зовні 1000°C при розмірі 150мм 1100-1200°C. Температура оточуючих газів у першому випадку буде 1050°C, а у другому 1150-1200°C. Таким чином CO₂, що видалилась попадає у середовище з різною температурою, тим більш високою чим крупніший вапняк. CO₂ при T = 1000°C може реагувати з C по ендотермічній реакції



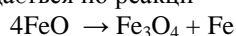
Шкода цієї реакції у тім, що витрачається велика кількість тепла і вуглець витрачається (непродуктивно). Отож все умові, що сприяють зниженню T_{х.к.}, і умові, що призводять до зниження тих температурних зон, у яких відбувається виділення CO₂, призводять до економії коксу у ДП.

Звідси який економічний ефект при роботі на офлюсованому агломераті і особливо шкідливо розкладання CaCO₃, так як розкладання інших карбонатів відбувається при більш низьких T і CO₂ вступає вийти з печі не прореагував з вуглицем.

10.3 Загальні закономірності відновлення заліза у доменній печі

Відновлення заліза є основною метою ДП, так як у звичайному передільному чавуні міститься 93-95% заліза. У ДП залізо може відновлюватися з трьох оксидів: Fe₂O₃, Fe₃O₄ та FeO, що містять відповідно 30,06; 27,64 та 22,28%кисню.

Зміння ізобарного потенціалу і пружності дисоціації оксидів показує, що при температурах вище 843 К міцність оксидів підвищується у звичайній послідовності, від вищих к нижчим Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO. При температурі 843 К міцності Fe₃O₄ та FeO рівні. При температурах нижче 843 К міцність FeO становиться нижче Fe₃O₄ і FeO розкладається по реакції



Тому при температурі вище 843 К відновлення іде за схемою $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, а при температурі нижче 843 відновлення іде у дві стадії: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$.

Вказані схеми дещо спрощені, бо не враховують утворення при відновленні деяких твердих розчинів. При відновленні Fe_3O_4 , наприклад, утворюється не FeO , а твердий розчин Fe_3O_4 у FeO (закисна фаза, або вюстит), що містить, в залежності від температури, змінну кількість кисню. Утворення твердих розчинів буде декілька змінювати пружність дисоціації оксидів заліза. Однак у подальшому будемо розглядати ці спрощені схеми.

В умовах ДП відновлення заліза головним чином відбувається по першій схемі, тому що відновлення Fe_3O_4 починається при температурах вище 570°C.

Не все залізо, що переходить в чавун, відновлюється з вільних оксидів. Деяка частина оксидів зв'язана у хімічні з'єднання з іншими оксидами, з яких відновлення заліза буде ускладнено. Іноді залізо у шихтових матеріалах знаходиться не у вигляді оксидів (наприклад FeS_2). Однак в результаті перетворень у печі воно так або інакше переходить у оксиди, з яких і відбувається відновлення.

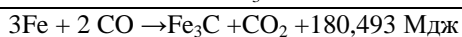
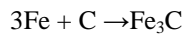
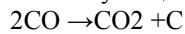
Основна частина заліза відновлюється з оксидів, що знаходяться у твердому стані. Деяка частина оксидів, що не встигли відновитися до початку шлакоутворення і плавлення шлаків, переходить у рідкий шлак, звідкіль відновити залізо важче, чим з вільних оксидів.

Відновлення оксидом вуглецю і воднем з утворенням CO_2 та H_2O прийнято звати **непрямим або побічним** відновленням, а відновлення вуглецем, точніше за рахунок витрачання вуглецю з утворенням CO – **прямим**.

10.4 Утворення чавуну

Чавунами у системі залізо-вуглець зуться сплави, що містять більше 2% вуглецю. Чавуни, які виплавляються у ДП є багатокомпонентними сплавами на основі заліза, що містять крім вуглецю різні кількості Mn , Si , S , P , які мають в основному практичне значення і деякі інші елементи.

Утворення чавуну у ДП починається при порівняно невеликих низьких температурах в результаті розчинення вуглецю у відновленому залізі. При низьких температурах залізо знаходиться в твердому стані ($T_{\text{пл.}}=1535^\circ\text{C}$) і взаємодія його з активним сажистим вуглецем, що тільки утворилось, а тим більше з вуглецем коксу, утруднюється з-за недостатнього тісного контакту між твердими реагентами У твердому губчастому залізі міститься не більше 1% вуглецю. Процес наугецювання губчастого заліза може бути представлено схемою:



Утворення карбиду заліза по цієї реакції замечено розвивається вже при температурі 400-500°C. В результаті розчинення вуглецю у залізі температура плавлення металу знижується (наприклад при збільшенні вмісту вуглецю до 2% температура ліквідус знижується до 1382°C), при русі у нижні обрії печі з більш високими температури він переходить у рідкий стан і у вигляді окремих крапель стікає до низу. По мірі збільшення карбідів і підвищення температури кількість рідкого металу збільшується. У рідкому стані залізо інтенсивно взаємодіє з вуглецем з утворенням карбідів і вміст вуглецю у сплаві швидко підвищується до 3-4%.

Марганець і хром, які утворюють міцні карбіди, що розчинюються у чавуні, збільшують вміст вуглецю в сплаві. Кремній і фосфор, які утворюють з залізом більш міцні з'єднання, навпаки знижують вміст вуглецю.

Таким чином, вміст вуглецю в чавуні визначається його складом і не піддається регулюванню.

10.5 Утворення шлаку

Розрізняють первинний шлак, проміжний та кінцевий. Кінцевий шлак випускається з печі, і його склад і властивості за звичай приймається до уваги при розрахунку шихти. Основними властивостями шлаку є: температура плавлення, в'язкість сірко поглинаючої здібності. Так як шлак представляє собою багатокомпонентну систему, важко встановити строге кількісне змінення властивостей шлаку. Для встановлення таких залежностей багатокомпонентний шлак умовно приймається таким, що складається з трьох компонентів: SiO_2 , Al_2O_3 , і CaO , сума яких, за звичай складає у кінцевому шлаку 90-95%, яка приймається рівною за 100%. Якщо досліджуються властивості первинних шлаків то за 100% приймається сума SiO_2 , Al_2O_3 , і FeO . Для аналізу таких систем використовуються трійні діаграми по яких визначається склад шлаку та температуру плавлення таких систем.

Лекція № 11 – 2 години
Фізико-хімічні процеси прямого отримання заліза

Особливості прямого отримання заліза у шахтних, обертових і печах киплячого шару.

Методами безкоксової металургії переробляється 1,5-2% усієї руди, що добувається. В дійсний час запропоновано велику кількість способів прямого отримання заліза і деякі з них доведені до промислового впровадження. Різниця цих процесів незначна, а різноманітність пояснюється різними характеристиками сировини та палива, що переробляється. Всі процеси безкоксової металургії можна класифікувати за трьома признаками: по виду продукту (губчасте залізо і металізована сировина, криця, рідкий метал), по виду відновнику, що використовують (твердий або газоподібний) і по виду відновного агрегату (шахтна піч, реторта, реактор киплячого шару, обертова піч, електропіч т. і.)

З різноманітних процесів безкоксової металургії виробництво губчастого заліза або металізованої сировини досягло у дійсний час найбільшого промислового розвитку. Причиною такого розвитку є можливість організації мало масштабного виробництва якісного металу по схемі губчасте залізо – електросталь або конвертер.

Класичним прикладом процесів, що відбуваються у шарі, є відновлення оксидів заліза у доменній печі. Крім того, паралельно з поліпшенням двохстадійного способу (ДП-СП) отримання заліза безперервно ідуть пошуки способів безпосереднього отримання металу з залізорудної сировини. Цьому також сприяє дорожня коксу та розвиток процесів збагачення руд, що забезпечують почті повне звільнення від сірки та фосфору. Природно, що таку сировину не вигідно відновлювати у ДП, у який використовується кокс, що вносить у великих кількостях сірку. Існують декілька напрямків використання продукту позадоменного відновлення. Одне з них – виробництво металізованої сировини для переплавки в сталь. Цей напрямок визначається декількома факторами. Один з них – значне підвищення вимог до якості сталі. Досвід показує, що сталь, що виплавлена з використанням металізованого матеріалу, замість металобрухту, має ліпші властивості. Це пов'язано з тим що металізовані у відмінності від металобрухту практично не мають шкідливих домішок. Це так звана первородна шихта. Для плавки в сталеплавильних печах, металізована сировина повинна мати ступінь металізації більше 80%. Агрегатами для реалізації цих процесів служать шахтні печі або реторти. Відновниками у даних агрегатах є продукти конверсії природного газу. В таблиці 1.1 наведе склад відновного газу у залежності від способу конверсії.

Таблиця 11.1

Состав конвертированного газа при различных способах
конверсии природного газа

Конверсия	CO ₂ ,%	CO,%	H ₂ ,%	CH ₄ ,%	H ₂ O,%	N ₂ ,%
Термическое разложение	1-3	3-5	85-90	4-7	-	2-3
Углекислотная	0,5-1	49-51	44-46	1-2	2-5	0,5-1
Паровая	1-2	20-22	65-68	1-2	2-5	0,5-1
Воздушная	1-1,5	15-17	34-38	1,5-2	5-10	35-40
Кислородная	2-3	30-32	51-56	0,3-1	8-13	2-4

Як бачимо з таблиці, в залежності від способу конверсії природного газу, у відновлювальному газі міститься від 30 до 90% водню. Крім того, відновлювальний газ можна отримувати, використовуючи газифікацію твердого палива. Такий газ містить до 70% CO і до 20% водню, для збільшення частки останнього у газогенератор додають пари води. Слід відмітити, що такий газ містить сірку, тому необхідно приймати міри по її виведенню.

Як бачимо, у відновлювальному газі міститься велика кількість водню. Крім того у останній час металурги практики прагнуть до реалізації процесів непрямого відновлення у доменній печі. Розвитку якого сприяє вдування газоподібного водню у ДП.

Виробництво губчастого заліза у шахтних печах

Виробництво губчастого заліза у шахтних печах отримало найбільш широкий розвиток у Швеції, де у 1932р. була побудована перша промислова піч, що робить за способом Виберга.

Процеси, що відбуваються при отриманні губчастого заліза у шахтній печі, у багатьох випадках співпадають з процесами, що протікають в шахті доменної печі у області температур до 1000°C. В шахтних печах використовуються кускові залізорудні матеріали (окатиші, кускова руда). Однак на відмінність від ДП шихта не містить коксу. Відновлення оксидів заліза здійснюється воднем та CO, що вдуваються у піч підігрітими до 1000 – 1100°C, причому відновний газ одночасно є теплоносієм, що забезпечує усі витрати процесу.

У верхній зоні печі відбувається нагрів шихти до 500-550°C. При нагріву вище 600-700°C отримує помітний розвиток відновлення оксидів залізу, яке найбільш інтенсивно протікає в зоні відновлення, де температура шихти досягає максимуму, що визначається властивостями відновлюваного матеріалу. Перебільшення цього максимуму (за звичай біля 1000°C) може призвести до спікання шматків шихти, що призводить до погіршення газопроникності шару, порушенню сходу шихти і нормального газорозподілу, а у підсумку до розладу процесу в цілому. Тому за звичай шляхом регулювання T відновного газу та його витрати, а також швидкості сходу шихти стараються не дозволяти подібних явищ. Для запобігання окислення у повітрі губчасте залізо в деяких випадках вивантажують з печі охолодженим приблизно 100°C, для чого у нижній частині печі влаштовують зону охолодження, куди подають холодний відновний газ. Таким чином, у шахтній печі протікають процеси теплообміну між газом і шихтою, відновлення оксидів заліза і динамічної взаємодії шихти, що опускається і газом, що підіймається.

На відновлення у шахтних печах, окрім загальних факторів, що визначають хід дифузійних і кінетичних процесів, великий вплив оказують характеристики шару(крупність і однорідність шматків, порозність), а також змінення по висоті умов відновлення.(температура газу і шихти, склад газу), які є стабільними у часі для любого горизонту печі. Швидкість відновлення оксидів заліза збільшується при збільшенні вмісту водню у газі, збільшенні температурі і швидкості газу у зменшенні розміру шматків. Основне рівняння, що описує процес відновлення для випадку відновлення CO таке

$$dV_{O_2} = K_{\Sigma} (CO - kCO_2) S_{уд} F dH$$

де dV_{O_2} – кількість кисню, що віднімається від руди в одиницю часу на ділянці шару висотою dH , м³/сек;
 K_{Σ} – сумарний коефіцієнт швидкості відновлення, віднесений до одиниці поверхні оксидів, м³/(м² сек);
 k – коефіцієнт, що враховує вплив газоподібних продуктів реакції (CO₂). При відновленні більше 30% він числено дорівнює константі рівноваги реакції FeO + CO = Fe + CO₂;
 F – площа перетину печі, м²;
 $(CO - kCO_2)$ – діючий концентраційний потенціал.

Показник K_{Σ} , що враховує вплив різних факторів діючих у шарі (відновність і ступінь відновлення, структура шару, зовнішні умови), і визначається по значенням початкових і кінцевих концентрацій CO и CO₂ у газу.

$$K_{\Sigma} = \frac{V_{\bar{A}}}{2(1+k)S_{\bar{E}O} FH} \ln \frac{CO_{\bar{E}x} - kCO_{2,\bar{E}x}}{CO_{\bar{E}f} - kCO_{2,\bar{E}f}}$$

Значення K_{Σ} зростає і процес відновлення прискорюється при збільшенні температури і витрати газу. При зростанні ступеня відновлення K_{Σ} і швидкість відновлення зменшуються. Найбільш дієвим засобом інтенсифікації процесу відновлення у шахтній печі є збільшення швидкості газового потоку у шарі.

Разом з тим значний ріст швидкості газу сприяє зросту діючих концентрацій CO та водню і призводить до зниження ступеню використання газу і збільшенню його питомої витрати.

Критическая скорость газа и производительность печи возрастают при увеличении насыпного веса и крупности шихты, порозности слоя, давления газа и уменьшении температуры и удельного веса газа. Уменьшение сил трения шихты о стены шахты также способствует увеличению критической скорости газа и производительности печи.

Виробництво губчастого заліза у киплячому шарі

В останні 40-50 років у металургії, для газового відновлення тонкоподрібнених залізородних матеріалів почали використовувати так званий киплячий шар, який утворюється при висхідному русі потоку газу через шар зернистого матеріалу у момент, коли перепад тиску у шарі досягає величини, достатньої для підтримки матеріалу у завислому стані і утворення інтенсивного турбулентного руху, що нагадує кипіння рідини. При використанні киплячого шару досягається інтенсивне перемішування твердої фази і зрівняння температур і концентрацій у шарі, з'являється можливість використання дрібних матеріалів, забезпечуються високі значення коефіцієнтів теплопередачі і полегшується транспортування матеріалу.

Діапазон псевдозріднення обмежується з однієї сторони швидкістю газу, при який нерухомий шар переходить у псевдозріджений стан, з другої – швидкістю, при який частки починають виноситися з шару(швидкість виносу).

Швидкість початку псевдозріднення може бути розрахована за формулою

$$\omega^1 = \sqrt{\frac{d\gamma_m \gamma_g \varepsilon^3 \Phi^{3-ng}}{2f_m (1-\varepsilon)^{2-n}}}$$

де: Φ – коефіцієнт форми часток;
 f_m – коефіцієнт гідравлічного опору, що залежить від Re;
 n – показник ступеню (для ламінарного руху дорівнює 1, для турбулентного наближається до 2)
 γ_m, γ_g – питома вага матеріалу і газу;
 ε – порозність шару матеріалу;

Швидкість виносу визначається за формулою

$$\omega^2 = \sqrt{\frac{4gd^3(\gamma_m - \gamma_g)}{3\gamma_g f}}$$

где – коефіцієнт тертя.

На величину виносу оказує вплив форма і стан поверхні часток. Шорстки частки неправильної форми, що мають підвищену здібність до зчеплення, у менший мірі виносяться з шару, а ніж гладкі частки правильної форми.

Внаслідок розвитої поверхні твердої фази дифузія у ній значно полегшується і лімітуючою стадією частіше є швидкість реакції. Хімічні процеси, які у нерухомому шарі протікають у дифузійному режимі, при переходу у псевдо зріджений стан протікають у кінетичному режимі.

Процеси киплячого шару мають обмежені можливості інтенсифікації у порівнянні з іншими процесами, що відбуваються у шарі внаслідок того, що витрата газу залежить від гідродинамічних характеристик шару і його збільшення при інших рівних умовах призводить до порушення однорідності киплячого шару і значному пило виносу. Для відновлення залізних руд у киплячому шарі існують газодинамічні і температурні обмеження, які лімітують його швидкість. З-за наявності верхньої межі псевдо зрідження оптимальний варіант гідродинаміки забезпечується при більш низьких швидкостях газу, чим це необхідно для відновлення рудних часток. Великим недоліком є злипання часток, що обмежують розвиток реакцій відновлення і порушують стабільність шару. Багато руд, температура початку спікання яких вище 900°C, при відновленні у киплячому шарі починає злипатися вже при 600-700°C. Схильність часток до злипання спостерігається при досягненні $\varphi_k = 25-30\%$ ($2-4\% Fe_{мет.}$) і має місце до $\varphi_k = 50-60\%$. Потім вона знижується, а при $95\% Fe_{мет.}$ частки знову набувають велику схильність до злипання.

З ростом температури сили зціплення часток збільшуються. Наявність на контактній поверхні оксидів заліза і порожньої породи знижує сили зціплення. Злипання зменшуються при використанні крупнозернистої руди або окатишів, збільшенні швидкості газу, відновлення руди у суміші з матеріалами, що не спікаються (баластування або гетерогенний шар), утворення на поверхні часток запобіжної плівки у вигляді карбідів заліза або сажистого вуглецю, а також відновлення руди при безперервному завантаженні та вивантаженні. Найбільш ефективним засобом боротьби зі злипанням є використання крупнозернистих матеріалів.

Недоліком таких процесів є також мала ступінь використання газу-відновнику. Следствием цього є підвищена витрата тепла і низька питома продуктивність реакторів. При відновленні воднем ступінь його перетворення не перебільшує 5-10%, а при відновленні CO швидкість реакції ще нижче з-за розвитку реакції розкладання CO при низьких температурах.

Виробництво губчастого заліза у обертових печах

Застосування обертових печей для відновлення залізних руд почалось у тридцяті роки минулого століття.

Відновлення залізної руди або окатишів здійснювалось за допомогою твердого вуглецемістячого палива: коксова дрібнота, бітумінозний вугіль, буре вугілля та його полу кокс, антрацит та інше. Для запобігання насичення губчастого заліза сіркою, що поступає у піч з відновником, у шихту дають вапняк або доломіт. Відновник завантажують у кількості, що перевищує теоретично необхідне для видалення кисню руди (частина відновнику використовується як паливо). Продукт, що виходить з печі охолоджують і піддають магнітній сепарації для видалення губчастого залізу, відновнику, що повертається у процес а також і відробленого вапняку або доломіту, що відправляються у відвал. Опалення печі здійснюється за рахунок спалювання газоподібного або рідкого палива. Небезпека розм'якшення шихтових матеріалів і охолодьютворення обмежує температуру нагріву шихти величиною 1000-1100°C в залежності від властивостей руди.

У обертовій печі можна виділити дві області, одна з яких заповнена шихтою (10-20% робочого простору), а у другій відбувається паління палива, допалювання CO і рух газів. При протиточному русі газу захоплюють з собою частину найбільш дрібних матеріалів і виносять їх з печі. За рахунок газифікації вуглецю тут постійно підтримується відновлювальне середовище. Газ, що виходить з печі (переважно CO) запобігає окисленню заліза, що відновлено пічною атмосферою.

Швидкість процесу відновлення залежить від природи і крупності руди і відновнику, температури шихти і складу газової фази у шарі. Енергія активації реакції $FeO + CO = Fe + CO_2$ характеризує відновлюваність руди і для легко відновлюваних руд складає 2-3ккал/моль, а для важковідновлювальних 14-15ккал/моль. При крупності руди 3-20мм відновлення протікає у кінетичній області, з зростом крупності більш 20мм відбувається зміщення у дифузійну область. Для важковідновлювальних руд зміщення у дифузійну область починається за звичай при менших значеннях крупності руди. Другим процесом, що визначає швидкість відновлення, є газифікація вуглецю, так як відновлення у обертовій печі протікає головним чином прямим шляхом. Однак частина CO, що утворюється незважаючи на невелику товщину шару шихти у печі, вступає у відновлення деяку кількість руди, у зв'язку з чим має місце і непряме відновлення.

Витрата вуглецю на відновлення складає $0,375-0,75 O_p$ (O_p – кількість за масою кисню руди, що віднімається при відновленні, кг/кг), наближуючись до верхньої межі у зв'язку з переважним протіканням прямого відновлення.

Витрата C визначається за формулою

$$C_{\Sigma} = 0,375 O_p(\xi + 1)$$

де ξ - кількість кисню руди, що віднімається при прямому відновленні, або ступінь прямого відновлення (за звичай $\xi = 0,8 - 0,85$).

Споживність вуглецю на відновлення складає біля 40-45% загального вуглецю у печі, 25-30% вуглецю спалюється, а вуглець що залишився виходить з печі разом з губчастим залізом, захищаючи його від окислення. Загальна витрата відновника за звичай складає 50-60% від маси руди.

В залежності від природи руди у печі відбувається її стирання і руйнування. За звичай вміст дрібноти < 3мм збільшується с 5 до 10-20%, а для деяких руд і до 40%. Стирання і руйнування окатишів тим більше, чим вище їх початкова міцність і менший вміст порожньої породи. По мере збільшення ступеню металізації міцність окатишів збільшується але не досягає початого значення. Можливо також використання сирих окатишів. Однак при цьому різко збільшується кількість дрібноти у шихті з-за їх руйнування.