

## МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ

Дослідженню кінетики будь-яких процесів, в тому числі і металургійних, присвячено у багато разів більше робіт, ніж дослідженню термодинаміки. Це пов'язано, насамперед, з багатогранністю і складністю цих процесів, з великим числом чинників, по-різному впливаючих на окремі ланки гетерогенних процесів, їх багатостадійністю, складністю встановлення режиму і ін. Хімічна (формальна) кінетика оперує такими поняттями і характеристиками як реакції 1-го, 2-го і більш високого порядку, оборотні і безповоротні реакції, послідовні і/або паралельні реакції. Реальні процеси можуть бути поєднанням декількох типів реакцій, що мають різні характеристики і, до того ж, на них накладається вплив явищ масо- та теплообміну, структурні чинники, агрегатний стан і т.п. Оцінка швидкості процесу вимагає знання його механізму. Тому звичайно дослідження кінетики процесу проводиться одночасно з вивченням і його механізму.

Більшість металургійних процесів протікає в гетерогенних системах і тому включають ланки масообміну і хімічну ланку, які розвиваються послідовно: доставка реагентів до місця реакції - хімічна реакція,- відведення продуктів. Швидкісні можливості окремих ланок характеризуються коефіцієнтами дифузії, константами масовіддачі, константами швидкостей хімічних реакцій. Ці показники дослідники визначають експериментально, підбираючи режим процесу таким, щоб він лімітувався якою-небудь однією ланкою, тобто процес штучно переводять в дифузійний або кінетичний режим. Тоді швидкість процесу, що спостерігається в експерименті прирівнюється до швидкості лімітуючої ланки і це дозволяє знаходити необхідні константи.

Математичний опис гетерогенних процесів найбільш широко проводився для систем типу «газ – тверде». До них відносяться процеси дисоціації-утворення з'єднань, окислювально-відновні процеси, а також велика група каталітичних реакцій на твердому каталізаторі. У металургії ці явища спостерігаються у такому виді металургійних процесів як металургійне випалення, при прямому отриманні заліза і ін.

Розроблені моделі вказаних процесів діляться на фронтальні, об'ємні і моделі розмитого фронту. Фронтальні моделі передбачають, що процес чітко локалізується на геометричному кордоні, що розділяє початкову фазу і фазу продукту взаємодії початкової фази з газом. Згідно з об'ємною моделлю процес розвивається відразу у всьому об'ємі зразка, а модель розмитого фронту вважає, що фронт реакції має не геометричний кордон, а

фізичний, тобто має деяку глибину, на якій розвивається реакція і є суміш початкової фази і твердого продукту. З'явилися і універсальні моделі, в яких процес може розвиватися у всьому об'ємі, фронтально або при розмитому фронті в залежності від параметрів процесу і структурних особливостей зразку.

Однією з перших моделей відновлення оксиду заліза газом була модель Стальхане (див. [16]), а найбільш повною першою моделлю одноступінчатого відновлення заліза воднем або СО була модель розмитого фронту С.Т. Ростовцева [16]. Монофронтальна модель відновлення часто використовувалася в роботах японських дослідників, перший варіант якої був описаний Яго і Оно [17].

### 3.1. Фронтальні моделі відновлення $\text{Fe}_2\text{O}_3$ газовими сумішами

Перша публікація про аналітичне рішення кінетики газового відновлення вищого оксиду заліза з урахуванням розвитку одночасного відновлення всіх оксидів заліза (гематита - G, магнетита - M і вюстита - W) була зроблена Спітцером, Маннінгом й Філбруком. Модель була названа поліфронтальною. Нижче розглянуті варіанти застосування рішення задачі щодо випадків ступінчастого відновлення пористих сферичних зразків з оксидів заліза газовими сумішами  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}/\text{CO}_2$  і ін. у вигляді трьох-, двох- і однофронтальної моделі.

#### 3.1.1. Трьохфронтальна модель

**Концептуальна модель.** Зразок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  сферичної форми, радіусом  $r_0$  і пористістю  $\epsilon_0$  обтікається воднем при нормальному тиску і заданій температурі  $T$ . Через деякий час, в об'ємі зразка формуються зони реагування  $\text{Fe}/\text{W}$ ,  $\text{W}/\text{M}$  і  $\text{M}/\text{G}$ , у вигляді поверхонь, що розділяють позначені фази. Реакційні поверхні (фронти реакції) розташовуються еквідистантно від поверхні зразка. Для сферичного зразка вони мають вигляд сферичних поверхонь, радіуси яких ( $r_{\text{Fe}}$ ,  $r_{\text{W}}$ ,  $r_{\text{M}}$ ) зменшуються за ходом процесу відновлення з швидкостями, що залежать від дифузійної проникності початкової фази і фаз, що утворюються, а також від швидкісних можливостей хімічних реакцій на фронтах:

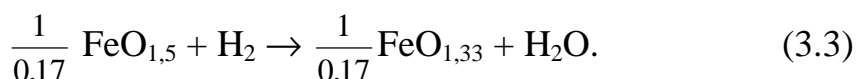
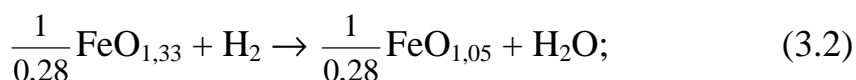
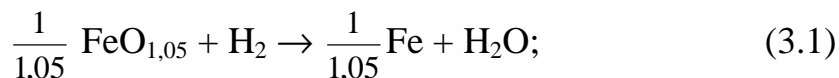


Схема розташування фронтів реагування і відповідних ним концентрацій відновника показана на рис. 1.

При розробці моделі був прийнятий ряд допущень:

- всі окислювально-відновні реакції протікають на поверхнях розділу фаз, тобто є фронтальними;
- розміри зразка ( $r_0$ ) залишаються незмінними при фазових перетвореннях, але внаслідок відмінності щільності фаз відбувається зміна пористості кожної з них;
- в порах має місце «вільна» дифузія газів, тобто  $D_{12} = D_{21}$ .

Потік  $H_2$  направлений до центра зразка і на кожному реакційному фронті частина його (що перевищує рівноважне значення для відповідної реакції) витрачається на відновлення відповідної фази. Внаслідок вибраної концепції фронтальності процесу, прийнято, що швидкості перенесення реагентів і хімічних реакцій для послідовних процесів рівні, а для послідовно-паралельних процесів їх можна обчислити, користуючись схемами аналогічними послідовно-паралельним електричним ланцюгам.

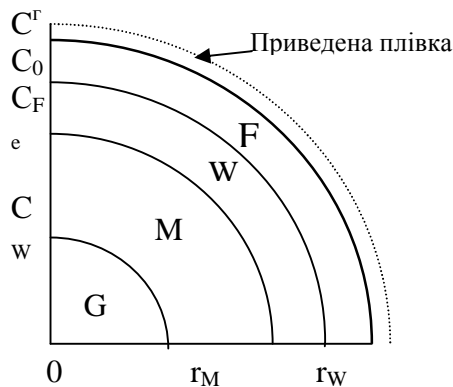


Рис. 3.1. Схема розподілу фронтів реагування при відновленні  $Fe_2O_3$  воднем.  
Позначення: G - гематит ( $FeO_{1,5}$ ), M-магнетит ( $FeO_{1,33}$ ), W-вюстит ( $FeO_{1,05}$ ),  $C_i$  - концентрація  $H_2$  із зовнішньої сторони фронту

При розробці схеми розрахунку послідовно-паралельних процесів, що мають місце при відновленні гематиту, швидкості дифузії і хімічних реакцій представляли в формі аналогічній закону Ома: різниця концентрацій - це аналог різниці потенціалів, швидкість - це аналог амперажу, інші співмножники - аналог опору. Тоді, наприклад, для швидкості дифузії  $H_2$  через шар заліза і хімічної реакції на фронті W/Fe маємо рівняння:

$$\left. \begin{aligned} v_D^{Fe} &= D_e^{Fe} \frac{4pr_0 r_{Fe}}{(r_0 - r_{Fe})} (C_0 - C_{Fe}) \\ v_X^{Fe} &= k_s^{Fe} (1 + 1/K^{Fe}) 4pr_{Fe}^2 (C_{Fe} - C_{Fe}^*) \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

де:  $D_e^{Fe}$  - коефіцієнт дифузії  $H_2/H_2O$  через шар заліза

$n_D^{Fe}, n_X^{Fe}$  - швидкості дифузії через Fe і хімічної реакції (1)

$r_0, r_{Fe}$  - радіуси поверхонь зразку та фронту W/Fe

$C_0, C_{Fe}$  - концентрації  $H_2$  на поверхні зразку і на фронті W/Fe.

Тоді опором дифузійному потоку через шар заліза буде вираз:

$$R_D^{Fe} = 1 / \left( D_e^{Fe} \frac{4pr_0 r_{Fe}}{(r_0 - r_{Fe})} \right) \quad (3.5)$$

Запишемо опори дифузійному переносу (індекс D) і хімічним реакціям (індекс X) на реакційних фронтах для кожної фази:

$$R_D^\Gamma = \frac{1}{4pr_0^2 K_g}; \quad R_D^M = \frac{r_W - r_M}{4pr_M r_W D_e^M}; \quad (3.6)$$

$$R_D^W = \frac{r_{Fe} - r_W}{4pr_W r_{Fe} D_e^W}; \quad R_D^{Fe} = \frac{r_0 - r_{Fe}}{4pr_{Fe} r_0 D_e^{Fe}}; \quad (3.7)$$

$$R_X^j = \frac{1}{4pr_j^2 k_j^j (1 + 1/K_j)}; j = M, W, Fe. \quad (3.8)$$

Схема розподілу швидкостей і опорів для потоку водню і 3-х фронтів реагування дана на рис. 3.2. Для водяної пари схема має той же вигляд і її продовження показано пунктиром.

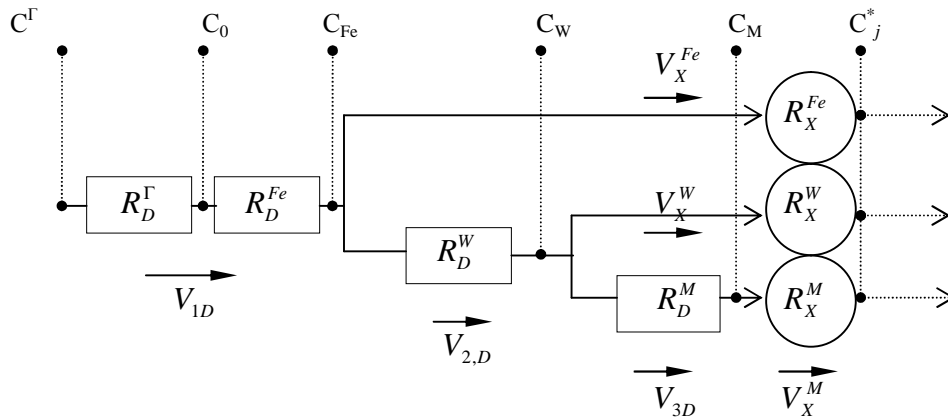


Рис. 3.2. Схема дифузійно-хімічних опорів і швидкостей в трьохфронтальній моделі відновлення  $Fe_2O_3$  воднем.

Використовуючи схему рис. 2, можна скласти **алгоритм рішення задачі**. Розрахунок починаємо з кінця схеми. Приймаємо, що в сталому режимі процесу:

$$\left. \begin{aligned} V_{3D} &= V_X^M \\ V_{2D} &= V_{3D} + V_X^W \\ V_{1D} &= V_{2D} + V_X^{Fe} \end{aligned} \right\} \quad (3.9)$$

Опір послідовних і паралельних ділянок ланцюга складається згідно із законом Ома:

$$\left. \begin{aligned} La &= R_D^M + R_X^M \\ Lb &= 1/(1/La + 1/R_X^W) \\ Lc &= Lb + R_D^W \\ Ld &= 1/(1/Lc + 1/R_X^{Fe}) \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

Використовуючи (9), (10) і рис. 2 запишемо:

$$V_{3D} = \frac{C_W - C_M}{R_D^M} = \frac{C_M - C_M^*}{R_X^M} \Rightarrow \boxed{V_{3D} = \frac{C_W - C_M^*}{La}}, \quad (3.11)$$

$$V_{2D} = V_{3D} + V_X^W = \frac{C_W - C_M^*}{La} + \frac{C_W - C_W^*}{R_X^W} \Rightarrow \boxed{V_{2D} = \frac{C_W - C_2^{**}}{Lb}}, \quad (3.12)$$

тут  $C_2^{**} = Lb \left( \frac{C_M^*}{La} + \frac{C_W^*}{R_X^W} \right)$  - узагальнена рівноважна концентрація газу в об'ємі зразку між центром і фронтом W/M.

Аналогічними перетвореннями знаходимо швидкість  $V_{1D}$ , яка є, одночасно, і сумарною (що спостерігається) швидкістю процесу.

З схеми рис. 3.2 бачимо, що швидкість дифузії газу через шар в'юститу можна знаходити з рівняння:

$$V_{2D} = \frac{C_{Fe} - C_W}{R_D^W}, \quad (3.13)$$

що дозволяє отримати 
$$V_{2D} = \frac{C_{Fe} - C_2^{**}}{Lc}. \quad (3.14)$$

Далі:

$$\begin{aligned} V_{1D} &= V_{2D} + V_X^{Fe} = \frac{C_{Fe} - C_2^{**}}{Lc} + \frac{C_{Fe} - C_{Fe}^*}{R_X^{Fe}} = \\ &= \frac{C_{Fe}}{Ld} - \left( \frac{C_2^{**}}{Lc} + \frac{C_{Fe}^*}{R_X^{Fe}} \right); \quad V_{1D} = \frac{C_{Fe} - C_1^{**}}{Ld}; \end{aligned} \quad (3.15)$$

тут:  $C_1^{**} = Ld \left( \frac{C_2^{**}}{Lc} + \frac{C_{Fe}^*}{R_X^{Fe}} \right)$  - узагальнена рівноважна концентрація в об'ємі зразку між центром і фронтом Fe/W. Щоб позбутися невідомої  $C_{Fe}$  в (15) скористаємося рівнянням (див. рис. 3.2):

$$V_{1D} = \frac{C^{\Gamma} - C_{Fe}}{R_D^{\Gamma} + R_D^{Fe}}. \quad (3.16)$$

Остаточно маємо:

$$V_{1D} = \frac{C^{\Gamma} - C_1^{**}}{R_D^{\Gamma} + R_D^{Fe} + Ld} \text{ або: } V_{1D} = \frac{C^{\Gamma} - C_1^{**}}{Rs}. \quad (3.17)$$

Таким чином, на основі заданих параметрів, можна розрахувати швидкість  $V_{1D}$ , а з (15) знайти  $C_{Fe}$ . Через  $C_{Fe}$ , знаходимо  $V_X^{Fe} = (C_{Fe} - C_{Fe}^*) / R_X^{Fe}$ , а потім  $V_{2D}$ ,  $C_W$  і т.д., тобто розподіл швидкостей реакцій і складу газу кожного фронту. За цими даними стає можливим визначення швидкостей просування фронтів реагування і ступенів відновлення кожної фази і всього зразку.

Дійсно, швидкість реакції виражає кількість молей кисню, що віднімається у даної фази за секунду. Тоді, для розрахунку швидкості переміщення кожного фронту, треба розділити отримані значення швидкостей

відповідних хімічних реакцій на реакційну поверхню і щільність кисню даної фази з урахуванням його частки ( $\phi_j$ ), що віднімається у даної фази.

$$\Delta r_j / \Delta \tau = V_X^j / (4\pi r_j^2 \rho_{o,j} \phi_j), \quad j = M, W, Fe. \quad (3.18)$$

Тут:  $\Delta r_j$  – переміщення фронту при утворенні фази  $j$ ,

$\rho_{o,j}$  – щільність по кисню фази  $j$ ,

$\phi_j$  – частка кисню, що віднімається при відновленні фази,  $j$  ( $\phi_M = 1/9$ ,  $\phi_{Fe} = 0,7$ ;  $\phi_W = 1 - 0,7 - 1/9 = 0,188$ ).

Ступені відновлення окремих фаз визначаємо по радіусах фронтів

$$\omega_j = (r_0^3 - r_j^3) / r_0^3, \quad (3.19)$$

а ступінь відновлення всього зразка знаходимо з урахуванням розподілу кисню по окремих фазах:

$$\omega_{\text{заг}} = [(r_0^3 - r_{Fe}^3) + 0,299(r_{Fe}^3 - r_W^3) + 0,111(r_W^3 - r_M^3)] / r_0^3. \quad (3.20)$$

### 3.1.2. Двохфронтальна модель

**Концепція моделі.** При відновленні шару обкотишів або руди газовий потік насичується продуктами процесу і його склад може стати рівноважним для однієї або двох фаз нижчої ступені окислення. У цьому випадку процес в цій зоні шару протікає за двох- або монофронтальної схемі. При моделюванні процесу в шарі шихти ці явища потрібно враховувати через підключення двох- або монофронтальної моделі процесу. Такі моделі корисні, також, при дослідженні процесу відновлення окислювально-відновними газовими сумішами. Розглянемо, як приклад, випадок відновлення гематиту газовою сумішшю  $H_2/H_2O$ , склад якої не дозволяє відновлюватися вюстити до заліза. Тобто:

$$C_{Fe}^* > C^{\Gamma} > C_W^*. \quad (3.21)$$

На схемі рис.3.3 збережені позначення, використані в трьохфронтальній моделі. Складемо необхідні рівняння, аналогічно з попереднім варіантом.

$$V_{3D} = V_D^M + V_X^M; \quad (3.22)$$

$$V_{2D}'' = V_{3D} + V_X^W; \quad (3.23)$$

$$La = R_D^M + R_X^M; \quad (3.24)$$

$$Lb = \left( \frac{1}{La} + \frac{1}{R_X^W} \right)^{-1}; \quad (3.25)$$

$$Lc = Lb + R_D^W; \quad (3.26)$$

Рівняння (11) і (12) з трьохфронтальної моделі мають той же самий вигляд і у двофронтальній моделі тільки з урахуванням  $V_{2D}'' = V_{2,D}$ . Щоб позбутися невідомої  $C_W$  в (12) використовуємо шлях, як у (15)-(17), і тоді маємо

$$V_{2D}'' = \frac{C^\Gamma - C_2^{**}}{R_S} \quad (3.27)$$

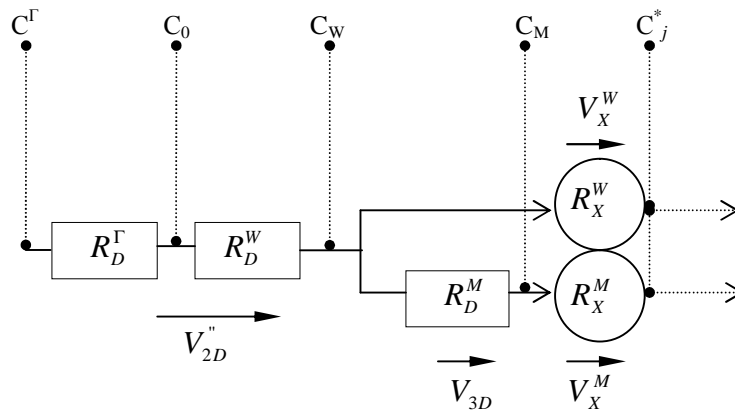


Рис. 3.3. Схема дифузійно-хімічних опорів і швидкостей у двохфронтальній моделі відновлення  $Fe_2O_3$  воднем

**Послідовність розрахунку (алгоритм) також зберігається колишньою:**

- визначаємо всі опори, рівноважні концентрації, константи;
- знаходимо  $V_{2D}''$  з (27);
- знаходимо  $C_W = C_2^{**} + V_{2D}'' \cdot Lb$  з (12);
- знаходимо  $V_X^W$  з  $V_X^W = (C_W - C_W^*) / R_X^W$ ;
- знаходимо  $V_{3D} = V_{2D}'' - V_X^W$  з (23);
- знаходимо  $C_M = C_M^* + V_{3D} \cdot R_X^M$  з (11);
- знаходимо  $\Delta r_j$  з (18) за заданими  $\Delta \tau$  та  $r_{j,\tau} = r_{j,\tau+\Delta\tau} - \Delta r_j$ ;
- знаходимо ступені відновлення окремих фаз (19) і всього зразка (20).

Для підвищення точності розрахунку можна зменшувати крок за часом або застосовувати для рішення диференціального рівняння швидкості замість кінцевих різниць (18) більш точні методи, наприклад, метод Рунге-Кутта.

### 3.1.3. Монофронтальна модель

Цю модель часто називають монофронтальною (MFM) або моделлю ядра, що скорочується. Використовуємо для рішення задачі той же підхід, який був застосований вище і, зберігши ті ж допущення і позначення, запишемо, використовуючи рис. 4, основні рівняння і алгоритм розрахунку MFM.

Монофронтальний режим процесу можна здійснити для умов

$$C_M^* < C^\Gamma < C_W^*, \quad (3.28)$$

або провести послідовне ступінчасте відновлення кожної фази, регулюючи склад газової фази

$$\left. \begin{aligned} C_M^* < C^\Gamma < C_W^*, & / G \rightarrow M / \\ C_W^* < C^\Gamma < C_{Fe}^*, & / M \rightarrow W / \\ C^\Gamma > C_{Fe}^*. & / W \rightarrow Fe / . \end{aligned} \right\} \quad (3.29)$$

Розглянемо, для прикладу, відновлення вищого оксиду заліза на рівні  $G \rightarrow M$ . З рис. 4 можна записати:

$$V_{3D} = \frac{C^\Gamma - C_0}{R_D^\Gamma} = \frac{C_0 - C_M}{R_D^M} = \frac{C_M - C_M^*}{R_X^M} \quad (3.30)$$

або:

$$\boxed{V_{3D} = \frac{C^\Gamma - C_M^*}{R_S}}, \quad (3.31)$$

де:  $R_S = R_D^\Gamma + R_D^M + R_X^M = R_D^\Gamma + La$ .

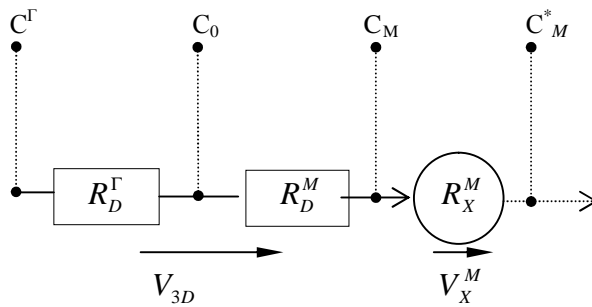


Рис. 3.4. Схема дифузійно-хімічних опорів і швидкостей в монофронтальній моделі відновлення  $Fe_2O_3$  воднем

Даний випадок можна надалі вирішити наближеним методом, як описано в двохфронтальній моделі, або аналітично. Розглянемо аналітичне рішення.

Швидкості дифузії і хімічної реакції на фронті при сталому процесі рівні. Визначимо їх через  $V$  - швидкість процесу, що спостерігається. Цю швидкість можна виразити через зміну маси зразку за одиницю часу або через зміну ступеню відновлення  $G$  до  $M$ . В першому випадку

$$V = -\frac{\partial m_M}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{4}{3} \rho r_M^3 r_0 \right). \quad (3.32)$$

Ступінь відновлення ( $w_M$ ) можна виразити через радіус фронту:

$$w_M = \frac{r_0^3 - r_M^3}{r_0^3} = 1 - \left( \frac{r_M}{r_0} \right)^3, \quad (3.33)$$

звідки:

$$r_M = r_0 (1 - w_M)^{1/3}. \quad (3.34)$$

Підставимо (34) в (32) і отримаємо:

$$V = \frac{4}{3} \rho r_0 r_0^3 \frac{\partial w_M}{\partial t}. \quad (3.35)$$

Прирівнявши (31) і (35), з урахуванням (6), (8) і (34), отримаємо:



$$\frac{\partial w_M}{\partial t} = \frac{3(C^{\Gamma} - C_M^*)}{r_0 r_0 \left[ \frac{1}{K_g} + \frac{r_0(r_0 - r_M)}{r_M D_e} + \frac{r_0^2}{k_{s,M}(1+1/K_M)} \right]}. \quad (3.36)$$

Розділивши змінні і проінтегрувавши (36) з урахуванням початкових умов: при  $\tau = 0$ ,  $\omega = 0$ , отримаємо

$$\tau = \frac{r_0 r_{0,M}}{C^{\Gamma} - C_M^*} \left[ \frac{w_M}{3K_g} + \frac{3 - 3(1 - w_M)^{2/3} - 2w_M}{6D_e} r_0 + \frac{1 - (1 - w_M)^{1/3}}{k_s^M (1 + 1/K_M)} \right]. \quad (3.37)$$

Використаємо вираз  $F = 1 - (1 - w)^{1/3}$  і приведемо (37) до виду:

$$\tau = \frac{r_0 r_{0,M}}{C^{\Gamma} - C_M^*} \left[ \frac{w_M}{3K_g} + \frac{3F^2 - 2F^3}{6D_e} r_0 + \frac{F}{k_s^M (1 + 1/K_M)} \right]. \quad (3.38)$$

Коефіцієнт дифузії суміші  $H_2$ - $H_2O$  знаходимо з  $D = 2,617 \cdot 10^{-05} \cdot T^{1,83}$   
Для промислових зразків (обкотишів):

$$R_0 = 0,3 \div 1 \text{ см}; \quad q = 1,2 \div 2; \quad K_g = 10 \div 100 \text{ см/с}; \quad \varepsilon_0 = 0,15 \div 0,40.$$

#### *Безрозмірна форма монофронтальної моделі*

Рівняння (38) легко перетворюється на безрозмірну форму, зручну для аналізу і порівняння кінетики фронтального відновлення матеріалів, що розрізняються за розміром, формою, складом і природою. Для цього помножимо праву і ліву частини рівняння (38) на  $D/r_0^2$  і, після перетворень і підстановок чисел подібності і інших безрозмірних параметрів, отримаємо

$$Fo = j \left[ \frac{2w}{3Sh} + \frac{3F^2 + 2F^3}{l} + \frac{F}{Rs(1 + 1/K_j)} \right], \quad (3.39)$$

де:  $Fo = \frac{tD}{r_0^2}$  – критерій Фур'є;  $\varphi = \frac{r_0}{\Delta C}$  – відношення щільності твер-

дого тіла й густини (концентрації) газу;  $Sh = \frac{K_g 2r_0}{D}$  – критерій Шервуда;  $\lambda$

$= \frac{D_e}{D} = \frac{e}{q}$  – лабіринтний фактор;  $Rs = \frac{k_s r_0}{D}$  – безрозмірний параметр, що

використовувався Тіле-Зельдовичем (каталіз у пористому тілі) та Ростовцевим (кінетична задача).

#### *Ідентифікація параметрів моделі (зворотна задача кінетики)*

Визначення (ідентифікація) фізико-хімічних параметрів процесу (констант швидкостей реакцій, коефіцієнтів дифузії, теплофізичних характеристик і т.д.) є важливою задачею будь-якої дослідницької лабораторії. Для цього використовуються різноманітні фізичні, хімічні методи з подальшою математичною обробкою їх результатів. У останні роки завдяки розвитку обчислювальної техніки і математичного моделювання став широко впроваджуватися метод ідентифікації параметрів процесу або явища шля-

хом порівняння результатів прямого і обчислювального експерименту. При цьому шукані параметри в математичній моделі змінюються за спеціальною програмою для мінімізації відмінностей кінетичних кривих. Найбільш простим випадком рішення подібної задачі є метод найменших квадратів, що застосовується для кінетичного рівняння, представленого у вигляді лінійного рівняння. Існує ряд математичних прийомів, що дозволяють приводити нелінійні рівняння до лінійної форми. Нижче наведений приклад лінеаризації складного рівняння кінетики і ідентифікації параметрів процесу.

У моделі, представленій рівнянням (39) незалежним параметром є ступінь перетворення ( $\omega$ ), залежним параметром виступає критерій Фур'є ( $Fo$  - як безрозмірний час), а параметрами моделі служать: критерій Шервуду ( $Sh$ ), лабіринтний фактор ( $\lambda$ ) і кінетичний параметр ( $Rs$ ). Величини параметрів моделі можна визначати незалежним розрахунком, а якщо це неможливе, то проводять кінетичний експеримент і вирішують зворотну кінетичну задачу – знаходять параметри моделі. Цей прийом називають ідентифікацією параметрів. Розглянемо його на прикладі моделі (39). Нехай з експерименту відома залежність  $Fo = f(\tau)$ ,  $a$  розрахунком визначений критерій Шервуду. Тоді можна (39) звести до рівняння прямої лінії і знайти параметри, що залишилися методом найменших квадратів. Розділимо (39) на  $\phi$  і  $F$  після чого отримаємо

$$\left( \frac{Fo}{j} - \frac{2w}{3Sh} \right) / F = \frac{1}{I} (3F - 2F^2) + \frac{1}{Rs(1+1/K_j)}. \quad (3.40)$$

Позначимо:  $Y = \left( \frac{Fo}{j} - \frac{2w}{3Sh} \right) / F$ ;  $x = 3F - 2F^2$ ;  $a_1 = 1/I$ ;  $a_0 = \frac{1}{Rs(1+1/K_j)}$

і отримаємо рівняння прямої лінії  $Y = a_0 + a_1x$ . Визначаючи методом найменших квадратів коефіцієнти лінійного рівняння  $a_0$  і  $a_1$ , знаходимо параметри моделі, а потім - параметри процесу.

### 3.1.4. Багатофронтальна модель процесу випалення залізо-оксидного обкотишу з центральним вугільним ядром

**Концептуальна модель.** При випаленні обкотишу отриманого шляхом накопчення магнетитового концентрату на вугільне ядро можуть відбуватися декілька процесів одночасно: окислення магнетитової оболонки до гематиту (фронт M/G), окислення вуглецю (фронт C/CO<sub>2</sub>,CO), відновлення-окислення магнетиту (M), вюститу (W) і заліза (Fe) газами CO і CO<sub>2</sub>, що утворюються на фронті C/CO<sub>2</sub>,CO. Співвідношення швидкостей цих процесів, що мають різну кількісну залежність від таких параметрів, як температура, тиск, склад і швидкість газового потоку, пористість і ін., впливають на кінетику сумарного процесу, яку можна представити, наприклад, в формі зміни маси зразку у часі.

Експериментальні дослідження випалення магнетитових обкотишів з ядром з щільного антрацитового штибу показали первинний приріст маси від окислення магнетиту, а потім її безперервний спад, пов'язаний з газифікацією вуглецю. Процес окислення вугілля мав поверхневий характер, тобто розвивався фронтально.

Для зручності подальшого математичного опису процесу приймається, що кисень, який досягає поверхні вугільного ядра, утворює  $\text{CO}_2$ . Він спільно з  $\text{CO}_2$ , що поступає сюди із залізо-оксидного шару, газифікує С до  $\text{CO}$ . Кожний моль  $\text{CO}_2$ , що реагує з вуглецем, утворює 2 молю  $\text{CO}$  у відповідності зі стехіометрією реакції



У той же час кінетика взаємодії С і  $\text{CO}_2$  не підкоряється стехіометрії реакції (41), оскільки як пряма, так і зворотна реакції є реакціями першого порядку. Розпад  $\text{CO}$  відбувається не шляхом прямого зіткнення двох молекул  $\text{CO}$ , а при взаємодії молекули  $\text{CO}$  з адсорбованим на решітці вуглецю киснем у складі кето-комплексу  $(\text{O})_{\text{адс}}$ . Тобто зворотна реакція (41) має перший порядок, якщо утворення кето-комплексу не є лімітуючою ланкою процесу.

При розробці моделі був прийнятий ряд допущень:

- всі окислювально-відновні реакції протікають на поверхнях розділу фаз, тобто є фронтальними;
- розміри залізо-оксидної оболонки ( $r_0$ ,  $r_k$ ) залишаються незмінними при фазових перетвореннях, але внаслідок відмінності щільності фаз відбувається зміна пористості кожної з них;
- окислення вугільного ядра приводить до зменшення його розміру і до появи і зростання зазору між ним і залізо-оксидною оболонкою.

Через деякий час після початку процесу залізо-оксидна оболонка обкотишу може містити 4 фази і мати 3 фронти G/M, M/W, W/Fe.

Потік кисню спрямований до центру зразка і на кожному реакційному фронті частина його витрачається на окислення відповідної фази. Потік  $\text{CO}$ , що утворюється при газифікації вугілля, направлений назовні і зустрічаючись на реакційному фронті з киснем окислюється до  $\text{CO}_2$ . При надлишку  $\text{CO}$  на фронті реакції кисень витрачається до рівноважного з менш окисленою фазою цього фронту, а при надлишку кисню весь  $\text{CO}$  перетворюється в  $\text{CO}_2$ . Зв'язок між потоками  $\text{CO}_2$  і  $\text{CO}$  здійснюється через хімічні реакції на фронтах.

Внаслідок вибраної концепції фронтальності реакцій, швидкості перенесення реагентів і хімічних реакцій для послідовних процесів однакові, а для послідовно-паралельних процесів їх можна обчислити, користуючись схемами аналогічними послідовно-паралельним електричним ланцюгам.

При розробці схеми розрахунку послідовно-паралельних процесів швидкості дифузії і хімічних реакцій представляли в формі аналогічній за-

кону Ома: різниця концентрацій - це аналог різниці потенціалів, швидкість - це аналог амперажу, інші співмножники - аналог опору. Тоді, наприклад, для швидкості дифузії  $O_2$  через шар гематиту маємо рівняння

$$V_{D,O_2}^G = D_{e,O_2}^G \frac{4pr_0r_M}{(r_0 - r_M)RT} (P_{O_2}^H - P_{O_2}^M), \quad (3.42)$$

де:  $D_{e,O_2}^G$  - коефіцієнт дифузії кисню через шар гематиту;  
 $r_0, r_M$  - радіуси поверхні зразка і фронту М/Г;  
 $P_{O_2}^H, P_{O_2}^M$  - парціальні тиски кисню на поверхні зразка і на фронті М/Г.

Тоді опором дифузійному потоку буде вираження

$$R_{D,O_2}^G = 1 / \left( D_{e,O_2}^G \frac{4pr_0r_M}{(r_0 - r_M)RT} \right). \quad (3.43)$$

Розрахунки коефіцієнтів дифузії бінарних газових сумішей проводимо за емпіричними формулами Андруссова. Для багатокомпонентних сумішей використовуємо формулу Уїлки. Наприклад, для СО

$$D_{CO} = \frac{1 - x_{CO}}{\frac{x_{CO_2}}{D_{CO/CO_2}^{CO}} + \frac{x_{N_2}}{D_{CO/N_2}^{CO}} + \frac{x_{O_2}}{D_{CO/O_2}^{CO}}}. \quad (3.44)$$

Запишемо опори дифузійному перенесенню і хімічним реакціям на реакційних фронтах для кожної фази і для кожного газу:

Запишемо опори дифузійному перенесенню і хімічним реакціям на реакційних фронтах для кожної фази і для кожного газу:

$$R_{D,i}^{\Gamma} = \frac{RT}{4pr_0^2 K_i^{\Gamma}}; \quad R_{D,i}^G = \frac{RT(r_0 - r_M)}{4pr_0 r_M D_{e,i}^G}; \quad R_{D,i}^M = \frac{RT(r_M - r_W)}{4pr_W r_M D_{e,i}^M}; \quad (3.45)$$

$$R_{D,i}^W = \frac{RT(r_W - r_{Fe})}{4pr_W r_{Fe} D_{e,i}^W}; \quad R_{D,i}^{Fe} = \frac{RT(r_{Fe} - r_k)}{4pr_{Fe} r_k D_{e,i}^{Fe}}; \quad R_{D,i}^Z = \frac{RT(r_k - r_C)}{4pr_k r_C D_i}; \quad (3.46)$$

$$i = CO, CO_2, O_2, N_2$$

$$R_{X,i}^j = \frac{RT}{4pr_j^2 k_{s,i} (1 + 1/K_i^j)}; \quad i = CO, CO_2, O_2, N_2; \quad j = M, W, Fe. \quad (3.47)$$

Тут індекси  $\Gamma, k, Z, C$  означають газ, кінець залізо-оксидного шару, зазор і вуглець, відповідно.

Схема розподілу швидкостей і опорів для трьох потоків реакційних газів і 4-х фронтів дана на рис. 1.

На ньому прямокутниками позначені опори, а стрілками - напрямки швидкостей потоків газів і реакцій.

Схема загалом представлена трьома лініями потоків газів  $O_2, CO_2$  і СО, пов'язаних між собою через хімічні реакції на фронтах. Такі зв'язки між лініями  $O_2$  і  $CO_2$  представлені на схемі в явному вигляді, а між СО і  $O_2$  передбачається миттєва реакція, що приводить або до повного перетворення СО в  $CO_2$ , при надлишку кисню, або до витрачання кисню до йо-

го рівноважної концентрації на відповідному реакційному фронті, при надлишку CO.

На першій лінії O<sub>2</sub>, пройшовши прилеглий газовий шар і шар гематиту, що утворився, окислює магнетит на фронті G/M (r<sub>M</sub>), а кисень, що залишився після реакції дифундує через шар магнетиту до наступного реакційного фронту, а якщо такого ще немає, то через газовий зазор до поверхні вугільного ядра. Тут кисень окислює вугілля до CO<sub>2</sub> по безповоротній реакції (48)



На другій лінії показаний шлях для потоку CO<sub>2</sub>. За позитивний напрям умовно прийнятий той же напрям, що і у O<sub>2</sub>. Реальний напрям потоку CO<sub>2</sub> визначається градієнтом концентрації CO<sub>2</sub> між сусідніми фронтами.

Оскільки потік CO виникає внаслідок взаємодії CO<sub>2</sub> і O<sub>2</sub> з вугіллям, то він має позитивний напрям від вугільного ядра назовні. Реакція газифікації вуглецю його двооксидом має перший порядок і її швидкість можна представити рівнянням

$$V_{CO_2}^C = \frac{4pr_C^2 k_{s,CO_2}^C (1 + 1/K_{CO_2}^C)}{RT} (P_{CO_2}^C - P_{CO_2}^{*C}) = (P_{CO_2}^C - P_{CO_2}^{*C}) / R_{X,CO_2}^C . \quad (3.49)$$

Тут  $P_{CO_2}^C, P_{CO_2}^{*C}$  - парціальний тиск CO<sub>2</sub> на фронті C/CO<sub>2</sub> і рівноважний для реакції (48). З стехіометрії реакції (48) слідує, що  $V_{CO}^C = 2V_{CO_2}^C$  і оскільки,  $V_{CO}^C = V_{D,CO}^Z$ , то це дозволяє знаходити , тобто склад газу на внутрішній (кінцевій) поверхні залізо-оксидного шару обкотишу. Це, в свою чергу, дозволяє оцінити відновний потенціал газу відносно фаз M і W. Якщо вюстит (W) може відновлюватися, то з'являється шар заліза (r<sub>k</sub> - r<sub>Fe</sub>), через який газовий потік від вугілля проходить без реакції. Тут виконується умова:  $V_{D,CO}^Z = V_{D,CO}^{Fe}$ , з якої знаходимо склад газу на фронті W/Fe. Потім обчислюється швидкість хімічної реакції відновлення вюститу і т.д.

Знання швидкостей хімічних реакцій на фронтах дає можливість обчислювати зміну маси кожної фази і зразка загалом. Так, наприклад, приріст маси зразка, пов'язаний з окисленням магнетиту, в момент t буде рівний

$$\Delta m_s (+) = \Delta m_o^M = 16V_{X,O_2}^M \Delta t , \quad (3.50)$$

а сумарна втрата маси до цього ж моменту включає відновлення оксидів і окислення вуглецю

$$\Delta m_s (-) = \Delta m_{CO}^M + \Delta m_{CO}^W + \Delta m_{CO}^{Fe} + \Delta m_{CO_2}^C . \quad (3.51)$$

Зміна радіуса кожного фронту також може бути обчислена з швидкостей хімічних реакцій. Наприклад для фронту r<sub>M</sub> в момент t

$$\Delta r_M = V_{X,O_2}^M \Delta t / \left( \frac{4}{3} pr_o^M r_M^2 \right) . \quad (3.52)$$

Тоді:  $r_M(t) = r_M(t - \Delta t) - \Delta r_M$ , (3.53)

$$r_M(t) = \left( r_M^3(t - \Delta t) - \Delta t / \left( \frac{4}{3} pr_o^M \right) \right)^{1/3} . \quad (3.54)$$

### Опис рішення моделі ОВЛІГ.

Використовуємо схему, показану на рис. 3.4 для складання алгоритму рішення поставленої задачі.

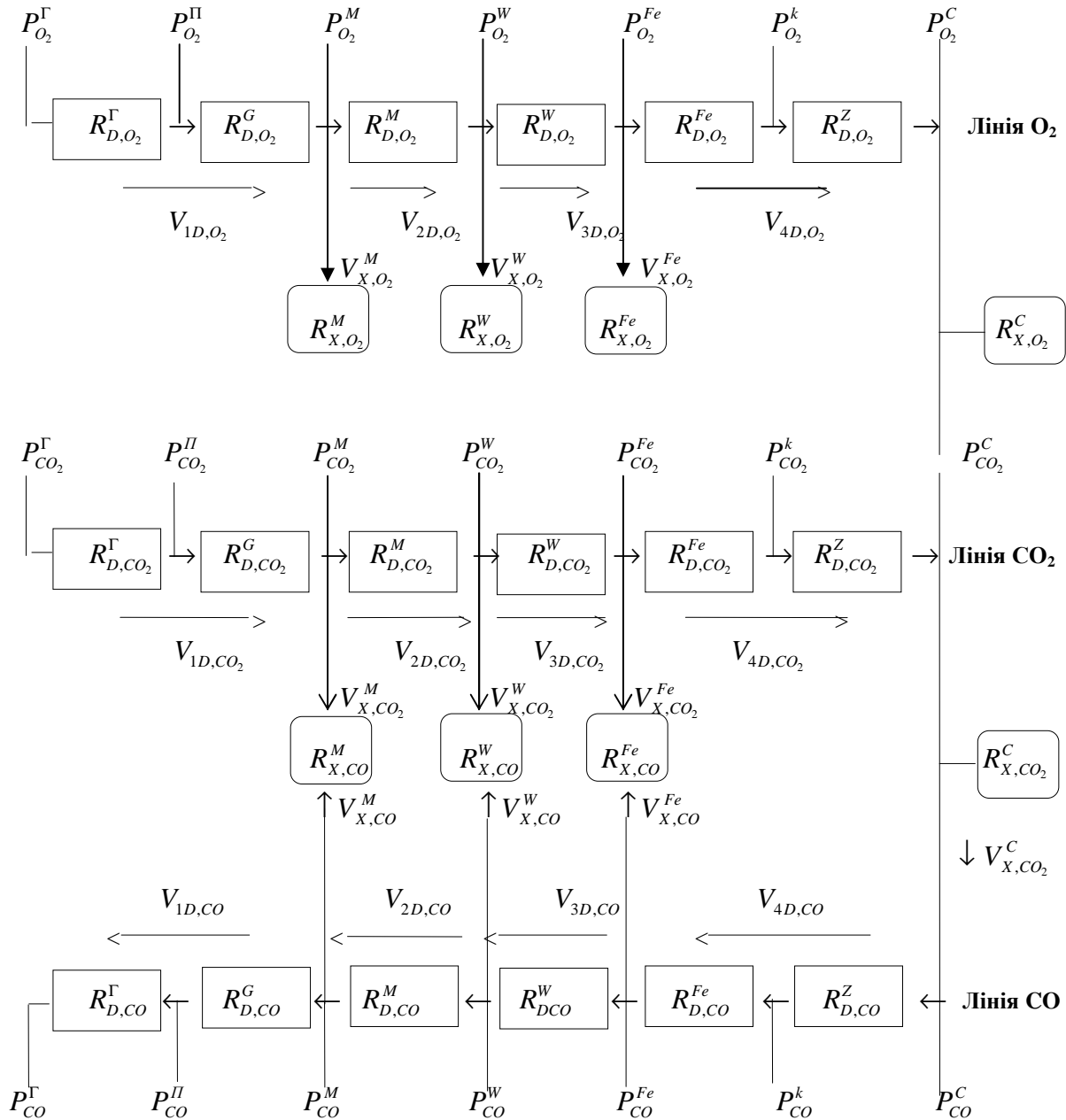


Рис. 3.4. Схема газових потоків і дифузійно-хімічних опорів при обпаленні магнетитового обкотишу з центральним вугільним ядром.

Кожна лінія газу ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ) представляє систему послідовно-паралельних процесів, що замикаються на реакції з вугільним ядром. Крім того, як вказувалося раніше, всі лінії взаємопов'язані на кожному реакцій-

ному фронті через взаємні реакції. Використовуємо для рішення принцип аналогії даної схеми зі схемою послідовно-паралельного електричного ланцюга. Розглянемо для прикладу алгоритм рішення для однієї лінії - лінії кисню.

Розрахунок починаємо з кінця лінії.

Приймаємо, що в сталому режимі процесу

$$V_{D,O_2}^{Fe} = V_{D,O_2}^Z = V_{X,O_2}^C = V_{4D,O_2} \quad , \quad (3.55)$$

$$\left. \begin{aligned} V_{3D,O_2} &= V_{4D,O_2} + V_{X,O_2}^{Fe} \\ V_{2D,O_2} &= V_{3D,O_2} + V_{X,O_2}^W \\ V_{1D,O_2} &= V_{2D,O_2} + V_{X,O_2}^M \end{aligned} \right\} \quad (3.56)$$

Опори послідовних і паралельних ділянок ланцюга складаємо згідно із законом Ома:

$$\left. \begin{aligned} La &= R_{D,O_2}^{Fe} + R_{D,O_2}^Z + R_{X,O_2}^C \\ Lb &= 1/(1/La + 1/R_{X,O_2}^{Fe}) \\ Lc &= Lb + R_{D,O_2}^W \\ Ld &= 1/(1/Lc + 1/R_{X,O_2}^W) \\ Le &= Ld + R_{D,O_2}^M \\ Lf &= 1/(1/Le + 1/R_{X,O_2}^M) \\ Lq &= Lf + R_{D,O_2}^\Gamma + R_{D,O_2}^G \end{aligned} \right\} \quad (3.57)$$

Використовуючи (16) запишемо:

$$V_{3D,O_2} = V_{4D,O_2} + V_{X,O_2}^{Fe} = \frac{P_{O_2}^{Fe} - P_{O_2}^{*C}}{La} + \frac{P_{O_2}^{Fe} - P_{O_2}^{*Fe}}{R_{X,O_2}^{Fe}} = P_{O_2}^{Fe} \left( \frac{1}{La} + \frac{1}{R_{X,O_2}^{Fe}} \right) - \left( \frac{P_{O_2}^{*Fe}}{R_{X,O_2}^{Fe}} + \frac{P_{O_2}^{*C}}{La} \right) = \frac{P_{O_2}^{Fe} - P_{3,O_2}^{**}}{Lb} \quad (3.58)$$

Тут:  $P_{3,O_2}^{**} = Lb \left( \frac{P_{O_2}^{*Fe}}{R_{X,O_2}^{Fe}} + \frac{P_{O_2}^{*C}}{La} \right)$  - узагальнена рівноважна концентрація газу в об'ємі між фронтом W/Fe і поверхнею вугільного ядра.

Швидкість дифузії через шар вюститу з урахуванням (58) може бути записана:

$$V_{3D,O_2} = \frac{P_{O_2}^W - P_{O_2}^{Fe}}{R_{D,O_2}^W} = \frac{P_{O_2}^{Fe} - P_{3,O_2}^{**}}{Lb} \Rightarrow V_{3D,O_2} = \frac{P_{O_2}^W - P_{3,O_2}^{**}}{Lc} \quad (3.59)$$

Аналогічним образом знаходимо і інші вирази для швидкостей:

$$V_{2D,O_2} = \frac{P_{O_2}^M - P_{2,O_2}^{**}}{Le} \quad V_{1D,O_2} = \frac{P_{O_2}^\Gamma - P_{1,O_2}^{**}}{Lq} \quad (3.60)$$

$$\text{Тут: } P_{2,O_2}^{**} = Ld \left( \frac{P_{O_2}^{*W}}{R_{X,O_2}^W} + \frac{P_{3,O_2}^{**}}{Lc} \right) \quad \text{і} \quad P_{1,O_2}^{**} = Lf \left( \frac{P_{O_2}^{*M}}{R_{X,O_2}^M} + \frac{P_{2,O_2}^{**}}{Le} \right) \quad (3.61)$$

Алгоритм рішення системи рівнянь (55) - (60) наступний.

(3.62)

Виходячи з початкових умов стану реакційних фронтів і концентрацій газів на них, а в подальшому із значень попереднього кроку за часом, розраховуємо всі опори (5)-(6) і (17), а потім узагальнені рівноважні концентрації (21). Далі послідовно знаходимо за (3.62).

Той же принцип рішення зберігається і для ліній  $\text{CO}_2$  і  $\text{CO}$ . Всі три лінії розраховуються паралельно з перерахунком складів газу і радіуса кожного реакційного фронту.

#### Робота програми.

На базі отриманого алгоритму підготовлена програма ОВЛІГ. Початкові дані для роботи програми: температура ( $T$ ), радіуси оболонки (зовнішній -  $R_0$  і внутрішній -  $R_k$ ), загальний тиск -  $P_s$ , парціальні тиски складових газового потоку ( $P_{\text{O}_2}$ ,  $P_{\text{CO}}$ ,  $P_{\text{CO}_2}$ ), пористість -  $\epsilon$ , щільність магнетитової оболонки  $\rho_0$  і вугілля  $\rho_c$ , крок за часом -  $\Delta t$ .

З основної програми здійснюється виклик підпрограми розрахунку коефіцієнтів дифузії чотирьохкомпонентної газової суміші, а також констант масовідачі і підпрограми розрахунку опорів, швидкостей, складів газу на реакційних фронтах, зміни маси і радіусів кожної з фаз.

У програмі використовується біля двох десятків різних констант процесу, частина з яких отримана розрахунком, а частина - з спеціально проведених для цього експериментів. У зв'язку з цим модель виявилася дуже чутливою до значень констант і вимагає додаткового дослідження для отримання хорошої збіжності з досвідом.

При проведенні обчислювального експерименту на моделі можна варіювати температуру ( $T$ ), радіуси оболонки ( $R_0$ ) і вугільного ядра ( $R_c$ ), пористість ( $\epsilon$ ), вміст кисню в газовому потоку ( $P_{\text{O}_2}$ ) і ін.

Кожна кінетична крива являє собою екстремальну лінію з явним максимумом, що розділяє початковий період приросту маси від окислення оксидів заліза (в основному магнетиту) і подальший період спаду маси від окислення вуглецю і можливого відновлення оксидів заліза. Всі перераховані вище параметри впливають на кінетику процесу і тому є значущими.

Вигляд розрахункових кінетичних кривих співпадає за формою з кінетичними кривими прямого фізико-хімічного експерименту. Найбільш могутнім параметром процесу, як і очікувалося, виявилася температура,



особливо на стадії окислення вуглецю. При відносно невеликому прискоренні на ділянці окислення магнетиту із зростанням температури, прискорення окислення вуглецю під оболонкою гематиту помітно більше. Це пов'язано з різною величиною енергії активації цих двох процесів.

Вплив розмірів оболонки і вугільного ядра перевіряли при пропорційному збільшенні  $R_0$  і  $R_C$  і при  $R_0 = \text{const}$  і змінному  $R_C$ .

Збільшення розміру обкотиша при постійному змісті початкового вуглецю подовжує час випалення до міри, що задається при збереженні форми кривої. Збільшення радіуса обкотиша в два рази збільшує його масу 8 разів, а час повного окислення збільшився усього в 3.1 раз. На ділянці утворення гематитової оболонки ефект трохи нижче, але все ж достатній, щоб рекомендувати збільшення розміру обкотиша для збільшення продуктивності обпалювального агрегату.

З зростанням радіуса вугільного ядра при  $R_0 = \text{const}$  збільшується зміст вуглецю в обкотиші (0.8%, 6.4% і 21.1%) і знижується частка магнетиту, що, природно, скорочує час окислення останнього.

Збільшення пористості магнетитової оболонки змістило положення ділянці окислення вуглецю і час досягнення точки максимуму в меншу сторону, що пов'язано із зменшенням частки магнетиту в оболонці.

Двох- і чотирикратне збільшення вмісту кисню в газовому потоку привело до явного прискорення, як на ділянці окислення магнетиту, так і на ділянці окислення вугілля.

#### Експериментальне дослідження кінетики випалення магнетитового брикету з вугільним ядром.

Експерименти по кінетиці випалення рудовугільних зразків проводилися з пресованими брикетами з магнетитового концентрату і шматочка вугілля близького до сферичної форми.

Брикети мали форму циліндра діаметром 1.5 см і висотою 1.5 см, в центрі якого розташований шматочок вугілля масою 0.4 м.

Досліди проводили на термогравіметричній установці з безперервним контролем маси зразка. Брикет підвішувався до чутливого елемента автоматичної ваги на підставці з платинової сітки. Досліди проводили при  $950^{\circ}\text{C}$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$  і  $1050^{\circ}\text{C}$  і витраті повітря 1 л за хвилину.

### **3.1.5. Багат шарова тріступінчата модель газового відновлення залізооксидного обкотишу ONION.**

**Концептуальна модель.** Пропонується математична модель для опису кінетики газового відновлення пористого сферичного зразка з оксидів металу. Параметрами системи і процесу є температура, тиск, склад і швидкість газового потоку, а також кінетичні характеристики реагентів: константи швидкості хімічних реакцій і масовіддачі, коефіцієнти дифузії і

ін. Початковий оксидний зразок характеризується розміром, пористістю, змістом мінералів.

У даному варіанті моделі передбачено збереження початкового радіуса зразка по ходу процесу, як це має місце в обкотишах, що містять зв'язку з матеріалу, що не відновлюється, і завдяки цьому стабілізує структуру обкотиша. Кисень, що видаляється при відновленні зразка, приводить до зміни пористість матеріалу. Вона розраховується по ходу процесу у всіх зонах реагування. Розглянемо приклад моделі для випадку відновлення обкотиша з суміші оксидів заліза, що містять «пусту породу», газовим потоком  $H_2 + H_2O$ .

По моделі ONION (цибулина) обкотиш умовно ділиться на задане число (N) диференціальних кульових шарів рівної товщини, в кожному з яких відбувається реакція взаємодії оксидів заліза, що є в ньому, з газовою сумішшю  $H_2 + H_2O$ . Склад останньої залежить від швидкісних можливостей дифузії газів з сусідніх шарів і швидкостей взаємодії їх з оксидами заліза кульового шару. Внаслідок відновлення, в кожному кульовому шарі обкотиша змінюється не тільки відносна кількість гематиту, магнетиту, вюститу і заліза, але і пористість кожної з фаз і склад газу. Відновлення оксидів заліза відбувається відповідно до принципу послідовності перетворень і в залежності від відхилення складу газу від рівноважного для кожного ступеня відновлення.

Таким чином, через деякий час після початку процесу, в залежності від співвідношення швидкісних можливостей переносу газів і реакцій відновлення оксидів заліза, в об'ємі обкотиша можна спостерігати появу декількох оксидних фаз, як це має місце при нетопохімічному відновленні або при розмитому фронті реагування. Змінюючи параметри зразка і процесу можна переводити його до фронтального або об'ємного реагування. Модель дозволяє визначати розподіл фаз по радіусу зразка в задані моменти процесу і малювати фазову картину по перетину обкотиша.

Розподіл концентрацій газу по об'єму зразка знаходимо згідно з другим законом Фіка, рівняння якого для ізотропного по властивостях сферичного зразка має вигляд

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial C}{\partial R} \right) = D_e \left( \frac{\partial^2 C}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial C}{\partial R} \right). \quad (3.63)$$

Приймаємо, що в кожному диференціальному шарі товщиною  $\Delta R = R_i - R_{i-1}$  реакція протікає як об'ємна, і її швидкість визначається з співвідношення:

$$\begin{aligned} V_{x.p.,i} \frac{\partial(m)}{\partial t} &= \frac{4}{3} p (R_i^3 - R_{i-1}^3) (1 - e_0) k_{v,j} (C_i - C_j^*) (1 - w_{j,i}) = \\ &= \frac{4}{3} p (R_i^3 - R_{i-1}^3) r_j (1 - e_i) \frac{\partial w_{j,i}}{\partial t}, \end{aligned} \quad (3.64)$$

де:  $\omega_{J,i}$  - міра відновлення оксиду в шарі  $i$  на рівні отримання фази  $J$  – магнетиту (М), вюститу (W) або заліза (Fe);  $k_{v,J} = k_{s,J}(1+1/K_J)$  – константа швидкості реакції відновлення з урахуванням її оборотності (через константу рівноваги  $K_J$ ).

З (4.2) знаходимо вираження для швидкості відновлення кожного оксиду в кожному диференціальному шарі зразка  $\frac{\partial w_{J,i}}{\partial t}$ .

Тоді на кожному кроці за часом склад газу і міри відновлення оксидів в окремих кульових шарах визначається шляхом рішення рівнянь балансу маси:

$$\frac{D_e}{R_i^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R_i^2 \frac{\partial C_i}{\partial R} \right) - (1-e_0) r_0 \left[ \frac{k_{s,M}(1+1/K_M)}{r_0} (C_i - C_M^*) (w_{G,i} - w_{M,i}) x_M + \frac{k_{s,W}(1+1/K_W)}{r_0} * (C_i - C_W^*) (w_{M,i} - w_{W,i}) x_W + \frac{k_{s,Fe}(1+1/K_{Fe})}{r_0} (C_i - C_{Fe}^*) (w_{W,i} - w_{Fe,i}) x_{Fe} \right] = 0, \quad (3.65)$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

де:  $x_J$  - частка кисню, що віднімається на стадії утворення вказаної індексом фази:  $x_M=1$ ,  $x_W=8/9$ ,  $x_{Fe}=0.7$ ;  $C_i, C_J^*$  - поточна і рівноважна концентрації газу в  $i$ -тому шарі, (моль/см<sup>3</sup>);  $r_0$  - щільність зразку за киснем, (моль/см<sup>3</sup>);  $e_0$  - початкова пористість зразку, (-);  $k_{s,J}, K_J$  - константа швидкості (1/с) і константа рівноваги реакції  $J$ .  $J$  – індекс оксиду заліза, що утворюється при відновленні: магнетит (М), вюстит (W), залізо (Fe), гематит (G).

Початкові і граничні умови:

$$\left. \begin{array}{l} \text{При: } t = 0 \quad C_i = C_M^*, \quad i = 1, 2, \dots, N \\ R = R_0 \quad K_g (C^g - C_0) = D_e \frac{\partial C}{\partial R}, \\ R = 0 \quad D_e \frac{\partial C}{\partial R} = 0. \end{array} \right\} (3.66)$$

Тут:  $K_g$  - константа масовіддачі, (см/с);  $C^g, C_0$  - концентрація газу-відновника в потоку і на поверхні обкотишу, (моль/см<sup>3</sup>).

Накопиченням газу в порах зразка нехтуємо завдяки його незначності.

Дана система з  $N$  рівнянь вирішується чисельно (див. додаток 2). Для цього диференціальні рівняння (3.65) переводяться в алгебраїчні по методу кінцевих різниць і після перетворень вирішуються методом прогнози [7].

Модель реалізована в програмі ONION (цибулина). У програмі передбачена можливість моделювання відновлення обкотишу заздалегідь ча-

стково відновленого або маючого різні міри відновлення декількох шарів (наприклад, двохшарові обкотиші). За результатами обчислювальних експериментів, проведених на моделі ONION, можна відмітити її універсальність в тому плані, що вона автоматично описує процес в тому режимі, який визначається його кінетичними параметрами. Так, в залежності від співвідношення швидкісних можливостей хімічних реакцій і масопереносу реагентів режим процесу може наближатися до фронтального, об'ємного або проміжного режиму розмитого фронту.

Модель ONION є базовою для опису кінетики відновлення обкотишів при зміні початкового розміру зразку (усадка або розбухання), урахування відхилення температури в реакційних шарах від температури реактора, газифікації вугілля, випалення і відновлення рудовугільних обкотишів. Частина таких програм вже реалізовано, інші реалізуються.

Ідентифікація параметрів процесу і моделі – констант швидкостей відновлення різних оксидів, може бути проведена за допомогою цієї моделі за результатами ступінчастого відновлення відповідного оксиду.

За допомогою моделі ONION у варіанті ONTBC було досліджено вплив на кінетику відновлення присутності в складі зв'язки обкотишу трудновідновних з'єднань типу олівінів. Такі з'єднання починають відновлюватися із затримкою після практичного завершення відновлення вільних оксидів заліза, коли в об'ємі обкотишу знизиться вміст газоподібних продуктів процесу до значень, що дозволяють відновлення вказаних домішок. При цьому спостерігається вигляд кінетичних кривих, що часто отримуються в експерименті з повільним відновленням останніх 5-10% кисню, що міститься в зразку. По моделі ONTBC чітко простежувався такий режим процесу для випадку добавок в склад обкотишу фаяліту. Приклад роботи програми для випадку відновлення воднем окисленого обкотиша нагрітого до 1273К показаний на рис. 3.5.

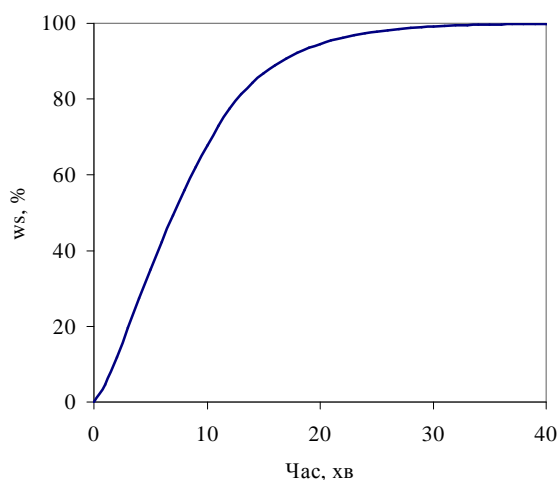


Рис. 3.5. Кінетика відновлення обкотиша Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> воднем при 1273К

### 3.1.6. Неізотермічна модель газового відновлення залізооксидного обкотишу OIGNON.

**Концептуальна модель.** Розглянемо процес газового відновлення на прикладі добре вивченого процесу відновлення оксиду  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , що входить в склад залізорудного обкотишу після його зміцнюючого окислювального випалення. Цей процес є гетерогенним і тому для його опису важливо знати структуру твердої частини зразку. Обкотиш утворюється з дрібнозернистого концентрату ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з домішками, в основному  $\text{SiO}_2$ ), до якого додається зв'язка (бентоніт, глина). При зміцнюючому випаленні в окислювальному середовищі відбувається твердофазне сплавлення і окислення зерен концентрату з їх часткової рекристалізацією. Міжзеренні пори в обкотиші об'єднуються в пори. Кінцева пористість промислових зразків обкотишів становить звичайно  $\epsilon = 0.2 \div 0.35$ . Коефіцієнт звивності ( $q$ ) структури, що утворюється, близький до такого для насипної маси і лежить в межах  $q = 1.6 \div 2$ . Середній розмір пір можна порівняти з розміром початкових зерен концентрату і, таким чином, вони являють собою макропори, в яких механізм дифузії є вільним. Ефективний коефіцієнт дифузії  $D_e = D \cdot \epsilon / q$  ( $D$  - коефіцієнт дифузії компоненту у вільному об'ємі).

Зв'язка, що склеює зерна концентрату при обкатуванні, під час випалення взаємодіє з ними, утворюючи тверді розчини і з'єднання з оксидами залізу і домішками концентрату. У результаті виходить просторова сітка з невідновлюваних або важко відновлюваних оксидів, всередині якої знаходяться оксиди залізу зерен концентрату. Така просторова мережа з мало-відновлюваних з'єднань стабілізує структуру і розміри обкотишу в процесі його відновлення. Зміна щільності оксидів заліза по мірі їх відновлення до металевого заліза приводить до усадки окремих мікрооб'ємів, збільшуючи загальну пористість зразку, при збереженні його зовнішнього розміру. Ми не розглядаємо тут випадки відсутності або нестачі зв'язки для стабілізації структури, а також випадки утворення тріщин, аномального розбухання обкотишу і ін.

Вищий оксид заліза відновлюється газом-відновником легко, так як його рівноважна концентрація мала. Газова суміш, що утворюється в зоні його реагування, затримує відновлення наступного оксиду доти, поки дифузійний газообмін не змінить склад газу до необхідного для відновлення цього оксиду. Таким чином, відновлення оксидів заліза підкоряється принципу послідовності перетворень.

Молекули газу-відновника з ядра газового потоку, оточуючого зразок, пройшовши "прилеглий газовий шар", попадають в гирла пір і дифундують по них в напрямі до центра обкотишу. Якщо газовий потік складається з одного газу-відновника або суміші типу  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ , то в об'ємі макропори обкотишу має місце бінарна еквімолярна дифузія, для якої  $D_{12} = D_{21}$ .

Тому при складанні рівнянь матеріального балансу досить враховувати тільки одну складову газової фази - інша складова газової фази в матеріальному балансі має тільки протилежний знак.

Для оцінки розподілу концентрацій газу в об'ємі пір обкотишу використовуємо другий закон Фіка:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial C}{\partial R} \right] + j_m, \quad \text{для } R_0 > R > 0 \quad (3.67)$$

за граничних умов:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0, \quad \text{для } R = 0 \quad \text{і} \quad -D_e \frac{\partial C}{\partial R} = K_g(C^r - C_n), \quad \text{для } R = R_0. \quad (3.68)$$

Тут  $C^r$ ,  $C_n$  - концентрація газу-відновника в потоку і на поверхні зразку, моль/см<sup>3</sup>;  $K_g$  - константа масовіддачі, см/с;  $j_m$  - стік маси, моль/с.

Макропори обкотишу досить великі, щоб всередині зразку не спостерігалось підвищення тиску через бар'єрний ефект. Внаслідок цього, а також через малу величину об'єму газу в порах зразка в порівнянні із загальним об'ємом газу, що бере участь в процесі, можна нехтувати накопиченням газу і вважати процес стаціонарним (тобто  $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ ). Стоковий член

рівняння  $j_m$  є сумарною швидкістю витрачання газу-відновника на хімічні реакції відновлення. Таким чином, швидкість дифузійної доставки реагенту і швидкість його витрачання зрівнюються.

Хімічні реакції відновлення оксидів заліза воднем йдуть з виділенням теплоти на ступені  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  і з поглинанням теплоти на подальших ступенях  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$  і  $\text{FeO}/\text{Fe}$ . При цьому ендотермічний ефект особливо великий на ступені відновлення магнетиту.

Швидкості виділення/поглинання теплоти пропорційні швидкостям хімічних реакцій:  $Q_J = \frac{\partial w_J}{\partial t} (-\Delta H_J)$  - тут: J - це ім'я фази, що утворюється: М, W або Fe. Частина теплоти витрачається на зміну температури маси в зоні реагування, а інша частина перерозподіляється в об'ємі зразку за рахунок теплопровідності.

Розподіл температур в об'ємі зразку з урахуванням стокового члену ( $j_Q$ ) підкоряється рівнянню:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left[ \frac{\partial^2 T}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial T}{\partial R} \right] + j_Q \quad \text{для } R_0 > R > 0, \quad (3.69)$$

з граничними умовами:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad \text{для } R = 0 \quad \text{і} \quad \alpha(T_p - T_n) + \beta(T_p^4 - T_n^4) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial R}, \quad \text{для } R = R_0. \quad (3.70)$$

Тут  $a$  - коефіцієнт температуропроводності, см<sup>2</sup>/с;

$\lambda$  - коефіцієнт теплопровідності, Дж/см·с·К;

$\alpha$  - коефіцієнт конвекції, Дж/см<sup>2</sup>·с·К;

$\beta$  - коефіцієнт випромінювання, Дж/см<sup>2</sup>·с·К<sup>4</sup>;

$$j_{,Q} = Q/c_p m - \text{стік, K/c.}$$

Урахування теплових ефектів реакцій набагато ускладнює опис процесу, оскільки потрібно оцінювати вплив температури на константи швидкостей і теплові ефекти хімічних реакцій, коефіцієнт дифузії газу, рівноважні концентрації кожного рівню відновлення, теплоємності всіх фаз (з урахуванням маси цих фаз, що постійно змінюються), коефіцієнти температуропроводності і ін. Таким чином, при описі процесу відновлення виникає sprzęжена задача тепло- і масопереносу, яка внаслідок своєї складності не вирішується аналітично. Поява могутніх засобів обчислювальної техніки дозволяє вирішувати такі задачі методами прикладної математики чисельно.

Для чисельного рішення системи диференціальних рівнянь (3.67)÷(3.70) використовуємо метод кінцевих різниць. Крок за часом ( $\Delta\tau$ ) беремо довільно, а просторовий крок ( $\Delta R$ ) розраховуємо, виходячи із заданого числа кульових шарів  $N$ , на які умовно розбиваємо обкотиш:  $\Delta R = R_0/N$ .

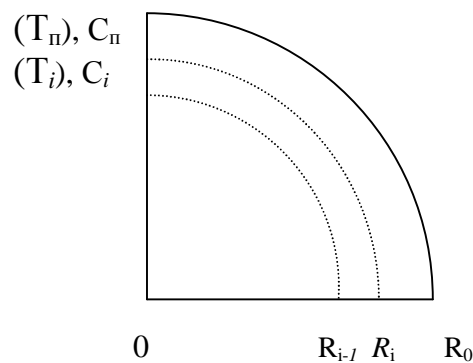


Рис. 3.6. Схема, що пояснює розподіл температур і концентрацій газу в зразку. Тут  $R_i - R_{i-1} = \Delta R$

Потрібно мати на увазі, що вихідною функцією кінетичної задачі є міра перетворення  $\omega$ , а незалежним параметром – час  $\tau$ . Параметрами системи будуть термодинамічні параметри –  $T$ ,  $P$  і  $C$ ; параметрами зразку – розмір, щільність, склад, швидкості потоку, всі константи і коефіцієнти, пов'язані з природою реагентів; параметрами моделі –  $\Delta\tau$ ,  $\Delta R$  і ін.

#### Система визначальних рівнянь моделі і метод її чисельного рішення

У межах одного диференціального шару  $i$  обкотишу товщиною  $\Delta R$ , відбувається взаємодія газу-відновника з оксидами заліза, як з початковими, так і з тими, що утворюються при відновленні. Запишемо матеріальний баланс процесу відновлення однієї фази  $J$  в шарі  $i$ :

$$\frac{4}{3}P(R_i^3 - R_{i-1}^3)(1 - e_0) \rho_0 \xi_J \frac{\partial w_J}{\partial t} =$$

$$= \frac{4}{3} p (R_i^3 - R_{i-1}^3) (1 - e_0) k_{v,J} (1 + 1/K_J) (C_i - C_J^*) (\omega_{J-1,i} - \omega_{J,i}). \quad (3.71)$$

Тут  $\frac{4}{3} p (R_i^3 - R_{i-1}^3) (1 - e_0)$  – об'єм твердої частини шару обкотишу, см<sup>3</sup>;

$\rho_0$  – щільність по кисню фази J, моль/см<sup>3</sup>;

$\xi_J$  – частка кисню, що віднімається на стадії утворення фази, вказаної індексом J :  $x_M = 1/9$ ,  $x_W = 17/90$ ,  $x_{Fe} = 0.7$ ;

$\frac{\partial w_J}{\partial t}$  – швидкість утворення фази J, 1/с;

$k_{v,J}$  – константа швидкості реакції утворення фази J в об'ємі, 1/с;

$K_J$  – константа рівноваги реакції утворення фази J, (-);

$C_i, C_J^*$  – поточна і рівноважна концентрація газу-відновника, моль/см<sup>3</sup>;

$\omega_{J-1,i}$  – міра відновлення фази, з якої утворюється фаза J, (-),

(коли J = M, W або Fe, то J-1 = G, M, W).

Після перетворення рівняння (3.71) отримаємо

$$\frac{\partial w_J}{\partial t} = k_{v,J} (1 + 1/K_J) (C_i - C_J^*) (\omega_{J-1,i} - \omega_{J,i}) / (\rho_0 \xi_J). \quad (3.72)$$

З урахуванням  $j_m$  рівняння (3.67) перетворюється до вигляду:

$$D_e \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial C}{\partial R} \right] = \rho_0 (1 - \epsilon_0) \left[ \frac{\partial w_J}{\partial t} \xi_M + \frac{\partial w_J}{\partial t} \xi_W + \frac{\partial w_J}{\partial t} \xi_{Fe} \right], \quad R_0 > R > 0. \quad (3.73)$$

Використовуємо центральні кінцеві різниці для перетворення лівої частини рівняння (3.73). Після підстановки (3.72) і необхідних скорочень отримаємо:

$$C_{i-1} (1 - 1/i) - 2C_i + C_{i+1} (1 + 1/i) = \gamma \sum_{J=1}^3 k_{v,J} (1 + 1/K_J) (C_i - C_J^*) (\omega_{J-1,i} - \omega_{J,i}), \quad (3.74)$$

де:  $\gamma = \Delta R^2 (1 - \epsilon_0) / D_e$

$i = 2, 3, \dots, N-1$

для  $i = 1$  і  $i = (N-1)$  використовуємо рівняння граничних умов (68) при розкладанні концентрації у відповідний ряд Тейлора:

$$C_1 = (4C_2 - C_3) / 3; \quad (3.75)$$

$$C_N = (4C_{N-1} - C_{N-2} + \beta C^r) / (3 + \beta); \quad \beta = 2\Delta R \cdot K_g / D_e. \quad (3.76)$$

Міру відновлення кожної фази знаходимо після розділення змінних і інтегрування рівняння (3.72) в межах  $\omega \div \bar{\omega}$  і  $\tau \div \tau - \Delta\tau$  ( $\bar{\omega}$  – це міра відновлення фази на попередньому кроці за часом).

$$\omega_J = \omega_{J-1} - (\omega_{J-1} - \bar{\omega}_J) / \exp[k_{v,J} (1 + 1/K_J) (C_i - C_J^*) \cdot \Delta\tau / (\rho_0 \xi_J)], \quad (3.77)$$

тут J = M, W, Fe; а J-1 = G, M, W, відповідно, ( $\omega_G = 1$ ).

Після цього знаходимо міри відновлення окремих фаз за всім зразком і загальну міру відновлення зразку  $\omega_s$ .

На цьому завершується схожість розрахунку одного кроку за часом ізотермічної і неізотермічної версій моделі (моделі ONION і OIGNON).



Версія моделі, в якій враховуються теплові ефекти хімічних реакцій (модель OIGNON) включає спеціальні підпрограми, де розраховуються зміни теплоємності, теплових ефектів і інших параметрів, що залежать від температури, а також підпрограми розрахунку розподілу температур в об'ємі зразку за рівнянням (3.69) з граничними умовами (3.70). Остання задача вирішується аналогічно задачі масопереносу, розглянутій вище.

При загальному числі дробових шарів в обкотиші  $N = R_0/\Delta R$ , число поверхонь розділу цих шарів рівне  $N+1$ . Випромінювання і конвекція впливають на зовнішню поверхню обкотишу, тобто на  $(N+1)$ -у поверхню. Середина шару  $N$  отримує тепло за рахунок нагріву поверхні  $(N+1)$  і теплопередачі його через півшар  $\Delta R/2$ . Щоб зберегти колишній розподіл кулі на шари і їх нумерацію для розрахунку розподілу температур і спрощення рівняння (3.70) використовуємо перетворення:

Після цього гранична умова (3.70) для  $R = R_0$  має вигляд:

$$\alpha_{\text{пр}}(T_p - T_n) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial R}. \quad (3.78)$$

Рівняння (3.69) в кінцевих різницях, перетворюється в систему  $N$  алгебраїчних рівнянь:

$$\begin{aligned} T_1 &= (4T_2 - T_3)/3, \\ A_i T_{i-1} - B_i T_i + E_i T_{i+1} &= D_i, \quad i = 2, 3, \dots, N-1 \\ T_N &= (4T_{N-1} - T_{N-2} + \delta T_p)/(3+\delta); \end{aligned} \quad (3.79)$$

де:

$$\begin{aligned} A_i &= 1-1/i; \quad B_i = 2 + \mu_i; \quad E_i = 1+1/i; \quad D_i = -(T_{i+1}^* + \Delta T_i) \cdot \mu_i; \\ \mu_i &= \Delta R^2 / (\Delta \tau \cdot a); \quad \delta = 2\Delta R \alpha_{\text{пр}} / \lambda_N \\ A_2 &= 0; \quad B_2 = 4/3 + \mu_2; \quad E_2 = 4/3; \quad D_2 = -(T_{2+1}^* + \Delta T_2) \cdot \mu_2 \\ A_{N-1} &= 1-1/(N-1) - (1+1/(N-1))/(3+\delta); \\ B_{N-1} &= 2 + \mu_2 - 4(1+1/(N-1))/(3+\delta); \quad E_{N-1} = 0; \\ D_{N-1} &= -(T_{N-1+1}^* + \Delta T_{N-1}) \cdot \mu_{N-1} - (1+1/(N-1)) \cdot \delta T_p / (3+\delta). \end{aligned}$$

Система рівнянь вирішується методом прогонки.

Приклад проведення обчислювального експерименту за моделлю OIGNON для окисленого обкотишу показаний на рис. 3.8.

### 3.1.7. Модель газифікації вугілля, що розчиняється в рідкому залізі

Ідея моделі газифікації вугілля, що розчиняється в рідкому залізі заснована на відомому факті - при вдуванні кисню в рідкий чавун, після його розігрівання, швидкість окислення залізу і домішок чавуну, особливо вуглецю, зростають настільки, що відбувається повне засвоєння кисню ванною рідкого металу, а основним компонентом газоподібних продуктів процесу є CO. Практична відсутність не тільки вільного кисню, але і помітних кількостей навіть CO<sub>2</sub> можна пояснити як термодинамічними, так і кінетичними причинами. У такому випадку, якщо забезпечити безперервну доставку в розплавлене залізо достатньої кількості вуглецю, то процес отримання CO, тобто газифікацію розчиненого вуглецю, можна зробити

стаціонарним. Реалізувати ідею можна, завантажуючи в залізовуглецевий розплав вугілля, швидкість розчинення якого значно підвищується при високій температурі і із зростанням поверхні контакту залізо-вуглець. У зоні впровадження кисневого струменю температура може досягати 2500-2700К, забезпечуючи високі швидкості хімічних реакцій. Оскільки подачею газоподібного кисню можна управляти, то потужність джерела теплоти на процес також є керованою. Процес потрібно вести з лишком теплоти, який можна вжити на ендотермічні процеси. До останніх відноситься: випаровування вологи і нагрів водяної пари; нагрів і плавлення твердих складаючих шламу, а також подальший нагрів шлаку, що утворюється з нього; ендотермічні реакції прямого відновлення оксидів заліза шламу і ін.

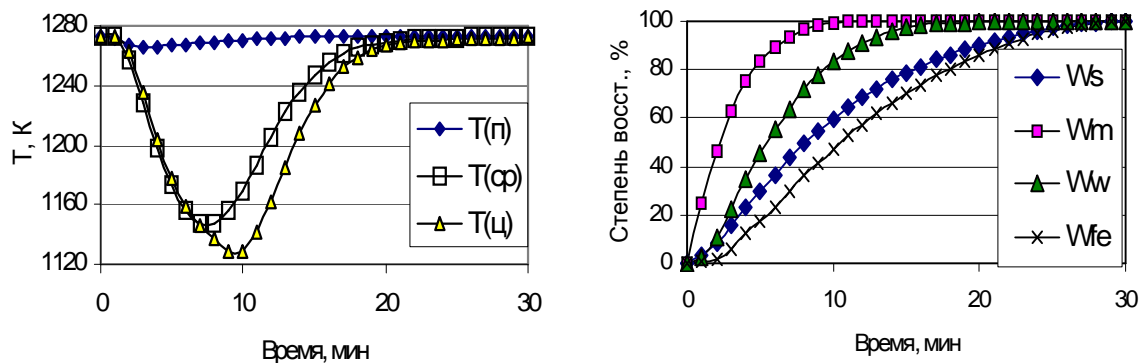


Рис. 3.8. Кінетика відновлення обкотиша  $Fe_2O_3$  (1273К,  $R=1$  см,  $\epsilon=0.3$ , число дробових шарів - 25) воднем за моделлю OIGNON.

Тут:  $W_s$  - загальна міра відновлення обкотишу;  $W_m$ ,  $W_w$ ,  $W_{Fe}$  - міри відновлення фаз (індекс показує фазу, що утворюється, - магнетит, вюстит чи залізо);  $T(п)$ ,  $T(ср)$ ,  $T(ц)$  - температури на поверхні, в середині і в центрі обкотишу

Для рішення вказаних задач газифікації вугілля і отримання енергетичного газу з високим хімічним (відновним) потенціалом і утилізації високодисперсних, залізовміщуючих і вологих шламів, пропонується агрегат шахтного типу, заповнений шаром вугілля з нижньою фурмою, де під шар шлаку в метал вдується кисень. Шлам можна подавати примусово в шар шлаку або декілька вище за нього. Агрегат складається з трьох зон:

I - зона рідкого металу в стовпі вугілля; II - зона рідкого шлаку в стовпі вугілля; III - стовп вугілля з сферичних шматочків.

Сумарний процес в агрегаті включає два основних протилежних процеси: розчинення вуглецю і його окислення і, тому, може оптимізуватися. Тобто, можна чекати, що при кожній заданій витраті кисню буде до-

сягнутий деякий оптимальний стан, коли швидкість окислення вуглецю порівнюється з швидкістю його розчинення.

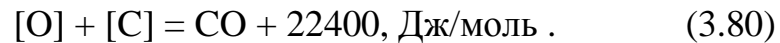
Модель теплофізичного і фізико-хімічного процесу, що відбувається в описаному агрегаті заснована на ряді положень і допущень:

- а Приймаємо, що в зоні I, як і в кисневих конвертерах, відбувається утворення пухирців CO по всьому об'єму металу, що забезпечує усереднення його складу і температури. Тобто, цю зону можна прийняти за апарат ідеального змішання і для її розрахунку використати модель із зосередженими параметрами.
- а У зоні II також йде інтенсивне перемішування рідкого шлаку пухирцями CO, проходячими і утворюючимися тут. Тому її також розраховуємо аналогічно із зоною I, як апарат ідеального змішання.
- а Приймаємо, що всі окислювально-відновні реакції завершуються в першій і другій зонах. Основою для цього є високі температури, що забезпечують високі швидкості реакцій, а також практика роботи кисневих конвертерів.
- а Приймаємо, що процеси в агрегаті можуть досягнути стаціонарного стану, при якому зрівнюються швидкості приходу і відведення теплоти.
- а Внаслідок стаціонарності процесів можна задаватися температурами зон I і II, постійність яких забезпечується регулюванням теплових балансів цих зон.
- а У третій зоні, в стовпі вугілля, хімічних взаємодій не відбувається. Тут відбувається тільки нагрів вугілля потоком газу CO, що виходить з шлакової зони. Потік газу рівномірно розподіляється по перетину циліндричного стовпа вугілля. Цю зону можна прийняти як апарат ідеального витіснення і розрахунок вести за однопараметричної моделі шару. Однак потрібно врахувати, що в шматку вугілля, що поступає в шар, внаслідок кінцевого значення швидкості теплопередачі, повинен спостерігатися розподіл температур по радіусу шматочка.
- а Шматки вугілля приймаємо одного розміру, сферичної форми, із заданим змістом вуглецю і складом золи.
- а Постійність рівнів рідкого металу і шлаку підтримуються, шляхом зливу надлишку через льоток.
- а Періодично, по мірі згоряння заданої кількості вуглецю, на стовп вугілля досипляється еквівалентна порція холодного вугілля, що відбивається на розподілі температур в стовпі вугілля і на температурі диму.

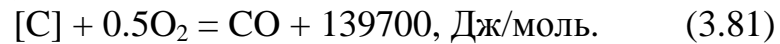
*Процеси в зоні I – зоні рідкого металу*

У цій зоні відбувається повне засвоєння кисню, що поступає з фурми. Кисень окисляє залізо, перетворюючись в FeO, яке частково розчиняється в металі [FeO], а частково переходить в шлак (FeO). Розчинений в залізі кисень звичайно визначають як [O].

Розчинений кисень дуже енергійно взаємодіє з розчиненим вуглецем, утворюючи CO:

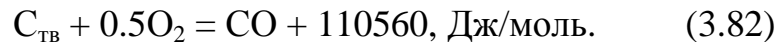


Тепловий ефект цієї реакції відносно невеликий через те, що тут не враховані теплові ефекти розчинення C і O в залізі. Загальний же тепловий ефект окислення розчиненого вуглецю газоподібним киснем, з урахуванням процесів розчинення компонентів, за даними М.Я. Меджібожського [11] становить 139700 Дж/моль.

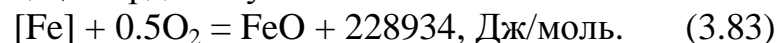


Цей же автор зазначає, що незалежно від механізму процесу окислення вуглецю, найголовнішим чинником, що визначає його швидкість, є інтенсивність продування металу киснем. На сьогодні вона становить 2-4 м<sup>3</sup>/(т·хв) або 1,5-3 моль/(т·с).

Оскільки в зону дії кисневого струменю попадає твердий вуглець із затопленого стовпа вугілля, то можна врахувати реакцію, що протікає паралельно



Таким чином, кисень дуття повністю витрачається на окислення розчиненого в залізі вуглецю, твердого вугілля і на окислення заліза



Більша частина оксиду заліза, в кінцевому результаті, взаємодіючи з вугільною насадкою, відновлюється до заліза і тому досить, в балансовому розрахунку, враховувати тільки реакції (80)÷(82). Екзотермічна реакція окислення заліза компенсується ендотермічними реакціями прямого відновлення оксидів заліза твердим вуглецем. Інтерес представляє перерозподіл частини теплоти між зонами - що виділяється в зоні I від окислення заліза, і що поглинається на пряме відновлення в шлаковій зоні. У моделі це враховане формально через частки розвитку кожної з реакцій, які в даний момент невідомі, але по моделі можна спробувати оцінити їх вплив.

Таким чином, основним джерелом теплоти на процес є реакція окислення вуглецю. Теплові втрати зв'язуємо з теплопередачею через футерівку на конвективне охолодження кожуха агрегату. Основний стік тепла йде в зону шлаку і витрачається на ендотермічні реакції і процеси.

*Процеси в зоні II – зоні шлаку*

У цій зоні йде реакція прямого відновлення тієї частини (FeO), яка перейшла в шлак після окислення заліза в першій зоні:



Тут же відновлюється все (FeO)<sub>шл.</sub>, тобто оксиди заліза шламу, після його розплавлення.

Для спрощення розрахунку задаємося середньою температурою шлаку, меншою, ніж температура металу. Потім підраховуємо тепловий баланс в шлаковій зоні для вибраної нами зміни температури ( $\Delta T$ ) і визна-

чаємо кількість шламу, яку треба ввести в шлак, для збереження теплового балансу.

*Процеси в зоні III – в стовпі вугілля, вільного від шлаку і металу*

У цій зоні хімічних реакцій не передбачено. В дійсності при випаровуванні вологи шламу, утворюється водяна пара, яка може вступати в реакцію з вуглецем в цій зоні, але відсутність надійних кінетичних констант процесу не дозволяє включати в модель реакції газифікації в даній роботі. Тим більше, що на теплову сторону дослідження ці реакції впливають мало помітно.

Стовп вугілля умовно розбиваємо на  $k$  шарів рівної товщини, утримуючу розрахункову кількість шматків вугілля. У межах одного шару всі шматки вугілля рівноцінні, мають однакову температуру в будь-якій точці шару і по радіусу. Нагрів здійснюється тільки конвекцією від потоку газу, що виходить з попереднього шару.

*Математичний опис елементів моделі*

Нагрів шматка вугілля

Приймаємо, що вугілля, яке завантажується в апарат, має середній наведений радіус  $R_0$ , має початковий розподіл температури за радіусом  $T(R, 0)$  і нагрівається проходячими газами, що мають температуру  $T_r$ . У сферичних координатах рівняння розподілу температур має вигляд:

$$\frac{\partial T(R,t)}{\partial t} = a_T \left( \frac{\partial^2 T(R,t)}{\partial t^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial T(R,t)}{\partial t} \right), \quad R_0 > R > 0; \quad (3.85)$$

$$a_k (T_r - T(R_0, t)) = -l_c \frac{\partial T(R_0, t)}{\partial R}; \quad \frac{\partial T(0,t)}{\partial R} = 0, \quad (3.86)$$

де  $a_T$  - коефіцієнт температуропроводності вугілля,  $m^2/c$ ;  $\tau$  - час, с

$a_k, l_c$  - коефіцієнти тепловіддачі газу і теплопровідність вугілля, відповідно.

Рішення цієї системи рівнянь ведемо чисельно за неявною схемою методом прогонки. Воно реалізоване в підпрограмі "NAGREV".

Нагрів стовпа вугілля III-ї зони апарату

Дослідження теплообміну в щільному шарі [12] показали, що переважним з всіх видів теплообміну, є конвективний переніс тепла від газу до матеріалу. Інтенсивність його досить висока завдяки сильній турбулізації газового потоку в каналах між шматками. Коефіцієнт тепловіддачі залежить від багатьох чинників і, як правило, визначається з дослідних даних по узагальнених критеріальних рівняннях. Так, наприклад, для практичних розрахунків автори [12] рекомендують критеріальні рівняння:

$$\begin{aligned} \text{або} \quad \text{Nu} &= 0.106 \text{ Re} && \text{за } \text{Re} = 20 \div 200 \\ \text{Nu} &= 0.61 \text{ Re}^{0.67} && \text{за } \text{Re} > 200. \end{aligned} \quad (3.87)$$

Тут:  $\text{Nu} = a_k 2R_0 / \lambda$ ;  $\text{Re} = u_r 2R_0 / \nu$ ;  $\nu = \mu / \rho$  - кінематичний коефіцієнт газу,  $m^2/c$ ;  $\lambda$  - коефіцієнт теплопровідності газу,  $Вт/(м К)$ .

Тоді, із (3.87), знаходимо  $a_k = Nu * \lambda / 2R_0$ .

Для розрахунку розподілу температур по висоті стовпа вугілля використовуємо рівняння перенесення:

$$e_{cl} \frac{\partial(c_p^g m_g T_i)}{\partial t} + u_n \frac{\partial(c_p^g m_g T_i)}{\partial z} + N_C 4pR_0^2 a_k (T_i - T_{n,i}) = 0, \quad (3.88)$$

тут:  $N_C$  – число шматків вугілля в одному дробовому шарі;  $m_g = e_{cl} p (R_{ш})^2 Dh r_T^2$  – маса газу в дробовому шарі, моль;  $c_p^g$  – теплоємність газу, Дж/моль К,  $a_k$  – коефіцієнт тепловіддачі, Дж/(м<sup>2</sup>сК);  $T_{n,i}$  – температура поверхні шматка вугілля і-го шару, що обчислюється за підпрограмою "NAGREV"

Виходячи з прийнятих вище умов, знаходимо висоту дробового шару  $\Delta h = H_{ст}/k$ . Мінімальну товщину дробового шару приймемо рівною діаметру шматка вугілля. Як вже відмічалось, газ складається практично з СО, який утворюється при окисленні вуглецю розплавом. Таким чином, якщо задана витрата кисню  $G_{O_2}$ , то, оскільки з кожного моль  $O_2$  утворюється 2 моль СО, то потік СО дорівнює  $2G_{O_2}$ . Це співвідношення лежить в основі розрахунку середньої лінійної швидкості газу в стовпі вугілля

$$u_n = 2G_{O_2} \frac{T_i}{273} \frac{22414}{pR_{ш}^2 e_{cl}}, \text{ см/с.} \quad (3.89)$$

У сталому режимі процесу верхній, дробовий шар стовпа вугілля періодично довантажується новою порцією вугілля, замість згорілого. Оскільки ця порція вугілля має температуру зовнішнього середовища, тобто холодніше за вугілля в стовпі, то програма повинна враховувати як її нагрів, так і просування вниз. У програмі це враховане спеціальним циклом, діючим періодично, через інтервал часу, за який відбувається згоряння заданої кількості вугілля. За таку порцію вугілля можна вибрати його кількість в дробовому шарі або його частині.

Для розрахунків коефіцієнтів теплопровідності і в'язкості газу СО використовуємо емпіричні формули [13]:

$$\lambda_T = \lambda_{T_0} (273.2 + 156) / (156 + T) * (T / 273.2)^{1.5}, \quad (3.90)$$

$$\mu_T = \mu_{273} * (273.2 + 118) / (118 + T) * (T / 273.2)^{1.5}. \quad (3.91)$$

Оскільки  $\nu = \mu / \rho$ , то тепер можна визначити число Рейнольдса  $Re$  і знайти коефіцієнт тепловіддачі  $a_k = Nu * \lambda / 2R_0$ , зробивши відповідний вибір рівняння для  $Nu$  по (3.87).

Модель «Газифікатор вугілля конвертор-шахта» (ГВКШ) реалізована в програмі KSH. У моделі передбачені підпрограми розрахунку розподілу температур по радіусу шматка вугілля, розподілу температур по висоті шахти, розрахунку теплового балансу в зонах агрегату, розрахунку необхідних добавок для стабілізації температур в зонах 1 і 2.

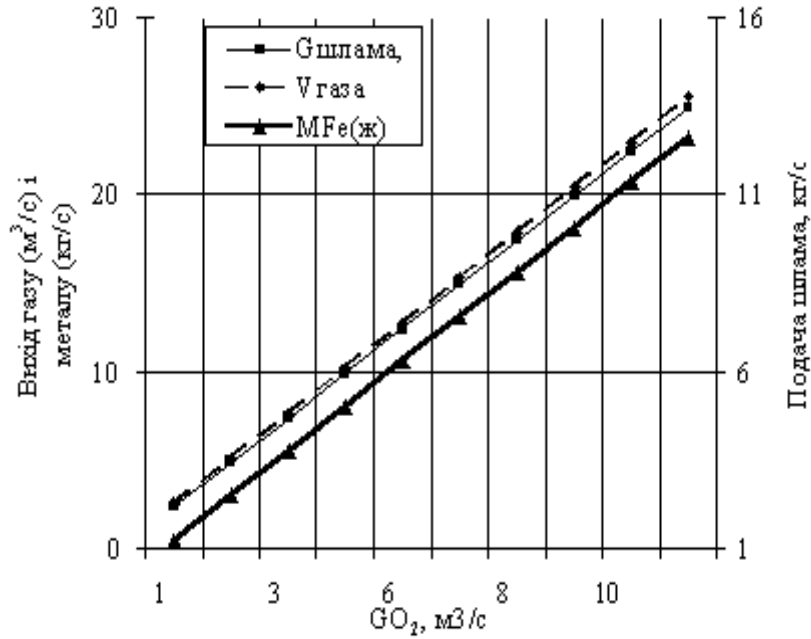


Рис. 3.9. Вплив розходу  $O_2$  на показники роботи агрегату ( $R_{ш} = 1\text{м}$ , поруватість = 0.35)

На рис. 3.9 і 3.10 показані деякі результати роботи моделі ГВКШ. Принципова схема агрегату показана на рис. 3.11. Найважливішим параметром управління процесу є витрата кисню. Він повністю визначає всі основні показники роботи газифікатора - продуктивність по теплу, газу, металу, потребу в подачі «ендотермічних добавок», витраті вугілля.

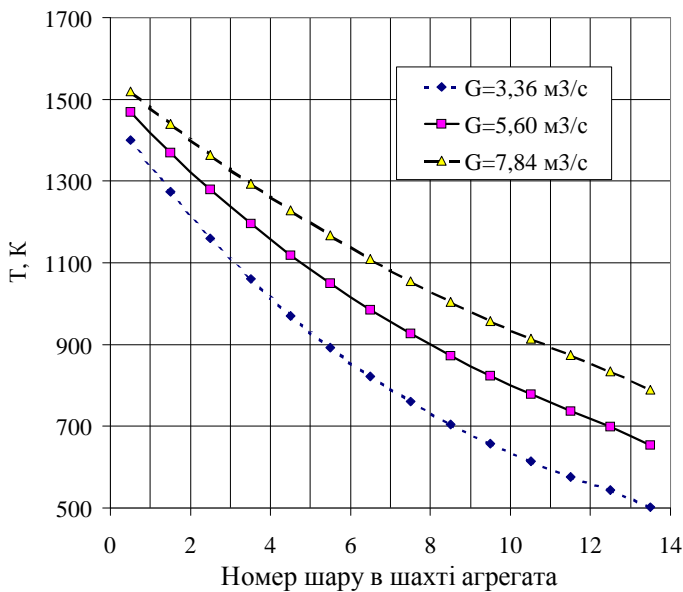


Рис. 3.10. Розподіл температур по висоті шахти агрегату для різних витрат  $O_2$

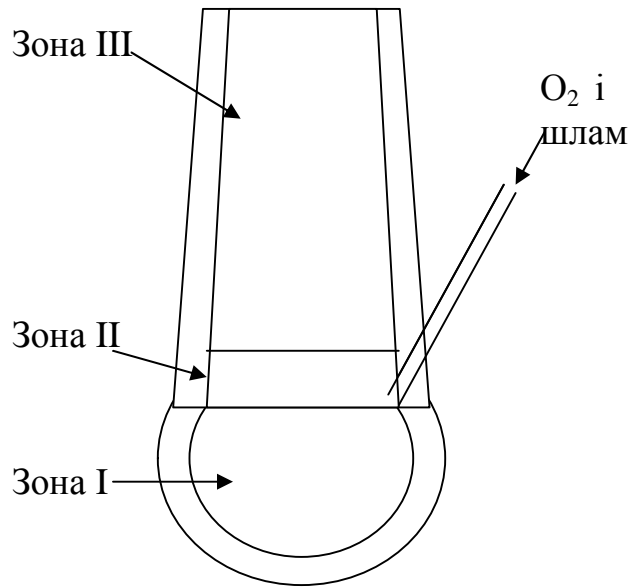


Рис. 3.11. Схема агрегату ГВКШ