

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
НАЦИОНАЛЬНАЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ
УКРАИНЫ

В.К. Симонов, А.М. Гришин, В.П. Иващенко

РАСЧЕТЫ ПО ТЕОРИИ ПРОЦЕССОВ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Утверждено на заседании Ученого совета академии
в качестве учебного пособия

Днепропетровск НМетАУ 2006

УДК 669.094

Симонов В.К., Гришин А.М., Иващенко В.П. Расчеты по теории процессов восстановления: Учеб. пособие. – Днепропетровск: НМетАУ, 2006. - 48 с.

Изложены основные теоретические положения и указаны пути расчетов в области термодинамики и кинетики восстановления оксидов металлов газами и углеродом, отдельно и в комплексе. Приведены расчеты, связанные с механизмом указанных процессов.

Предназначено для студентов всех специальностей, а также может быть полезным для аспирантов и научных сотрудников.

Табл.2. Библиогр.: 3 наим.

Ответственная за выпуск Л.В. Камкина, д-р техн. наук, проф.

Рецензенты: Д.Н. Тогобицкая, д-р техн. наук, проф. (ИЧМ НАН Украины)
О.П. Рыжова канд. техн. наук, доц. (УГХТУ)

© Национальная металлургическая академия Украины, 2006

© Симонов В.К., 2006

© Гришин А.М., 2006

© Иващенко В.П., 2006

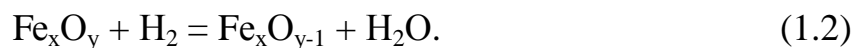
1. РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЙ В РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ГАЗАМИ

Восстановление оксидов железа газами (H_2 , CO , их смесями) давно и широко используется в черной металлургии. Термодинамическая восстановимость оксида любого металла газами оценивается равновесными концентрациями восстановителя и газообразного продукта процесса. Чем меньше первая и больше вторая, тем легче восстанавливается оксид. Расчет равновесных концентраций выполняют на базе справочных термодинамических сведений о величинах ΔH^0 и ΔS^0 в изучаемой реакции, используя известное уравнение:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}, \quad (1.1)$$

где K_p – константа равновесия реакции при заданной температуре (T).

В случае восстановления оксида какого-либо металла, например оксида железа, водородом протекает реакция



В отсутствие растворов константа равновесия ее имеет вид

$$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{(\% H_2O)_p}{(\% H_2)_p}.$$

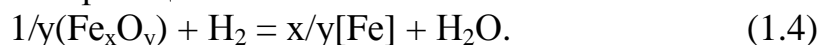
Так как $(\% H_2O)_p + (\% H_2)_p = 100\%$, можно записать:

$$K_p = \frac{100\% - (\% H_2)_p}{(\% H_2)_p},$$

откуда следует
$$(\% H_2)_p = \frac{100}{1 + K_p}. \quad (1.3)$$

Сходным образом осуществляется расчет при восстановлении оксида CO .

Восстановление в сложной системе, когда образуются растворы конденсированных фаз, опишем реакцией



Константа равновесия ее описывается уравнением

$$K = \frac{(\% H_2O)_p}{(\% H_2)_p} \cdot \frac{a_{[Fe]}^{x/y}}{a_{(Fe_xO_y)}^{1/y}} \quad \text{или} \quad K \cdot \frac{a_{(Fe_xO_y)}^{1/y}}{a_{[Fe]}^{x/y}} = K' = \frac{100\% - (\% H_2)_p}{(\% H_2)_p}.$$

Это позволяет получить расчетное соотношение, подобное уравнению (1.3):

$$(\% \text{H}_2)_p = \frac{100}{1+K'} .$$

Аналогично ведется расчет равновесий в реакциях восстановления монооксидом углерода.

Однако в промышленности, как правило, восстановление рудных материалов осуществляется H_2 и CO одновременно. В доменных печах присутствие значительных концентраций водорода (наряду с CO) в газовом потоке обеспечивается вдуванием природного газа. Путем окислительной конверсии последнего получают газовые смеси H_2 - CO , используемые, например, в процессе металлизации железорудных материалов. Учитывая, что природный газ в основном состоит из метана, конверсию можно описать реакциями



Наряду с H_2 и CO продукты конверсии содержат также H_2O и CO_2 .

При восстановлении оксидов железа газами сложного состава в отсутствие распада CO одновременно протекают реакции



Только две из них являются независимыми. Изберем для расчета равновесного состава газовой фазы реакции (1.8) и (1.10). Рассматриваемая система содержит 4 компонента и 3 фазы. Согласно принципу Ле-Шателье равновесие указанных реакций не зависит от давления газов. Поэтому правило фаз приобретает вид $C=4+1-3=2$. При фиксированной температуре T равновесие будет однозначным для определенного соотношения $C/\text{H}_2=n$ в газовом потоке. Чтобы рассчитать равновесные концентрации четырех газов, необходимо составить 4 независимых уравнения. Двум из них отвечают выражения констант равновесия реакций (1.8) и (1.10):

$$K_8 = \frac{(\% \text{H}_2\text{O})_p}{(\% \text{H}_2)_p} \quad (1.11) \quad \text{и} \quad K_{20} = \frac{(\% \text{H}_2)_p \cdot (\% \text{CO}_2)_p}{(\% \text{H}_2\text{O})_p \cdot (\% \text{CO})_p} . \quad (1.12)$$

Величина n определяется из соотношения

$$n = \frac{\% \text{CO} + \% \text{CO}_2}{\% \text{H}_2 + \% \text{H}_2\text{O}} = \frac{(\% \text{CO})_p + (\% \text{CO}_2)_p}{(\% \text{H}_2)_p + (\% \text{H}_2\text{O})_p}, \quad (1.13)$$

где $\% \text{CO}$, $\% \text{CO}_2$, $\% \text{H}_2$ и $\% \text{H}_2\text{O}$ – концентрации газов в исходном газовом потоке.

Четвертым уравнением служит сумма концентраций всех газов:
 $\% \text{CO} + \% \text{CO}_2 + \% \text{H}_2 + \% \text{H}_2\text{O} = (\% \text{CO})_p + (\% \text{CO}_2)_p + (\% \text{H}_2)_p + (\% \text{H}_2\text{O})_p = 100\% \quad (1.14)$

Из уравнения (1.11) следует:

$$(\% \text{H}_2\text{O})_p = K_8 (\% \text{H}_2)_p, \quad (1.15)$$

что позволяет преобразовать выражение (1.12):

$$K_{10} = \frac{(\% H_2)_p \cdot (\% CO_2)_p}{(\% H_2 O)_p \cdot (\% CO)_p} = \frac{(\% CO_2)_p}{K_8 (\% CO)_p}.$$

Отсюда $(\% CO_2)_p = K_8 K_{10} (\% CO)_p$. (1.16)

Получить уравнения для расчета равновесных концентраций водорода и монооксида углерода можно путем следующих преобразований. Представим соотношение (1.13) в виде

$$n = \frac{100\% - [(\% H_2)_p + (\% H_2 O)_p]}{(\% H_2)_p + (\% H_2 O)_p}$$

исключив затем с помощью уравнения (1.14) величину $(\% H_2 O)_p$:

$$n(1+K_8)(\% H_2)_p = 100\% - (1+K_8)(\% H_2)_p.$$

В конечном счете

$$(\% H_2)_p = \frac{100\%}{(1+n)(1+K_8)}. \quad (1.17)$$

Последнее уравнение позволяет рассчитать равновесную концентрацию водорода, определив предварительно по исходному составу газового потока величину n и величину K_8 для заданной температуры на базе выражения (1.1). Равновесная концентрация водяных паров находится с помощью соотношения (1.15) или по разности

$$(\% H_2 O)_p = (\% H_2 + \% H_2 O) - (\% H_2)_p. \quad (1.18)$$

Сходным образом нетрудно получить уравнение для расчета равновесной концентрации монооксида углерода. С этой целью преобразуем соотношение (1.13):

$$n = \frac{(\% CO)_p + (\% CO_2)_p}{100\% - [(\% CO)_p + (\% CO_2)_p]}.$$

Используя уравнение (1.16), затем получим:

$$100\% \cdot n - (1 + K_8 \cdot K_{10}) \cdot n (\% CO)_p = (1 + K_8 \cdot K_{10}) (\% CO)_p,$$

откуда следует: $(\% CO)_p = \frac{100\% \cdot n}{(1+n)(1+K_8 \cdot K_{10})}$. (1.19)

Используя найденные ранее величины n и K_8 , определив для той же температуры величину K_{10} , можно рассчитать равновесную концентрацию CO. С помощью уравнения (1.16) или по разности

$$(\% CO_2)_p = (\% CO + \% CO_2) - (\% CO)_p \quad (1.20)$$

вычисляется равновесная концентрация диоксида углерода.

Если восстановление протекает с участием растворов оксидной и металлической фаз, то константа равновесия реакции (1.8) определяется соотношением

$$K_8 = \frac{(\% \text{H}_2\text{O})_p}{(\% \text{H}_2)_p} \cdot \frac{a_{[\text{Fe}]}^{x/y}}{a_{(\text{Fe}_x\text{O}_y)}^{1/y}}.$$

Преобразуем его:

$$K_8 \cdot \frac{a_{(\text{Fe}_x\text{O}_y)}^{1/y}}{a_{[\text{Fe}]}^{x/y}} = K'_8 \approx \frac{(\% \text{H}_2\text{O})_p}{(\% \text{H}_2)_p},$$

откуда следует: $(\% \text{H}_2\text{O})_p = K'_8 (\% \text{H}_2)_p.$

Последнее выражение аналогично соотношению (1.15), но с заменой величины K_8 на K'_8 . Константа равновесия реакции (1.10) трансформируется в выражение:

$$K_{10} = \frac{(\% \text{H}_2)_p \cdot (\% \text{CO}_2)_p}{K'_8 (\% \text{H}_2)_p \cdot (\% \text{CO})_p} = \frac{(\% \text{CO}_2)_p}{K'_8 (\% \text{CO})_p}.$$

Поэтому приходим к уравнению, аналогичному (1.16), в котором только величина K_8 должна быть заменена величиной K'_8 .

Дальнейшие преобразования не отличаются от выполненных выше и приводят к уравнениям, подобным (1.17) и (1.19). В них, однако, вместо величины K_8 необходимо ввести K'_8 .

Расчет равновесного состава газовой фазы значительно упрощается, если исходная смесь состоит только из газов-восстановителей H_2 и CO . Поскольку в ходе восстановления концентрация водород- и углеродсодержащих газов не изменяется (в отсутствие распада CO), можно записать

$$(\% \text{H}_2\text{O})_p = \% \text{H}_2 - (\% \text{H}_2)_p. \quad (1.21)$$

Тогда $K_8 = \frac{(\% \text{H}_2\text{O})_p}{(\% \text{H}_2)_p} = \frac{\% \text{H}_2 - (\% \text{H}_2)_p}{(\% \text{H}_2)_p}$ и $(\% \text{H}_2)_p = \frac{\% \text{H}_2}{1 + K_8}.$ (1.22)

Равновесную концентрацию диоксида углерода можно выразить сходным образом:

$$(\% \text{CO}_2)_p = \% \text{CO} - (\% \text{CO})_p. \quad (1.23)$$

Полученное соотношение введем в выражение константы равновесия реакции (1.10):

$$K_{20} = \frac{(\% \text{H}_2)_p \cdot (\% \text{CO}_2)_p}{(\% \text{H}_2\text{O})_p \cdot (\% \text{CO})_p} = \frac{(\% \text{H}_2)_p \cdot (\% \text{CO}_2)_p}{K_8 (\% \text{H}_2)_p \cdot (\% \text{CO})_p} = \frac{\% \text{CO} - (\% \text{CO})_p}{K_8 (\% \text{CO})_p}.$$

Это позволяет получить соотношение

$$(\% \text{CO})_p = \frac{\% \text{CO}}{1 + K_8 \cdot K_{10}}. \quad (1.24)$$

Совокупность уравнений (1.21)...(1.24) позволяет рассчитать равновесные концентрации всех газов. Аналогично осуществляется расчет при наличии растворов конденсированных фаз. Следует только заменить величину K_8 величиной K'_8 .

Примерный расчет

1. Определим равновесный состав газовой фазы в реакции восстановления вюститом смесью H_2 -CO при $700^\circ C$ в отсутствие растворов. Примем

$$n = \frac{\%CO + \%CO_2}{\%H_2 + \%H_2O} = \frac{25}{75} = 0,333$$

Найдем температурную зависимость константы равновесия реакции
 $FeO + H_2 = Fe + H_2O$

Используем для этого литературные данные:

	ΔH^0 , Дж/моль	ΔS^0 , Дж/моль К
+1 $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$	- 246115	- 54,12
- 1 $Fe + \frac{1}{2} O_2 = FeO$	- 262387	- 63,56
$FeO + H_2 = Fe + H_2O$	16272	9,44

$$\ln K_8 = \frac{16272}{8,314T} + \frac{9,44}{8,314} = -\frac{1957}{T} + 1,1354. \text{ При } 700^\circ C \text{ получим } K_8 = 0,4164.$$

Для реакции $H_2O + CO = H_2 + CO_2$ аналогичным путем найдем величину K_{10} :

	ΔH^0 , Дж/моль	ΔS^0 , Дж/моль К
+1 $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$	- 282695	- 87,585
- 1 $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$	- 246115	- 54,12
$H_2O + CO = H_2 + CO_2$	- 36580	- 33,465

$$\ln K_{10} = \frac{36580}{8,314 \cdot T} - \frac{33,465}{8,314} = \frac{4399,8}{T} - 4,025$$

При заданной температуре $K_{10} = 1,6436$.

На основе полученных данных рассчитаем равновесный состав газовой фазы. Из уравнений (1.17) и (1.18) следует:

$$(\%H_2)_p = \frac{100\%}{(1+0,333) \cdot (1+0,4164)} = 52,96\% ,$$

$$(\%H_2O)_p = 75\% - 52,96\% = 22,04\%$$

С помощью уравнений (1.19) и (1.20) получим:

$$(\%CO)_p = \frac{100 \cdot 0,333}{(1+0,333) \cdot (1+0,4164 \cdot 1,6436)} = 14,83\%$$

$$(\%CO_2)_p = 25 - 14,83 = 10,17.$$

Сопоставим восстановительную способность водорода и монооксида углерода, пересчитав равновесные концентрации этих газов на одинаковые условия – по 100% $H_2 + H_2O$ или $CO + CO_2$:

$$(\%H_2)_p' = \frac{52,96}{75} \cdot 100 = 70,6\%; \quad (\%CO)_p' = \frac{14,83}{25} \cdot 100 = 59,4\%.$$

Соотношение $(\%CO)_p' < (\%H_2)_p'$ свидетельствует о термодинамическом преимуществе CO перед H_2 при $700^\circ C$.

2. Рассчитаем равновесный состав газовой фазы в случае растворения образующегося железа в марганце при сохранении неизменными прочих условий восстановления вюстита. Образующийся твердый раствор практически идеальный. Поэтому активность железа

$$a_{[Fe]} = X_{[Fe]}.$$

Допустим, раствор содержит 65% Fe и 35% Mn по массе.

Тогда
$$X_{[Fe]} = \frac{65/56}{65/56 + 35/55} = 0,646$$

и
$$K_8' = \frac{K_8}{X_{[Fe]}} = \frac{0,4164}{0,646} = 0,645$$

В соответствии с уравнением (1.17) после замены величины K_8 на K_8' получим:

$$(\%H_2)_p = \frac{100\%}{(1+0,333) \cdot (1+0,645)} = 45,6\%$$

$$(\%H_2O)_p = 75\% - 45,6\% = 29,4\% .$$

Равновесные концентрации углеродосодержащих газов составят:

$$(\%CO)_p = \frac{100 \cdot 0,333}{(1+0,333) \cdot (1+0,645 \cdot 1,6436)} = 12,13;$$

$$(\%CO_2)_p = 25\% - 12,13\% = 12,87\% .$$

3. Рассчитаем равновесный состав газа при восстановлении вюстита из раствора в MnO с образованием чистого железа и с сохранением других условий организации процесса. Твердый раствор FeO – MnO близок к идеальному. Поэтому

$$a_{(FeO)} = X_{(FeO)},$$

где $X_{(FeO)}$ - концентрация вюстита в мольных долях. Допустим, твердый раствор содержит 60% FeO и 40% MnO по массе. Тогда

$$X_{(FeO)} = \frac{60/72}{60/72 + 40/71} = 0,597, \quad K_8' = K_8 \cdot X_{(FeO)} = 0,4164 \cdot 0,597 = 0,249.$$

Равновесные концентрации газообразных участников восстановления составят:

$$(\%H_2)_p = \frac{100\%}{(1+0,333) \cdot (1+0,249)} = 60,06\%,$$

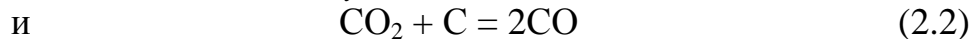
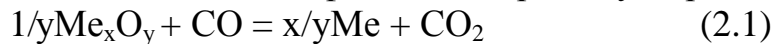
$$(\%H_2O)_p = 75\% - 60,06\% = 14,94\%,$$

$$(\%CO)_p = \frac{100 \cdot 0,333}{(1+0,333) \cdot (1+0,249 \cdot 1,6436)} = 17,73\% ,$$

$$(\%CO_2)_p = 25\% - 17,73\% = 7,27\% .$$

2. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Восстановление оксидов металлов углеродом, независимо от реального механизма процесса, может быть представлено совокупностью реакций косвенного восстановления оксида и газификации твердого углерода:



Процесс получает развитие, если обе реакции протекают в прямом направлении.

Рассматриваемая система содержит 3 компонента и образует 4 фазы. Поэтому она имеет одну степень свободы: $C = 3 + 2 - 4 = 1$. Любому фиксированному давлению отвечает единственная температура, при которой обе реакции находятся в равновесии, имея одинаковый равновесный состав газовой фазы. Эта температура является термодинамически разрешенной температурой начала углетермического восстановления оксида (T_{H_0}). И наоборот, любой фиксированной температуре отвечает единственное давление, при котором наступает совместное равновесие реакций (2.1) и (2.2). Превышение этого давления прекращает углетермическое восстановление оксида.

Расчет температуры начала восстановления углеродом осуществляется просто, если газообразным продуктом является один газ. Так, восстановление оксидов высокой химической прочности происходит с выделением почти 100% CO. Протекает реакция



В отсутствие растворов константа равновесия ее $K_p = P_{\text{CO}}$. Для расчета T_{H} можно использовать известное равенство:

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_p.$$

Оно позволяет определить температуру, которая отвечает равновесию системы при заданной величине P_{CO} :

$$T_{\text{H}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 - R \ln K_p} \quad \text{или} \quad T_{\text{H}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 - R \ln P_{\text{CO}}}. \quad (2.4)$$

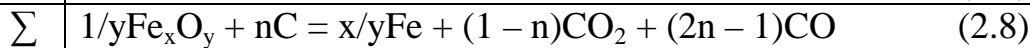
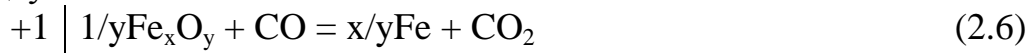
В сложной системе, когда все конденсированные реагенты находятся в растворе, константа равновесия реакции восстановления приобретает вид

$$K = \frac{P_{\text{CO}} \cdot a_{[\text{Me}]^{x/y}}}{a_{(\text{Me}_x\text{O}_y)^{1/y}} \cdot a_{[\text{C}]}}.$$

Поэтому расчетное уравнение можно представить в форме

$$T_{\text{H}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 - R(\ln P_{\text{CO}} + x/y \ln a_{[\text{Me}]} - 1/y \ln a_{(\text{Me}_x\text{O}_y)} - \ln a_{[\text{C}]})}. \quad (2.5)$$

Оксиды промежуточной химической прочности восстанавливаются углеродом с образованием газовых смесей CO – CO₂. Это относится, в частности, к восстановлению железорудных материалов. Процесс описывается двухзвенной схемой



Величина n может изменяться от $1/2$ до 1.

Предельно допустимое давление углеродсодержащих газов ($P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = P_{\Sigma}$) определяют на основе величин констант равновесия реакций (2.6) и (2.7) при заданной температуре. В отсутствие растворов

$$K_6 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{P_{\Sigma} - P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}}}, \text{ откуда } P_{\text{CO}} = \frac{P_{\Sigma}}{1 + K_6}.$$

Для реакции (2.7)

$$K_7 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{P_{\text{CO}}}{\frac{P_{\text{CO}_2}}{K_6}} \quad \text{или} \quad K_7 = \frac{P_{\Sigma}}{K_6(1 + K_6)}.$$

Поэтому предельное давление определяется соотношением

$$(P_{\Sigma})_{\text{max}} = K_6 K_7 (1 + K_6). \quad (2.9)$$

Величины констант равновесия обеих реакций находят по справочным термодинамическим данным, используя уравнение

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}. \quad (1.1)$$

При образовании растворов уравнение (2.9) следует скорректировать за счет преобразования выражений K_6 и K_7 . А именно:

$$K_6 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \cdot \frac{a_{[\text{Fe}]^{x/y}}}{a_{(\text{Fe}_x\text{O}_y)^{1/y}}} \quad \text{или} \quad K_6 \frac{a_{(\text{Fe}_x\text{O}_y)^{1/y}}}{a_{[\text{Fe}]^{x/y}}} = K'_6 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}};$$

$$K_7 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} \cdot a_{[\text{C}]}} \quad \text{или} \quad K_7 \cdot a_{[\text{C}]} = K'_7 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}.$$

Это позволяет для определения $(P_{\Sigma})_{\text{max}}$ использовать соотношение (2.9), заменив в нем величины K_6 и K_7 величинами K'_6 и K'_7 .

Для расчета температур начала углетермического восстановления следует использовать температурные зависимости констант равновесия реакций (6) и (7). Представим их в общем виде соответственно уравнениями

$$\ln K_6 = a_0 + \frac{a_1}{T} \quad \text{и} \quad \ln K_7 = b_0 + \frac{b_1}{T},$$

$$\text{где } a_0 = \frac{\Delta S_6^0}{R}; \quad a_1 = -\frac{\Delta H_6^0}{R}; \quad b_0 = \frac{\Delta S_7^0}{R}; \quad b_1 = -\frac{\Delta H_7^0}{R}.$$

Это позволяет представить уравнение (2.9) в виде

$$P_{\Sigma} = e^{\left(a_0 + \frac{a_1}{T}\right)} \cdot e^{\left(\frac{\epsilon_0 + \epsilon_1}{T}\right)} \left[1 + e^{\left(a_0 + \frac{a_1}{T}\right)} \right]. \quad (2.10)$$

Его решают методом последовательных приближений (методом касательных) Ньютона. Необходимые для расчета T_H уравнения имеют вид:

$$y = e^{(a_0 + \epsilon_0)} \cdot e^{\left(\frac{a_1 + \epsilon_1}{T}\right)} \left(1 + e^{a_0} \cdot e^{\frac{a_1}{T}} \right) - P_{\Sigma}, \quad (2.11)$$

$$y' = -\frac{1}{T^2} \left\{ e^{(a_0 + \epsilon_0)} \cdot e^{\left(\frac{a_1 + \epsilon_1}{T}\right)} \left[(a_1 + \epsilon_1) + (2a_1 + \epsilon_1) e^{a_0} \cdot e^{\frac{a_1}{T}} \right] \right\}. \quad (2.12)$$

Последние уравнения сохраняет свою справедливость и в условиях образования растворов конденсированных фаз. Однако с учетом изменяющихся выражений K_6 и K_7 необходимо скорректировать величины a_0 и ϵ_0 :

$$\ln K'_6 = \ln K_6 + \ln \frac{a_{(\text{Fe}_x\text{O}_y)}^{1/y}}{a_{[\text{Fe}]}^{x/y}} = -\frac{\Delta H_6^0}{RT} + \frac{\Delta S_6^0}{R} + \frac{1}{y} \ln a_{(\text{Fe}_x\text{O}_y)} - \frac{x}{y} \ln a_{[\text{Fe}]}$$

Поэтому
$$a'_0 = \frac{\Delta S_6^0}{R} + \frac{1}{y} \ln a_{(\text{Fe}_x\text{O}_y)} - \frac{x}{y} \ln a_{[\text{Fe}]} \quad (2.13)$$

Величина a_1 остается прежней.

Сходные изменения связаны с реакцией (2.7):

$$\ln K'_7 = \ln K_7 + \ln a_{[\text{C}]} = -\frac{\Delta H_7^0}{RT} + \frac{\Delta S_7^0}{R} + \ln a_{[\text{C}]}$$

Отсюда следует, что при неизменной величине ϵ_1

$$\epsilon'_0 = \frac{\Delta S_6^0}{R} + \ln a_{[\text{C}]} \quad (2.14)$$

Примерный расчет

1. Определим термодинамически разрешенную температуру начала восстановления MnO до металлического марганца углеродом в отсутствие растворов при $P_{\text{CO}}=1$

	ΔH^0 , Дж/моль	ΔS^0 Дж/моль К
+1 $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}$	- 110560	89,375
- 1 $\text{Mn}_T + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{MnO}_T$	- 385186	- 73,73
+1 $\text{Mn}_T = \text{Mn}_{\text{эл}}$	14640	$\frac{14640}{1516} \approx 9,657$
--- $\text{MnO}_T + \text{C} = \text{Mn}_{\text{эл}} + \text{CO}$	<u>289266</u>	<u>173,262</u>

Согласно уравнения (2.4)

$$T_H = \frac{289266}{173,262 - 8,314 \cdot \ln 1} = 1669,5\text{K} \quad (1369,5^\circ\text{C})$$

2. Рассчитаем температуру начала восстановления Cr_2O_3 углеродом до металлического хрома, растворяющегося в железе (50%Fe + 50%Cr по массе) при $P_{\text{CO}}=0,1$. Образующийся раствор близок к идеальному. Поэтому

$$a_{[\text{Cr}]} = X_{[\text{Cr}]} = \frac{50/52}{50/52 + 50/56} = 0,5185$$

	ΔH^0 , Дж/моль	ΔS Дж/моль К
-1/3 $2\text{Cr} + 3/2 \text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3$	- 1110884	-247,48
+ 1 $\text{C} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}$	- 110560	89,875
1/3 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2/3 \text{Cr} + \text{CO}$	259734,6	172,3683

В соответствии с уравнением (2,5)

$$T_H = \frac{259734,6}{172,3683 - 8,314(2/3 \ln 0,5185 + \ln 0,1)} = 1330,9\text{K} (1057,9^\circ\text{C})$$

3. Определим предельно допустимое давление газовой фазы ($\text{CO} - \text{CO}_2$) в условиях восстановления Fe_3O_4 углеродом при 700°C .

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2 \quad (1); \quad \ln K_1 = -\frac{4254,3}{T} + 4,842$$

$$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO} \quad (2); \quad \ln K_2 = -\frac{20703,6}{T} + 21,345.$$

При 700°C (973 К) $K_1 = 1,599$ и $K_2 = 1,069$. Поэтому в соответствии с уравнением (2.9)

$$P_{\text{max}} = 4,44_{\text{отн.ед. (или атм)}}.$$

4. Найдем температуру начала восстановления FeO углеродом при давлении газовой фазы ($\text{CO}-\text{CO}_2$) $P_{\Sigma} = 4$.

$$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2 \quad (1); \quad \ln K_1 = \frac{a_1}{T} + a_0 = \frac{2442}{T} - 2,8897$$

$$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO} \quad (2); \quad \ln K_2 = \frac{b_1}{T} + b_0 = -\frac{20703,6}{T} + 21,345$$

Следовательно: $a_0 = - 2,8897$; $a_1 = 2442$; $b_0 = 21,345$; $b_1 = - 20703,6$;

$$(a_0 + b_1) = 18,4553; (a_0 + b_1) = 18261,6; (2a_1 + b_1) = - 15819,6.$$

Используя уравнения (2.11), (2.12) и приняв первое значение $T = 1030\text{K}$, путем последовательных приближений $\left[T_{n+1} = T_n - \frac{Y_n}{Y'_n} \right]$ получим:

$$T_H = 1042\text{K} (769^\circ\text{C}).$$

3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО - ГАЗ»

В гетерогенных химических реакциях, развивающихся между газами и твердыми веществами, участвуют только адсорбированные газовые молекулы. К ним принадлежат реакции восстановления оксидов металлов водородом и монооксидом углерода, газификации твердого углерода его диоксидом и водяными парами, а также многие другие. При описании скоростных закономерностей этих реакций обычно допускают, что адсорбция достаточно близка к равновесию. Связь между количеством адсорбированного газа (Γ , моль/м²) и его парциальным давлением (концентрацией) определяется каким-либо из существующих экспериментальных методов. Наибольшую точность обеспечивает применение газовой хроматографии. Математическая обработка экспериментальных данных позволяет получить уравнения изотерм адсорбции данного газа на данном веществе. Таких уравнений существует несколько.

Часто используется изотерма Лэнгмюра, которая имеет вид

$$\Gamma_i = \Gamma_\infty \frac{a_i P_i}{1 + a_i P_i}, \quad (3.1)$$

где Γ_∞ – предельная адсорбция газа; a_i – коэффициент адсорбции; P_i – парциальное давление газа.

Уравнение (3.1) преобразуют в уравнение прямой типа $y = v_0 + v_1 x$:

$$\frac{\Gamma}{P} = a\Gamma_\infty - a\Gamma. \quad (3.2)$$

Здесь $\frac{\Gamma}{P} = y$; $\Gamma = X$; $a\Gamma_\infty = v_0$; $-a = v_1$.

По измеренным величинам адсорбции при различных парциальных давлениях газа получают набор величин Y_i и X_i . Значения v_0 и v_1 определяются методом наименьших квадратов с использованием уравнений

$$v_1 = \frac{m \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (3.3) \quad \text{и} \quad v_0 = \frac{\sum y_i - v_1 \sum x_i}{m}, \quad (3.4)$$

где m – число экспериментальных величин Y_i и X_i .

Коэффициент адсорбции и предельную величину последней находят из соотношений $a = -v_1$ и $\Gamma_\infty = -v_0 / v_1 = v_0 / a$.

Корректность описания экспериментальных данных уравнением (3.1) проверяют соответствием их прямой линии в координатах $\Gamma_i / P_i = f(\Gamma_i)$. Но даже в случае удовлетворительных результатов проверки целесообразно осуществить подобный расчет на базе степенной изотермы Фрейндлиха:

$$\Gamma_i = C P_i^n. \quad (3.5)$$

Здесь: C – постоянная; показатель степени $n < 1$. Такой подход позволяет избрать уравнение, наиболее адекватно отражающее данные.

Уравнение (3.5) следует линеаризовать путем его логарифмирования:

$$\ln \Gamma_i = \ln C + n \ln P_i, \quad (3.6)$$

тогда примем: $\ln \Gamma_i = y$; $\ln P_i = x$; $\ln C = \epsilon_0$; $n = \epsilon_1$.

Величины коэффициентов ϵ_0 и ϵ_1 находят методом наименьших квадратов. Приемлемость изотермы Фрейндлиха для описания результатов измерений адсорбции определяется близостью этих результатов к линейной зависимости $\ln \Gamma_i$ от $\ln P_i$.

Адсорбционные закономерности зачастую хорошо описываются логарифмической изотермой

$$\Gamma_i = C \cdot \ln \frac{P_i}{P_0}, \quad (3.7)$$

где C и P_0 – некоторые постоянные. Для определения их последнее уравнение следует преобразовать в линейную форму:

$$\Gamma_i = C \ln P_i - C \ln P_0, \quad (3.8)$$

что позволяет принять: $\Gamma_i = y$; $\ln P_i = x$; $C = \epsilon_1$ и $-C \ln P_0 = \epsilon_0$.

Рассчитав значения ϵ_0 и ϵ_1 , находят величины C и $\ln P_0 = -\frac{\epsilon_0}{C} = -\frac{\epsilon_0}{\epsilon_1}$.

При адекватном описании экспериментальных данных уравнением (3.7) получают практически линейную зависимость в координатах $\Gamma_i = f(\ln P_i)$.

Предпочтительность того или иного уравнения изотермы адсорбции и достоверность отражения им результатов исследований оценивают величиной коэффициента корреляции (r). Его рассчитывают с помощью уравнения

$$r = \frac{\frac{\sum X_i Y_i}{m} - \bar{X} \cdot \bar{Y}}{S_x \cdot S_y}. \quad (3.9)$$

В свою очередь $\bar{X} = \frac{\sum X_i}{m}$ и $\bar{Y} = \frac{\sum Y_i}{m}$;

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum X_i^2}{m} - \bar{X}^2} \quad (3.10) \quad \text{и} \quad S_y = \sqrt{\frac{\sum Y_i^2}{m} - \bar{Y}^2}. \quad (3.11)$$

Адсорбционные процессы как правило экзотермичны. Поэтому величина Γ_i с подъемом температуры уменьшается. Согласно допущениям Лэнгмюра предельная адсорбция Γ_∞ не зависит от температуры и влияние последней реализуется через изменение коэффициента a . Эта связь описывается уравнением

$$a = a_0 \exp \left\{ \frac{Q}{RT} \right\}, \quad (3.12)$$

где: a_0 – предэкспоненциальный множитель; Q – теплота адсорбции.

Величину Q можно рассчитать, определив на базе экспериментальных данных коэффициенты адсорбции a_i при различных температурах.

Для решения поставленной задачи уравнение (3.12) линеаризуют путем логарифмирования его:

$$\ln a_i = \ln a_0 + \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T_i}, \quad (3.13)$$

получим: $\ln a_i = y$; $1/T = x$; $\ln a_0 = b_0$; $Q/R = b_1$. Рассчитав методом наименьших квадратов величину b_1 , найдем $Q = b_1 R$.

Ориентировочно оценить уровень Q можно по величинам коэффициентов a_i , определенным при двух температурах:

$$Q = R \frac{\ln a_1 - \ln a_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (3.14)$$

Низкие значения Q (до 20...25 кДж/моль) свидетельствуют в пользу преимущественно физической адсорбции газа. В случае химической адсорбции теплота ее значительно возрастает – до 60 кДж/моль и выше. При этом происходит электронное взаимодействие адсорбированных газовых молекул с твердым реагентом – оксидом, $S_{тв}$ и др. Характер такого донорно-акцепторного взаимодействия можно установить путем измерения электропроводности исследуемого образца (σ) в атмосфере инертного (напр. Ar) и реакционноспособных газов. Осуществив измерения при ряде температур, можно получить уравнение функциональной зависимости $\sigma = f(T)$. Общий вид его:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ -\frac{E_n}{2kT} \right\}, \quad (3.15)$$

где: σ_0 – предэкспоненциальный множитель; E_n – энергия активации проводимости, эВ; k – постоянная Больцмана $8,61705 \cdot 10^{-5}$ эВ/К.

Для определения σ_0 и E_n уравнение (3.15) линеаризуют:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_n}{2k} \cdot \frac{1}{T}, \quad (3.16)$$

обозначив: $\ln \sigma = Y$; $\frac{1}{T} = X$; $\ln \sigma_0 = b_0$ и $-\frac{E_n}{2k} = b_1$. Значения коэффициентов b_0 и b_1 находят с помощью уравнений (3.3) и (3.4). Приблизительно оценить величину энергии активации проводимости позволяет выражение

$$E_n = 2k \frac{\ln S_2 - \ln S_1}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad (3.17)$$

Для анализа характера электронных взаимодействий следует сопоставить величины σ в инертной среде и в атмосфере реакционноспособного газа, учитывая тип проводимости образца. Если последний имеет электронную проводимость, то уменьшение σ будет свидетельствовать о преимущественно акцепторной адсорбции молекул реакционноспособного газа. В случае донорной адсорбции газа σ , напротив, возрастет. Если же ис-

следуемый образец имеет дырочную электропроводность, то акцепторной и донорной адсорбции молекул газа соответствует изменение σ , противоположное указанному выше.

Примерный расчет

1. Произведем обработку результатов исследований адсорбции водяных паров на поверхности углеродистого восстановителя при 150°C. Исходные данные представлены в табл. 3.1

Таблица 3.1

Адсорбция H₂O на поверхности древесного угля при 150°C

Адсорбция $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^6$ моль/м ² при P Па			
4800	8100	24200	35400
6,0	7,6	9,4	10,0

В основу расчета положим уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра и сведем необходимые величины в табл. 3.2

Таблица 3.2

Расчетные величины

$X_i = \Gamma$	X_i^2	$Y_i = \Gamma/P$	$X_i Y_i = \Gamma^2/P$	Y_i^2
$6 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$1,25 \cdot 10^{-9}$	$7,5 \cdot 10^{-15}$	$1,5625 \cdot 10^{-18}$
$7,6 \cdot 10^{-6}$	$5,776 \cdot 10^{-11}$	$9,3827 \cdot 10^{-10}$	$7,1308 \cdot 10^{-15}$	$2,8035 \cdot 10^{-19}$
$9,4 \cdot 10^{-6}$	$8,836 \cdot 10^{-11}$	$3,8843 \cdot 10^{-10}$	$3,6512 \cdot 10^{-15}$	$1,5087 \cdot 10^{-19}$
$10 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$2,8248 \cdot 10^{-10}$	$2,8248 \cdot 10^{-15}$	$9,9798 \cdot 10^{-20}$
$\Sigma X_i = 3,3 \cdot 10^{-5}$	$\Sigma X_i^2 = 2,821 \cdot 10^{-10}$	$\Sigma Y_i = 2,859 \cdot 10^{-9}$	$\Sigma X_i Y_i = 2,106 \cdot 10^{-14}$	$\Sigma Y_i^2 = 2,673 \cdot 10^{-18}$

$$(\Sigma X)^2 = 1,089 \cdot 10^{-9}$$

С помощью уравнений (3.3) и (3.4) получим: $b_1 = -2,514013 \cdot 10^{-4}$ и $b_0 = 2,788858 \cdot 10^{-9}$. Следовательно $a = 2,514013 \cdot 10^{-4}$ и $\Gamma_\infty = b_0 / b_1 = 11,0932 \cdot 10^{-6}$. Это позволяет представить изотерму адсорбции уравнением

$$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 11,09 \cdot 10^{-6} \frac{2,514 \cdot 10^{-4} P_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + 2,514 \cdot 10^{-4} P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Для определения коэффициента корреляции последнего необходимы следующие величины:

$$\bar{X} = \frac{\Sigma X}{n} = \frac{3,3 \cdot 10^{-5}}{4} = 8,25 \cdot 10^{-6}; \quad \bar{X}^2 = (8,25 \cdot 10^{-6})^2 = 6,80625 \cdot 10^{-11};$$

$$\bar{Y} = \frac{\Sigma Y}{n} = \frac{2,859187 \cdot 10^{-9}}{4} = 7,147967 \cdot 10^{-10};$$

$$\bar{Y}^2 = (7,147967 \cdot 10^{-10})^2 = 5,109343 \cdot 10^{-19};$$

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{2,8212 \cdot 10^{-10}}{4} - 6,80625 \cdot 10^{-11}} = 1,570827 \cdot 10^{-6};$$

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{2,673529 \cdot 10^{-18}}{4} - 5,109343 \cdot 10^{-19}} = 3,96797 \cdot 10^{-10};$$

Тогда в соответствии с уравнением (3.9)

$$r = \frac{\frac{2,110696 \cdot 10^{-14}}{4} - 8,25 \cdot 10^{-6} \cdot 7,147967 \cdot 10^{-10}}{1,570827 \cdot 10^{-6} \cdot 3,96797 \cdot 10^{-10}} = |0,995|$$

2. Оценим величину теплоты адсорбции водяных паров на поверхности углеродистого восстановителя, используя уравнение изотермы адсорбции при 150°C (см. выше) и при 300°C. Последнее имеет вид:

$$\Gamma_{H_2O} = 11,53 \cdot 10^{-6} \frac{3,953 \cdot 10^{-5} P_{H_2O}}{1 + 3,953 \cdot 10^{-5} P_{H_2O}}.$$

В соответствии с уравнением (3.14)

$$Q = 8,314 \frac{\ln 2,514 \cdot 10^{-4} - \ln 3,953 \cdot 10^{-5}}{1/423 - 1/573} = 24853,2 \text{ Дж/моль}$$

или $Q \approx 24,85 \text{ кДж/моль}$.

4. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА МАССООТДАЧИ ПРИ ОБТЕКАНИИ ТВЕРДОГО ОКСИДА ГАЗОМ

Современная диффузионно-химическая теория восстановления твердых оксидов газами выделяет три звена в развитии процесса: внешний, внутридиффузионный газообмен и кристаллохимические превращения. До образования достаточно толстого слоя твердого продукта восстановления внешний массоперенос может играть значительную роль в кинетических закономерностях процесса. Скорость этого переноса описывается уравнением:

$$V = K_r S \Delta C, \quad (4.1)$$

где: K_r – коэффициент массоотдачи; S – площадь поверхности рудного тела; ΔC – разность концентраций восстановителя в ядре газового потока и у наружной поверхности рудного тела.

Коэффициент массоотдачи связан с критерием Шервуда (Sh) соотношением

$$K_r = Sh \frac{D}{d}. \quad (4.2)$$

Здесь: D – коэффициент свободной диффузии газа; d – диаметр сферического оксидного образца.

При обтекании такого образца газом критерий Шервуда можно считать на основе уравнения

$$Sh = 2,0 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3}. \quad (4.3)$$

В свою очередь критерии Рейнольдса (Re) и Шмидта (Sc) определяются из соотношений

$$\text{Re} = \frac{ud}{\eta} = \frac{ud}{h} \quad (4.4) \quad \text{и} \quad \text{Sc} = \frac{n}{D} = \frac{h}{Dr}, \quad (4.5)$$

где: u – линейная скорость газа; ν и η – кинематическая и динамическая вязкость его соответственно; ρ – плотность газа.

При восстановлении оксидов металлов водородом и монооксидом углерода образуются газовые смеси $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ или $\text{CO} - \text{CO}_2$. В таких бинарных системах свободный газообмен определяется единым коэффициентом взаимодиффузии. Величину его ($\text{см}^2/\text{с}$) при давлении P в относительных единицах можно рассчитать с помощью уравнений

$$D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}} = 0,7481 \left(\frac{T}{273} \right)^{1,7492} \cdot \frac{1}{P} \quad (4.6) \quad \text{и} \quad D_{\text{CO}-\text{CO}_2} = 0,11635 \left(\frac{T}{273} \right)^{2,016} \cdot \frac{1}{P} \quad (4.7)$$

Плотность газов-восстановителей ($\text{кг}/\text{м}^3$) определяется из соотношений

$$\mathbf{r}_{\text{H}_2} = 0,08987 \frac{273}{T} P \quad (4.8) \quad \text{и} \quad \mathbf{r}_{\text{CO}} = 1,25 \frac{273}{T} P. \quad (4.9)$$

Величины вязкости газов находят по справочным источникам. Для расчета динамической вязкости ($\text{кг}/\text{м}\cdot\text{с}$) в температурном диапазоне 873...1273 К можно использовать уравнения

$$\mathbf{h}_{\text{H}_2} = [1828 + 1,33(1 - 873)] \cdot 10^{-8} \quad (4.10) \quad \mathbf{h}_{\text{CO}} = [3630 + 2,3(1 - 873)] \cdot 10^{-8} \quad (4.11).$$

Критерий Шервуда и, следовательно, коэффициент массоотдачи зависят от линейной скорости газового потока. Величину ее при восстановлении сферического образца (окатыша) в реакторе с внутренним диаметром d_p можно определить с учетом объемного расхода восстановительного газа и температуры организации процесса. Если измеряемый ротаметром или реометром расход газа (в пересчете на нормальные условия) обозначить через ω , то с учетом температуры эксперимента T он составит:

$$\mathbf{W}_T = \omega \frac{T}{273}. \quad (4.12)$$

Площадь кольцевого зазора между окатышем и стенками реактора можно найти из соотношения

$$S_{\text{з.з.}} = \pi/4(d_p^2 - d^2). \quad (4.13)$$

$$\text{Следовательно} \quad U = \frac{\mathbf{W}_T}{S_{\text{з.з.}}} = \frac{4\mathbf{W}_T}{273\pi(d_p^2 - d^2)}. \quad (4.14)$$

Совокупность приведенных выше уравнений позволяет рассчитать Sh и D , а следовательно, величину K_T из соотношения (4.2). Варьируя W можно установить зависимость коэффициента массоотдачи от линейной скорости газового потока (и расхода газа).

Часто уравнение (4.1) представляют в форме первого закона Фика, подставив для этого выражение K_G из соотношения (4.2)

$$V = DS \frac{\Delta C}{d/Sh} = DS \frac{\Delta C}{d}, \quad (4.15)$$

где: $\delta = d/Sh$ – толщина приведенной пленки газа у поверхности образца, которая характеризует величину внешнедиффузионного сопротивления в процессе восстановления. Вариации расхода газа позволяют установить связь $\delta = f(u)$.

Сходным образом рассчитывают коэффициент массоотдачи в других гетерогенных реакциях «твердое тело – газ», например, при окислительной газификации $C_{тв}$ диоксидом углерода или водяными парами.

Примерный расчет

Допустим, сферический образец оксида диаметром $d=1,4$ см. помещен в реактор, внутренний диаметр которого $d_p=2,2$ см. Восстановление образца осуществляется водородом при 800°C . Расход последнего (при нормальных условиях) составляет $150\text{см}^3/\text{мин}$. В перерасчете на указанную температуру

$$W_T = 150 \frac{1073}{273} = 589,56 \text{см}^3/\text{мин}.$$

Согласно уравнения (4.13) площадь кольцевого зазора между образцом и стенками реактора

$$S_{\text{зая.}} = \frac{\pi}{4} (2,2^2 - 1,4^2) = 2,262 \text{см}^2.$$

Поэтому линейная скорость газового потока

$$U = \frac{589,56}{2,262 \cdot 60} = 4,344 \text{см/с}.$$

Найдем плотность и динамическую вязкость водорода при 800°C и $P=1$:

$$\rho_{H_2} = 0,08987 \frac{273}{1073} \cdot 1 = 0,0229 \text{кг/м}^3;$$

$$\eta_{H_2} = [1828 + 1,33(1073 - 873)] \cdot 10^{-8} = 2094 \cdot 10^{-8} \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}}.$$

Следовательно, критерий Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{4,344 \cdot 1,4 \cdot 0,0229}{2094 \cdot 10^{-8} \cdot 10^4} = 0,665.$$

Коэффициент взаимодиффузии в смеси H_2-H_2O

$$D = 0,7481 \left(\frac{1073}{273} \right)^{1,7492} \cdot \frac{1}{1} = 8,199 \text{см}^2/\text{с}$$

и критерий Шмидта

$$Sc = \frac{2094 \cdot 10^{-8} \cdot 10^4}{8,199 \cdot 0,0229} = 1,115.$$

Следовательно, критерий Шервуда

$$Sh = 2,0 + 0,6 \cdot 0,665^{1/2} \cdot 1,115^{1/3} = 2,507.$$

Коэффициент массоотдачи определим с помощью уравнения (4.2):

$$K_r = 2,507 \frac{8,199}{1,4} = 14,682 \text{ см/с}.$$

Из этого вытекает, что толщина приведенной пленки

$$\delta = \frac{d}{Sh} = \frac{1,4}{2,507} = 0,559 \text{ см}.$$

5. РАСЧЕТ СКОРОСТИ МЕЖЧАСТИЧНОГО ГАЗООБМЕНА В ПРОЦЕССЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ РУДОУГЛЕРОДИСТОГО ОКАТЫША

Механизм восстановления оксидов железа, Mn_3O_4 , Cr_2O_3 и ряда других металлов хорошо описывается двухзвенной схемой А.А. Байкова:



где n может изменяться от $1/2$ до 1.

В отсутствие расплавов связь между частицами оксида и углерода осуществляется главным образом через газовую фазу. Скорость этого газообмена может быть описана аналогично внешнедиффузионному переносу уравнением

$$V = K_r S \Delta C. \quad (4.1)$$

Здесь: K_r – коэффициент массоотдачи; S – площадь поверхности одной частицы; ΔC – разность концентраций газа (CO_2 или CO) у поверхности оксидной и углеродистой частиц.

Связь между коэффициентом массоотдачи и критерием Шервуда описывается приведенным ранее соотношением

$$K_r = Sh \frac{D}{d}, \quad (4.2)$$

где: D – коэффициент взаимодиффузии газов $CO - CO_2$; d – начальный диаметр одной частицы оксида или углерода.

Внутри рудоуглеродистого окатыша принудительное движение газов определяется только приростом объема в результате реакции (5.2). При небольшой скорости ее можно принять линейную скорость газа $u = 0$. Тогда критерий Рейнольдса (Re) будет равным нулю и $Sh \approx 2$ (см. уравнения 4.4 и 4.3). Температурная зависимость коэффициента взаимодиффузии D опре-

деляется ранее приведенным уравнением (4.7). Совокупность этих данных и величины d позволяет рассчитать K_T .

Поверхность сферической частицы определяется выражением

$$S = \pi d^2 = 4\pi r^2 . \quad (5.4)$$

Известно, что состав газообразных продуктов углетермического восстановления приближается к равновесию относительно быстрого звена, а наблюдаемая скорость процесса определяется относительно медленным, лимитирующим звеном. Так, в случае более быстрого течения реакции (5.1) концентрация CO_2 у поверхности частиц $C_{ТВ}$ (и во всем объеме окатыша) будет близкой к равновесию указанной реакции – $(\%CO_2)_{P,1}$. Межчастичный газоперенос не тормозит процесс, т.к. скорость его лимитируется звеном (5.2). Если же значительно быстрее протекает реакция (5.2), то концентрация CO_2 (и, конечно, CO) во всем объеме шихты и у поверхности частиц оксида приблизится к равновесию этой реакции – $(\%CO_2)_{P,2}$. Межчастичный газоперенос также не осложняет процесс, скорость которого лимитируется звеном (5.1).

Рассмотрим возможности межчастичного газообмена при углетермическом восстановлении в смешанном режиме, когда скорости обоих звеньев различаются мало, а состав газа у поверхности частиц оксида и $C_{ТВ}$ близок к равновесию реакций с их участием. Тогда с учетом соотношения

$$C_i = \frac{P_i}{RT} = \frac{(\% i)}{100 \cdot RT} \quad (5.5)$$

разность концентраций, например, диоксида углерода определяется выражением

$$\Delta C = \frac{(\% CO_2)_{P,1} - (\% CO_2)_{P,2}}{100 \cdot RT} \cdot P . \quad (5.6)$$

Здесь давление $P = P_{CO_2} + P_{CO}$ выражено в атмосферах (1 атм равна $1,01325 \cdot 10^5$ н/м²), а ΔC в моль CO_2 /м³.

Равновесные концентрации диоксида углерода в реакциях (5.1) и (5.2) определяются на основе величин констант равновесия, соответствующих заданной температуре, с помощью уравнений

$$(\% CO_2)_{P,1} = \frac{100K_1}{1 + K_1} \quad (5.7) \quad \text{и} \quad (\% CO_2)_{P,2} = 100 - \frac{50K_2}{P} \left[\sqrt{1 + 4 \frac{P}{K_2}} - 1 \right] . \quad (5.8)$$

В полученном уравнении P выражено в относительных единицах.

Если массу углерода в окатыше обозначить через G_c , то количество частиц $C_{ТВ}$ (n) одинакового радиуса r и плотностью ρ можно найти из соотношения

$$n = \frac{3G_c}{4\rho r^3} . \quad (5.9)$$

Общая поверхность этих частиц S^Σ составит

$$S^{\Sigma} = S \cdot n = 3 \frac{G_c}{r r} . \quad (5.10)$$

Поскольку $d = 2r$, из уравнения (4.2) следует, что $K_r = D/r$ и суммарная скорость межчастичного переноса (V^{Σ}) в объеме окатыша определится выражением

$$V^{\Sigma} = 3D \frac{G_c}{r^2 r} \cdot \frac{(\% CO_2)_{p.1} - (\% CO_2)_{p.2}}{100RT} \cdot P$$

или

$$V^{\Sigma} = 3D \frac{G_c}{r^2 \rho} \cdot \frac{(\% CO_2)_{p.1} - (\% CO_2)_{p.2}}{10^3 RT} \cdot 1,01325 \text{ моль } CO_2/c . \quad (5.11)$$

Для наглядной оценки результатов расчета целесообразно связать их со скоростной возможностью газификации $C_{тв.}(V_r)$. Учитывая, что на взаимодействие с одним грамм-атомом углерода расходуется 1 моль CO_2 , получим выражение

$$V_r = V^{\Sigma} \left[1 - \frac{(\% CO_2)_{p.2}}{100\%} \right] \cdot 12 \cdot 60 \text{ гС/мин.} \quad (5.12)$$

Сопоставив расчетную величину V_r с экспериментально установленной скоростью газификации $C_{тв.}$ при восстановлении конкретного окатыша, можно сделать вывод об их соотношении и характере лимитирующего процесса – межчастичного переноса диоксида углерода или химической реакции (5.2).

Рассмотренный выше путь расчета относится только к начальному периоду восстановления, т.к. был использован исходный диаметр частиц шихты d . Кроме того, определение величины ΔC связано с вполне конкретными условиями развития углетермического восстановления. И все же такой подход позволяет ориентировочно оценить возможное влияние межчастичного массопереноса на кинетику процесса. Сходный путь расчета применим к процессам газификации твердого углерода его диоксидом и водяными парами.

Примерный расчет.

Определим скорость межчастичного газообмена в начальном периоде восстановления рудноугольного окатыша на основе магнетита при $1000^{\circ}C$. Допустим, что масса углерода в окатыше $G_c = 0,55\text{г}$, радиус частиц $C_{тв.} r = 0,01\text{см}$, а плотность $\rho = 2,0 \text{ г/см}^3$.

Коэффициент взаимодиффузии в смеси $CO-CO_2$ при заданной температуре и $P=1$ найдем из соотношения

$$D = 0,11635 \left(\frac{T}{273} \right)^{2,016} \cdot \frac{1}{P} = 0,11635 \left(\frac{1273}{273} \right)^{2,016} \cdot \frac{1}{1} = 2,593 \text{ см}^2/c.$$

Константа равновесия реакции $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$ определяется с помощью уравнения

$$\lg K_p = -\frac{4254,3}{T} + 4,842.$$

При 1000°С $K_p=4,48$, а равновесная концентрация диоксида углерода

$$(\% \text{CO}_2)_{p,1} = \frac{100K_p}{1+K_p} = \frac{100 \cdot 4,48}{1+4,48} = 81,75\%.$$

Для определения константы равновесия реакции $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ используем уравнение

$$\lg K_p = -\frac{20703,6}{T} + 21,345,$$

с помощью которого установим, что $K_p = 160,99$. Следовательно, равновесная концентрация CO_2 в этой реакции

$$(\% \text{CO}_2)_{p,2} = 100 - 50 \frac{K_p}{P} \left[\sqrt{1 + 4 \frac{P}{K_p}} - 1 \right] = 100 - 50 \frac{160,99}{1} \left[\sqrt{1 + \frac{4}{160,99}} - 1 \right] = 0,614.$$

Исходные и расчетные данные позволяют определить на базе уравнения (5.11) скорость межчастичного газообмена:

$$V^\Sigma = 3 \cdot 2,593 \frac{0,55}{0,01^2 \cdot 2} \cdot \frac{81,75 - 0,614}{10^3 \cdot 8,314 \cdot 1273} \cdot 1,01325 = 0,166 \frac{\text{моль CO}_2}{\text{с}}.$$

Скоростную возможность газификации $S_{\text{ТВ}}$ за счет такого количества диоксида углерода (V_r) позволяет соотношение

$$V_r = 0,166 \left[1 - \frac{0,614}{100} \right] \cdot 12 \cdot 60 = 118,8 \frac{\text{гС}}{\text{мин}}.$$

Эта величина многократно превышает экспериментально наблюдаемые значения V_r . Следовательно межчастичный газообмен не лимитирует кинетические закономерности восстановления окатыша.

6. РАСЧЕТ СКОРОСТИ ВНУТРИДИФфуЗИОННОГО ГАЗООБМЕНА В ПРОЦЕССАХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Внутридиффузионный перенос играет важную роль в кинетике газового, углетермического и комплексного (газово-углетермического) восстановления оксидов, особенно при высоких температурах. Механизм и скоростные закономерности этого переноса зависят от соотношения между диаметром пор (d_p) и средней длины свободного пробега газовых молекул (λ). Если $d_p > \lambda$, действует механизм свободного газопереноса. При определении скорости его в бинарной системе используют единый коэффициент взаимодиффузии. Температурная зависимость этого коэффициента в смесях $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CO} - \text{CO}_2$ была приведена ранее (см. уравнения 4.6 и 4.7). В случае $d_p < \lambda$ реализуется механизм кнудсеновского молекулярного течения, при котором каждый газ движется независимо от другого. Коэффициент

кнудсеновской диффузии (D_i^K) определяется из соотношения

$$D_i^K = \frac{8}{3} r_{\text{эф}} \cdot \sqrt{\frac{RT}{2p M_i}} \quad (6.1)$$

Здесь: $r_{\text{эф}}$ – эффективный радиус цилиндрической поры, площадь поперечного сечения которой равна площади сечения реальной поры; M_i – молекулярная масса газа.

Скорость внутренней диффузии описывается уравнением

$$V = D_e S \frac{\Delta C}{X}, \quad (6.2)$$

где: D_e – эффективный коэффициент диффузии (свободной или кнудсеновской); S – площадь поверхности, через которую переносится газ; ΔC – разность концентраций газа у наружной поверхности твердого тела и в реакционной зоне. В свою очередь

$$D_e = D \frac{\epsilon}{q}, \quad (6.3)$$

где: ϵ – удельный объем пор (естественно, $\epsilon < 1$); q – коэффициент извилистости их ($q > 1$, чаще находится в пределах 2...3).

Площадь поверхности диффузии в сферическом твердом теле сокращается по мере продвижения газа в глубь. Если исходный радиус тела r_0 , а в реакционной зоне обозначить его через r_i , то

$$S = 4\pi r_0 r_i. \quad (6.4)$$

Если развитие процесса близко к фронтальному, то величину

$$X = r_0 - r_i, \quad (6.5)$$

а также пористость образца можно оценить экспериментально. Для этого образец следует подвергнуть частичному восстановлению и последующему микроскопическому исследованию диаметрального разреза его.

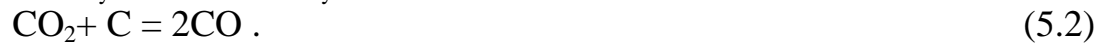
В случае восстановления оксида металла водородом или монооксидом углерода при достаточно высоких скоростях газового потока концентрация восстановителя у наружной поверхности рудного тела $(C_i)_H$ мало отличается от его концентрации в потоке. Концентрация H_2 или CO в реакционной зоне на некоторой глубине образца X $(C_i)_B$ может быть различной, в пределе приближаясь к равновесной. В этом случае величина ΔC и скорость внутренней диффузии будут максимальными.

$$\Delta C_B = \frac{(\% i)_{H_0} - (\% i)_C}{100RT} \cdot P. \quad (6.6)$$

Сопоставив величину V , рассчитанную по уравнению (6.2) с экспериментально установленной скоростью восстановления оксида, можно сделать вывод о вкладе внутридиффузионного переноса в кинетику процесса.

Сходным образом на основе уравнения (6.2) осуществляется расчет при восстановлении рудоуглеродистого окатыша. В этом случае величины

r_i , r_0 , ε и q относятся к одной сферической частице оксида или $C_{\text{ТВ}}$. Если механизм восстановления описывается двухзвенной схемой, то следует учитывать одновременное течение реакций.



Максимально возможная концентрация газов на поверхности оксидных и углеродистых частиц соответствует равновесию параллельной реакции. Например, на поверхности частиц углерода $(\% \text{CO}_2)_H = (\% \text{CO}_2)_{P.1}$. Минимальной концентрации диоксида углерода в реакционной зоне $C_{\text{ТВ}}$ на глубине X отвечает равновесие реакции (5.2), т.е. $(\% \text{CO}_2)_B = (\% \text{CO}_2)_{P.2}$. Поэтому предельная скорость внутридиффузионного переноса в частице углерода достигается при

$$\Delta C = \frac{(\% \text{CO}_2)_{P.1} - (\% \text{CO}_2)_{P.2}}{100 \cdot RT} \cdot P. \quad (6.7)$$

Расчет, выполненный на базе уравнения (6.2) дает значение V моль- $\text{CO}_2/\text{с}$ для одной частицы $C_{\text{ТВ}}$. Число последних в окатыше определяется приведенным ранее соотношением

$$n = \frac{3G_c}{4p r_0^3 r}. \quad (5.9)$$

Поэтому внутридиффузионный перенос диоксида углерода в целом находят из соотношения

$$V^\Sigma = V \cdot n. \quad (6.8)$$

Рассчитав с помощью уравнения (5.12) величину V_r и сопоставив ее с экспериментально установленной величиной V_r , можно оценить вероятную роль внутренней диффузии в развитии звена углетермического восстановления (5.2).

Примерный расчет

1. Рассмотрим восстановление сферического образца магнетита радиусом $r_0=0,5$ см, массой $G=2,5$ г при 900°C и $P=1$ водородом. Допустим, экспериментально установлено, что в ходе частичного восстановления глубина расположения реакционной зоны $X=r_0 - r_1=0,1$ см; удельный объем пор $\varepsilon = 0,1$ при соотношении $d_n > \lambda$. Примем $q = 3$.

Коэффициент взаимодиффузии в системе $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ может быть рассчитан по уравнению

$$D = 0,7481 \left(\frac{T}{273} \right)^{1,7492} \cdot \frac{1}{P}$$

В условиях заданной температуры и $P = 1$ он составит $9,58 \text{ см}^2/\text{с}$. Поэтому согласно уравнения (6.3) эффективный коэффициент внутренней диффузии $D_e = 0,319 \text{ см}^2/\text{с}$. Используя соотношения (6.4) и (6.5), найдем:

$$\frac{S}{X} = \frac{4p \cdot 0,5 \cdot 0,4}{0,5 - 0,4} = 25,13 \text{ см.}$$

Константу равновесия реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ можно определить на базе уравнения

$$\ln K_p = -\frac{8654,1}{T} + 8,867$$

При 900°C (1173 К) $K_p = 4,434$. Следовательно, равновесная концентрация водорода

$$(\% \text{H}_2)_p = \frac{100}{1 + K_p} = 18,4\%$$

Достаточно высокие скорости газового потока позволяют принять $(\% \text{H}_2)_n = 100\%$. Поэтому переведем давление газа в Паскали и метры в сантиметры, получим:

$$\Delta C = \frac{(\% \text{H}_2)_n - (\% \text{H}_2)_p}{10^3 \cdot RT} \cdot 1,01325 = \frac{(100 - 18,4) \cdot 1,01325}{10^3 \cdot 8,314 \cdot 1173} = 8,48 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{см}^3}.$$

В соответствии с уравнением (6.2) скорость внутридиффузионного газопереноса составит:

$$U = 0,319 \cdot 25,13 \cdot 8,48 \cdot 10^{-6} = 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль H}_2/\text{с.}$$

Предельно возможную скорость удаления кислорода оксидной фазы найдем из соотношения

$$\Delta q_w = 6,8 \cdot 10^{-5} \left[1 - \frac{18,4}{100} \right] \cdot \frac{16}{1} = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ г O/с.}$$

Определим общее содержание кислорода в образце (G_0), учитывая, что концентрация его в магнетите составляет 27,64%:

$$G_0 = 2,5 \cdot \frac{27,64}{100} = 0,691 \text{ г.}$$

Следовательно, скорость восстановления (V_v) на рассматриваемом этапе процесса может достигать

$$V_v = \frac{\Delta q_0}{G_0} \cdot 100 = \frac{8,9 \cdot 10^{-4}}{0,691} \cdot 100 = 0,129\% / \text{с}$$

или 7,74 %/мин.

Расчетную величину следует сопоставить с экспериментальной скоростью восстановления оксида. Если последняя существенно уступает величине V_v , то можно считать, что внутридиффузионный перенос не лимитирует кинетические закономерности процесса на исследованном его этапе.

2. Определим скорость внутридиффузионного газообмена в частицах $S_{\text{ТВ}}$ в ходе восстановления рудоуглеродистого окатыша на основе магнетита при 1000°C и $P = 1$. Допустим, что масса углерода в окатыше $G_c = 0,55$ г, ради-

ус частиц $C_{\text{ТВ}}$. $r_0 = 0,01$ см, плотность их $\rho = 2,0$ г/см³. Примем, что равновесие реакции (5.2) устанавливается при $r_i = 0,008$ см; $\varepsilon = 0,1$; соотношение $d_{\text{п}} > \lambda$ и $q = 2,5$.

Коэффициент взаимодиффузии в системе CO – CO₂ рассчитаем с помощью уже известного уравнения

$$D = 0,11635 \left(\frac{T}{273} \right)^{2,016} \cdot \frac{1}{P}$$

При указанной температуре он составляет 2,593 см²/с. Эффективный коэффициент диффузии сквозь поры частиц $C_{\text{ТВ}}$.

$$D_e = D \frac{e}{q} = 2,593 \cdot \frac{0,1}{2,5} = 0,104 \text{ см}^2/\text{с}.$$

Константу равновесия реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ найдем из уравнения

$$\ln K_p = -\frac{4254,3}{T} + 4,842.$$

При 1000°С $K_p = 4,48$, а равновесная концентрация диоксида углерода

$$(\% \text{CO}_2)_{P_1} = \frac{100 K_p}{1 + K_p} = 81,75\%.$$

Для определения константы равновесия реакции $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ используем уравнение

$$\ln K_p = -\frac{20703,6}{T} + 21,345.$$

При указанной выше температуре $K_p = 160,99$, а равновесная концентрация CO₂ составляет:

$$(\% \text{CO}_2)_{P_2} = 100 - 50 \frac{K_p}{P} \left[\sqrt{1 + 4 \frac{P}{K_p}} - 1 \right] = 0,614\%.$$

Разность концентраций диоксида углерода найдем на базе преобразованного соотношения (6.7):

$$\Delta C = \frac{(\% \text{CO}_2)_{P_1} - (\% \text{CO}_2)_{P_2}}{10^3 \cdot RT} \cdot 1,01325 = \frac{81,75 - 0,614}{10^3 \cdot 8,314 \cdot 1273} \cdot 1,01325 = 7,77 \cdot 10^{-6} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{СМ}^3}.$$

Используя выражения (6.4) и (6.5) найдем для одной частицы $C_{\text{ТВ}}$ соотношение

$$\frac{S}{X} = \frac{4p r_0 r_i}{r_0 - r_i} = \frac{4p \cdot 0,01 \cdot 0,008}{0,01 - 0,008} = 0,503 \text{ см}.$$

Рассчитаем скорость внутридиффузионного газообмена с помощью уравнения (6.2)

$$V = D_e \cdot S \frac{\Delta C}{X} = 0,104 \cdot 0,503 \cdot 7,77 \cdot 10^{-6} = 4,065 \cdot 10^{-7} \text{ моль/с.}$$

Общее число частиц углерода в окатыше

$$n = \frac{3G_c}{4p r_0^3 \cdot r} = \frac{3 \cdot 0,55}{4p \cdot 0,01^3 \cdot 2} = 65651 \text{ част.}$$

Поэтому суммарная скорость газопереноса

$$V^\Sigma = V \cdot n = 4,065 \cdot 10^{-7} \cdot 65651 = 2,67 \cdot 10^{-2} \text{ мольСО}_2/\text{с}$$

или $V^\Sigma = 1,6 \text{ мольСО}_2/\text{мин.}$ Скоростная возможность газификации углерода определится выражением

$$V_r = V^\Sigma \left[1 - \frac{(\% \text{СО}_2)_{P_2}}{100\%} \right] \cdot 12 = 1,6 \left[1 - \frac{0,614}{100} \right] \cdot 12 = 19,1 \text{ гС/мин.}$$

Эта величина многократно превышает экспериментально наблюдаемую и свидетельствует о том, что внутридиффузионный перенос СО_2 не лимитирует скорость восстановления окатыша.

7. РАСЧЕТ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ ПРИ КОМПЛЕКСНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ РУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Комплексное восстановление осуществляется твердым углеродом совместно с газами. Если процесс организован в потоке СО , то механизм его, подобно углетермическому восстановлению, схематически описывается совокупностью реакций



При этом, естественно, в развитии звена (5.1) участвует как СО , поступившее с газовым потоком, так и СО , образовавшееся в ходе газификации $\text{С}_{\text{ТВ}}$. С другой стороны, в реализации звена (5.2) участвует вся совокупность образовавшегося диоксида углерода.

Если комплексное восстановление осуществляется с участием водорода, то дополнительно следует учесть реакции



и реакцию водяного газа, перераспределяющую кислород между H_2 и СО :



Звенья (5.2) и (7.2) развиваются с увеличением объема газов, что приводит к более или менее интенсивному выделению их из объема шихты. Это затрудняет проникновение газов-восстановителей из потока в глубь рудоуглеродистой шихты. При достаточно интенсивном газовыделении вместо комплексного восстановления может фактически развиваться чистая углетермия.

Для оценки возникающих соотношений рассмотрим восстановление рудоуглеродистого окатыша радиусом r_0 в потоке водорода. Примем, что все частицы руды и твердого углерода имеют сферическую форму и одинаковый радиус R_r .

Выходящий из окатыша газовый поток ($I_{\text{вых}}$, см³/с) при температуре восстановления T определяется соотношением

$$I_{\text{вых}} = \frac{\Delta q_c \cdot 22,4}{12 \cdot \Delta t \cdot 60} \cdot \frac{T}{273}, \quad (7.4)$$

где Δq_c – количество углерода (мг), газифицированного за промежуток времени Δt (мин).

Поток проникающего в окатыш водорода ($I_{\text{вх}}$, моль/с) описывается уравнением

$$I_{\text{вх}} = D_e S \frac{\Delta C}{X}. \quad (7.5)$$

Здесь: D_e – эффективный коэффициент межчастичной диффузии; S – площадь поверхности диффузии водорода; ΔC – разность концентраций H_2 у наружной поверхности окатыша (ее можно принять равной концентрации водорода в газовом потоке) и на предельной глубине проникновения H_2 в окатыш X .

Коэффициент D_e может быть рассчитан по уравнению

$$D_e = D \frac{e}{q}. \quad (6.3)$$

Если принять состав потока $I_{\text{вых}}$ близким к чистому монооксиду углерода (что вполне справедливо при восстановлении оксидов высокой химической прочности), то для расчета коэффициента взаимодиффузии D (см²/с) в системе $H_2 - CO$ следует использовать уравнение

$$D_{H_2-CO} = 0,597 \left(\frac{T}{273} \right)^{1,748} \cdot \frac{1}{P}. \quad (7.6)$$

Удельный объем межчастичных пустот ε легко оценить на базе принятой модели окатыша. Выделив в нем куб, состоящий, например, из восьми шариков радиуса R_r , найдем их объем: $8 \cdot \frac{4}{3}\pi R_r^3$. Общий объем куба равен $(4R_r)^3$. Поэтому

$$e = \frac{64R_r^3 - 8 \cdot \frac{4}{3}\pi R_r^3}{64R_r^3} = 1 - \frac{1}{6}\pi = 0,476. \quad (7.7)$$

Коэффициент извилистости q можно принять равным двум.

Сжимающийся фронт диффузии водорода в окатыш на некоторую глубину $X = r_0 - r_1$ определяется выражением

$$S = 4\pi r_0 r_1. \quad (7.8)$$

При этом величина r_i на разных стадиях восстановления может быть различной. Ее целесообразно задавать в долях r_0 .

Обозначив концентрацию водорода в газовом потоке через $(\%H_2)_{исх}$ и приняв ее равной нулю на глубине окатыша $r_0 - r_i$, можно записать

$$\Delta C = \frac{(\%H_2)_{исх}}{100RT} \cdot P, \text{ моль/м}^3. \quad (7.9)$$

Здесь давление P выражено в атмосферах ($1 \text{ атм} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$).

Для сопоставления величин $I_{вых}$ и $I_{вх}$ оба потока должны быть представлены в одинаковых размерностях. Поэтому уравнение (7.5) преобразуем в

$$I_{вх} = D_e \frac{4\pi r_0 r_i}{r_0 - r_i} \cdot \frac{(\%H_2)_{исх}}{100RT} \cdot P \cdot \frac{22400}{10^6} \cdot \frac{T}{273}$$

или
$$I_{вх} = D_e \frac{4\pi r_0 r_i}{r_0 - r_i} \cdot \frac{22,4(\%H_2)_{исх}}{273 \cdot 10^5} \cdot P, \text{ см/с}. \quad (7.10)$$

Если $I_{вых} \geq I_{вх}$, то в процессе восстановления участвует только $C_{тв}$. Скорость его газификации, при которой проникновение H_2 внутрь окатыша становится невозможной ($V_r^{кр}$), определяют из соотношения

$$V_r^{кр} = \frac{\Delta g_c}{\Delta \tau} = \frac{12 \cdot 60 \cdot 273}{22,4 \cdot T} \cdot I_{вх}$$

или
$$V_r^{кр} = D_e \frac{4\pi \cdot r_0 \cdot r_i}{r_0 - r_i} \cdot \frac{12 \cdot 60 (\%H_2)_{исх}}{10^5 RT} \cdot P, \text{ мгС/мин}. \quad (7.11)$$

Примерный расчет

Рассмотрим процесс комплексного восстановления рудоуглеродистого окатыша радиусом $r_0 = 0,7$ см в потоке H_2 при $1000^\circ C$ и $P = 1$. Допустим, водород проникает вглубь образца на $0,5$ см, т.е. $r_i = 0,2$ см, и количество газифицируемого углерода $\Delta q_c = 35$ мг/мин.

Рассчитаем выходящий из глубин образца газовый поток:

$$I_{вых} = \frac{35 \cdot 22,4}{12 \cdot 60} \cdot \frac{1273}{273} = 5,08 \frac{\text{см}^3}{\text{с}} \quad \text{или} \quad I_{вых} = 304,8 \frac{\text{см}^3}{\text{мин}}$$

Коэффициент взаимодиффузии в смеси $H_2 - CO$ согласно уравнения (7.6)

$$D = 0,597 \left(\frac{1273}{273} \right)^{1,748} \cdot \frac{1}{1} = 8,806 \text{ см}^2/\text{с}.$$

Эффективный коэффициент межчастичной диффузии

$$D_e = 8,806 \frac{0,476}{2} = 2,096 \text{ см}^2/\text{с}.$$

В соответствии с уравнением (7.9) определим разность концентраций водорода, переводя при этом величину P в Паскали и метры в сантиметры:

$$\Delta C = \frac{100 \cdot 1,01325}{10^3 \cdot 8,314 \cdot 1273} = 9,574 \cdot 10^{-6} \text{ моль Н}_2 / \text{см}^3.$$

С учетом исходных и расчетных данных поток проникающего в окатыш водорода найдем из соотношения (7.10):

$$I_{\text{вх}} = 2,096 \frac{4p \cdot 0,7 \cdot 0,2}{0,7 - 0,2} \cdot \frac{100 \cdot 1,01325}{10^3 \cdot 8,314 \cdot 1273} = 7,06 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{с}}$$

В пересчете на см^3 это даст

$$I_{\text{вх}} = 7,06 \cdot 10^{-5} \cdot 22400 \cdot \frac{1273}{273} = 7,37 \frac{\text{см}^3}{\text{с}} \quad \text{или} \quad I_{\text{вх}} = 442,2 \frac{\text{см}^3}{\text{мин}}$$

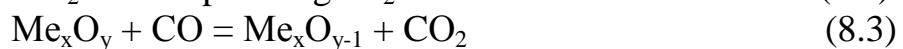
Из сопоставления $I_{\text{вх}}$ и $I_{\text{вых}}$ следует, что первая величина значительно превосходит вторую. Значит, в восстановлении оксида одновременно участвуют H_2 и $\text{C}_{\text{ТВ}}$. Скорость газификации углерода, при которой комплексное восстановление переходит в углетермическое, найдем из соотношения

$$V_{\text{Г}}^{\text{кр}} = \frac{I_{\text{вх}}}{22,4} \cdot 12 \cdot \frac{273}{T} = \frac{7,37}{22,4} \cdot 12 \cdot \frac{273}{1273} = 0,847 \frac{\text{мгС}}{\text{с}} \quad \text{или} \quad V_{\text{Г}}^{\text{кр}} = 50,8 \frac{\text{мгС}}{\text{мин}}$$

Эта величина существенно превышает Δq_c , принятую в настоящем примерном расчете.

8. РАСЧЕТ СКОРОСТНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ УГЛЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПО ДИССОЦИАТИВНОМУ МЕХАНИЗМУ

Механизм восстановления оксидов металлов углеродом зависит от физико-химических свойств оксида и может изменяться с температурой. Применительно к оксидам невысокой химической прочности и в отсутствие расплавов он описывается схемой



Возможность реализации ее зависит от развития звена (8.1), которое, как правило, является лимитирующим. Максимальную скорость термической диссоциации оксида в вакууме можно рассчитать с помощью уравнения Ленгмюра:

$$V = P \sqrt{M/2\pi RT} \quad , \quad \frac{\text{кгО}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \quad (8.4)$$

Здесь P - равновесное давление кислорода в реакции (8.1) при температуре T , выраженное в Паскалях ($\frac{\text{кг}}{\text{с}^2 \cdot \text{м}}$); M - молекулярная масса кислорода ($32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль).

Температурная зависимость P для ряда оксидов приведена в таблице 8.1

Таблица 8.1

Температурная зависимость равновесного давления кислорода
при диссоциации оксидов

оксид	$\lg P_{O_2} = f(T)$	$r_{Me_xO_y}$ кг/м ³	оксид	$\lg P_{O_2} = f(T)$	$r_{Me_xO_y}$ кг/м ³
Cu ₂ O	12,57 – 17390/T	5950	Fe ₂ O ₃	19,71 – 26090/T	5240
NiO	13,91 – 24100/T	7450	Fe ₃ O ₄	18,01 – 32500/T	5200
Mn ₂ O ₃	13,06 – 10100/T	4940	FeO	11,62 – 27300/T	5870
Mn ₃ O ₄	18,574 – 23750/T	4700	Cr ₂ O ₃	6,738 – 28578/T	5210
MnO	13,63 – 41700/T	5450	TiO ₂	15,06 – 31910/T	3830

Скорость продвижения фронта диссоциации в глубь оксида при постоянстве площади этого фронта определяется соотношением

$$V' = V/\rho_o, \text{ м/с}, \quad (8.5)$$

где ρ_o – плотность оксида по кислороду $\left(\frac{\text{кгО}}{\text{м}^3}\right)$. Она, в свою очередь, может быть найдена из соотношения

$$r_o = r_{Me_xO_y} \cdot \frac{16 \cdot y}{M_{Me_xO_y}}. \quad (8.6)$$

Здесь $r_{Me_xO_y}$ – плотность оксида (приведенная в таблице); $M_{Me_xO_y}$ – молекулярная масса его; y – число атомов кислорода в стехиометрической формуле оксида.

Время продвижения фронта реакции (8.1) на некоторую заданную глубину l (м) можно определить, используя выражение

$$\tau = \frac{l}{V'}, \quad (8.7)$$

Поскольку это время может оказаться очень большим, следует иметь в виду, что один год содержит $31,536 \cdot 10^6$ с (т.е. $60 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 365$ с), а сутки $86,4 \cdot 10^3$ с. Сопоставив расчетную величину τ с экспериментально установленной продолжительностью восстановления оксида углеродом, делают вывод о возможном вкладе диссоциативного механизма в кинетику процесса.

Для выявления роли этого механизма в развитии восстановления используют и другой подход, связанный с определением времени, необходимого для достижения некоторой заданной степени восстановления (ω в долях единицы). Для сферических оксидных частиц радиусом r_0 последнюю представляют в виде

$$\omega = \frac{\Delta g_o}{G_o} = \frac{4/3\pi \cdot r_o^3 \cdot \rho_o - 4/3\pi r_i^3 r_o}{4/3\pi \cdot r_o^3 \cdot \rho_o} = 1 - \frac{r_i^3}{r_o^3},$$

откуда следует $r_i = r_o (1 - \omega)^{1/3}$. (8.8)

Здесь Δg_o – количество отнятого у оксидной частицы кислорода; G_o – первоначальное содержание кислорода в ней; r_i – радиус невосстановленной части оксида при заданной величине ω .

Фронт диссоциации оксида по мере продвижения его вглубь частицы уменьшается. Среднюю площадь фронта (S) можно оценить так

$$S = \frac{4\pi \cdot r_o^2 + 4\pi \cdot r_i^2}{2} = 2\pi(r_o^2 + r_i^2). \quad (8.9)$$

Возможен и другой путь определения S – через средний радиус продиссоциировавшей части оксида:

$$S = 4\pi \left(\frac{r_o + r_i}{2} \right)^2 = \pi(r_o + r_i)^2. \quad (8.10)$$

Полученные данные позволяют рассчитать среднюю скорость диссоциации оксидной частицы

$$V'' = V \cdot S, \quad \frac{\text{кгО}}{\text{с}}. \quad (8.11)$$

Количество кислорода, который должен быть удален для достижения заданной степени восстановления, определяется выражением

$$\Delta g_o = 4/3\pi \cdot r_o^3 \rho_o - 4/3\pi \cdot r_i^3 \rho_o = 4/3\pi \cdot \rho_o (r_o^3 - r_i^3). \quad (8.12)$$

Продолжительность восстановления по диссоциативному механизму находят из соотношения

$$\tau = \Delta g_o / V'', \text{ с}. \quad (8.13)$$

Для оценки вклада этого механизма в кинетику процесса сопоставляют расчетную величину τ с экспериментально установленной.

Следует отметить, что термическая диссоциация ряда оксидов сопровождается выделением в парогазовую фазу не только O_2 , но и других составляющих. Так, например, в случае диссоциации Cr_2O_3 наряду с кислородом (молекулярным и атомарным) образуются оксиды CrO , CrO_2 и CrO_3 . Это вносит коррективы в величину τ , путь определения которой не отличается от рассмотренного выше.

Примерный расчет

1. Рассмотрим скоростные возможности реализации диссоциативного механизма в ходе восстановления магнетита при 1200°C . С этой целью

рассчитаем время, необходимое для продвижения фронта диссоциации на глубину $l = 0,1$ мм (т.е. $1 \cdot 10^{-3}$ м) в условиях неизменной площади реакционной поверхности.

Используя данные табл. 8.1, найдем равновесное давление кислорода в реакции $2\text{Fe}_3\text{O}_4 = 6\text{FeO} + \text{O}_2$:

$$\lg P_{\text{O}_2} = 18,01 - \frac{32500}{1473} = -4,0538 \quad \text{и} \quad P_{\text{O}_2} = 8,835 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \left(\frac{\text{кг}}{\text{с}^2 \cdot \text{м}} \right)$$

Тогда максимальная скорость диссоциации оксида в вакууме

$$V = 8,835 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{32 \cdot 10^{-3}}{2p \cdot 8,314 \cdot 1473}} = 5,7 \cdot 10^{-8} \frac{\text{кгО}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$$

Плотность магнетита по кислороду

$$r_0 = r_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot \frac{16 \cdot 4}{M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} = 5200 \frac{16 \cdot 4}{231,55} = 1437,27 \text{ кг/м}^3.$$

Скорость продвижения фронта диссоциации оксида

$$V' = \frac{V}{r_0} = \frac{5,7 \cdot 10^{-8}}{1437,27} = 3,966 \cdot 10^{-11} \text{ м/с}.$$

Отсюда следует, что время продвижения фронта диссоциации Fe_3O_4 на глубину $l = 1 \cdot 10^{-3}$ м составляет

$$t = \frac{l}{V'} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{3,966 \cdot 10^{-11}} = 25214321 \text{ с} \quad \text{или} \quad t = \frac{25214321}{31,536 \cdot 10^6} = 0,8 \text{ года}.$$

Полученный результат исключает возможность восстановления магнетита через его предварительную термическую диссоциацию.

2. Рассмотрим второй вариант оценки диссоциативных возможностей в процессе восстановления Fe_3O_4 при 1200°C . Для этого рассчитаем продолжительность диссоциации сферической частицы оксида радиусом $r_0 = 0,5$ см (т.е. $5 \cdot 10^{-3}$ м) на 50% (или $w = 0,5$).

Величина V была найдена ранее (см. первый примерный расчет). В соответствии с уравнением (8.8) радиус непрореагировавшего ядра частицы оксида составит:

$$r_i = r_0 (1 - w)^{1/3} = 0,5 \cdot 10^{-3} (1 - 0,5)^{1/3} = 3,97 \cdot 10^{-3} \text{ м}.$$

Заметим, что продвижение фронта диссоциации почти совпадает с принятым в предыдущем расчете:

$$r_0 - r_i = 5 \cdot 10^{-3} - 3,97 \cdot 10^{-3} = 1,03 \cdot 10^{-3} \text{ м}.$$

Найдем среднюю площадь поверхности фронта диссоциации Fe_3O_4 :

$$S = 2p \left[\left(5 \cdot 10^{-3} \right)^2 - \left(3,97 \cdot 10^{-3} \right)^2 \right] = 2,56 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2.$$

Поэтому средняя скорость диссоциации оксидной частицы составит:

$$V'' = V \cdot S = 5,7 \cdot 10^{-8} \cdot 2,56 \cdot 10^{-4} = 1,46 \cdot 10^{-11} \text{ кгО/с}.$$

С помощью выражения (8.12) определим количество кислорода, удаленного из оксида при достижении $\omega = 0,5$:

$$\Delta q_{\text{O}} = 4/3p \cdot 1437,27 \left[\left(5 \cdot 10^{-3} \right)^3 - \left(3,97 \cdot 10^{-3} \right)^3 \right] = 3,76 \cdot 10^{-4} \text{ кгО.}$$

Следовательно, продолжительность диссоциации оксида на 50% составит:

$$t = \frac{\Delta q_{\text{O}}}{V''} = \frac{3,76 \cdot 10^{-4}}{1,46 \cdot 10^{-11}} = 25753424 \text{ с или } t = 0,817 \text{ года.}$$

Результат расчета подтверждает сделанный ранее вывод о невозможности какого-либо участия диссоциативного механизма в восстановлении магнетита при 1200°C.

9. РАСЧЕТ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ГАЗОВОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

В условиях относительно малых диффузионных сопротивлений кинетика восстановления рудных материалов газами в основном определяется развитием кристаллохимических превращений. Скоростные закономерности процесса, например, в потоке водорода можно описать уравнением

$$u = KSP(C_{\text{H}_2} - C_{\text{H}_2}^{\text{P}}) \text{ мольН}_2/\text{с}, \quad (9.1)$$

где: K – константа скорости реакции восстановления (см/с); S – площадь поверхности реакционной зоны оксида (см²); P – давление газовой фазы $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в относительных единицах (или атмосферах); $C_{\text{H}_2}^{\text{P}}$ и C_{H_2} – равновесная и фактическая концентрация водорода в объеме шихты соответственно (моль $\text{H}_2/\text{см}^3$).

Поскольку каждый моль прореагировавшего водорода отнимает у оксида 1 грамм-атом кислорода, выражение V в моль $\text{H}_2/\text{с}$ эквивалентно размерности г-ат О/с. Если образец оксида плотностью ρ (г/см³) имеет сферическую форму и радиус r_0 , то исходное содержание кислорода в нем (G_0 , г) в грамм-атомах определится соотношением

$$G_0 = \frac{G}{M} \cdot y = \frac{4p r_0^3 r}{3M} \cdot y. \quad (9.2)$$

Здесь: G – масса восстанавливаемого оксида; M – молекулярная масса его; y – число атомов кислорода в стехиометрической формуле оксида.

Разделив выражение (9.1) на G_0 , получим

$$u = \frac{3}{4} KSP \frac{M}{p r_0^3 r y} (C_{\text{H}_2} - C_{\text{H}_2}^{\text{P}}) \frac{W}{c}. \quad (9.3)$$

где степень восстановления образца ω выражена в долях единицы. Умножив на 100, можно эту величину перевести в проценты.

Для определения зависимости S от времени примем, что процесс развивается монофронтально, и обозначим радиус непрореагировавшего ядра образца через r_i . Из полученного ранее уравнения (8.8) следует, что $r_i = r_0 (1 - \omega)^{1/3}$.

$$\text{Поэтому} \quad S = 4\pi r_i^2 = 4\pi r_0^2 (1 - \omega)^{2/3}. \quad (9.4)$$

Используя (5.5) и (5.6), представим разность концентраций H_2 в виде

$$(C_{H_2} - C_{H_2}^p) = \frac{(\%H_2) - (\%H_2)_p}{100RT}, \frac{1,01325 \cdot 10^5 \text{ моль } H_2}{10^6 \text{ см}^3}, \quad (9.5)$$

где величина P переведена в Паскали, а метры – в сантиметры. Тогда скорость восстановления оксида может быть рассчитана с помощью уравнения

$$U = 3 \frac{KPM}{r_0 r y} (1 - w)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{(\%H_2) - (\%H_2)_p}{10^3 RT} \cdot 1,01325 \frac{w}{c}. \quad (9.6)$$

Сведения о величинах констант скорости реакций газового восстановления оксидов металлов весьма ограничены и неоднозначны. Для примерной оценки кинетических характеристик восстановления оксидов железа водородом по рассмотренной выше методике можно использовать уравнения:

на ступени $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$	$K = 4 \cdot 10^3 \exp \left\{ -\frac{6650}{T} \right\};$
на ступени $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$	$K = 8 \cdot 10^3 \exp \left\{ -\frac{8000}{T} \right\};$
на ступени $FeO \rightarrow Fe$	$K = 6,8 \cdot 10^5 \exp \left\{ -\frac{14000}{T} \right\}.$

Сведения о плотности указанных оксидов приведены в табл. 8.1.

Чтобы определить время (τ), необходимое для достижения заданной степени восстановления оксида, следует учесть, что $v = d\omega/d\tau$, откуда вытекает: $d\tau = V^{-1}d\omega$. Поэтому нужно проинтегрировать выражение

$$\int_0^t dt = \frac{10^3 \cdot r_0 r y \cdot RT}{3KPM[(\%H_2) - (\%H_2)_p] \cdot 1,01325} \int_0^w (1 - w)^{\frac{2}{3}} \cdot dw, \quad (9.7)$$

используя табличный интеграл

$$\int (ax + b)^n dx = \frac{1}{a(n+1)} (ax + b)^{n+1} \quad (9.8)$$

и введя обозначения $x = \omega$; $a = -1$; $b = 1$; и $n = -2/3$, получим:

$$t = \frac{10^3 r_0 r y \cdot RT [1 - (1 - w)^{1/3}]}{KPM [(\%H_2) - (\%H_2)_p] \cdot 1,01325} \cdot w, \quad \text{с.} \quad (9.9)$$

На базе уравнения (9.6) можно определить константу скорости и величину энергии активации химической реакции газового восстановления оксида металла:

$$K = U \frac{10^3 R T r_0 r y}{3PM \left[(\% H_2) - (\% H_2)_p \right] (1-w)^{\frac{2}{3}} \cdot 1,01325} . \quad (9.10)$$

Для расчета K следует использовать экспериментально установленную среднюю величину U в узком диапазоне ω в начальном периоде восстановления. Это позволит свести к минимуму возможное влияние диффузионных сопротивлений на наблюдаемую скорость реакции.

Осуществив восстановление при нескольких температурах и рассчитав K для каждой из них, можно найти энергию активации процесса E , используя уравнение

$$K = K_0 \exp \left\{ -\frac{E}{RT} \right\} . \quad (9.11)$$

Прологарифмировав последнее $\ln K = \ln K_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$ и обозначив $\ln K = y$;

$1/T = x$; $\ln K_0 = b_0$; $-E/R = b_1$, вычислим методом наименьших квадратов коэффициенты b_0 и b_1 , определим величины энергии активации E и K_0 .

Примерный расчет

Рассмотрим кинетику восстановления сферического образца Fe_3O_4 радиусом $r_{эф} = 1$ см до FeO при $700^\circ C$ и $P=1$ водородом. Плотность магнетита $\rho = 5,2$ г/см³, молекулярная масса $M = 232$ г. Равновесную концентрацию водорода найдем с помощью уравнения температурной зависимости константы равновесия реакции $Fe_3O_4 + H_2 = 3FeO + H_2O$:

$$\ln K_p = -\frac{8654,08}{T} + 8,867 ,$$

При $700^\circ C$ (973К) $K_p=0,973$; $(\% H_2)_p = 100/(1+K_p) = 50,7\%$.

Константа скорости восстановления определяется уравнением

$$K = 8 \cdot 10^3 \exp \left\{ -\frac{8000}{T} \right\} .$$

При заданной температуре $K = 2,15$ см/с.

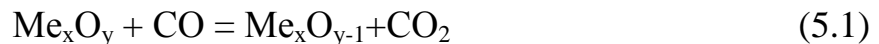
Допустим, фактическая концентрация в реакционной зоне $(\% H_2) = 90\%$ и найдем продолжительность восстановления образца на 20% (т.е. $\omega = 0,2$):

$$t = \frac{10^3 \cdot 1 \cdot 5,2 \cdot 4 \cdot 8,314 \cdot 973 \left[1 - (1 - 0,2)^{\frac{1}{3}} \right]}{2,15 \cdot 1 \cdot 232 [90 - 50,7] \cdot 1,01325} \cdot 0,2 = 121,4 \text{ с}$$

или $\tau \approx 2$ мин.

10. РАСЧЕТ СКОРОСТИ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕРОДА ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ РУДОУГЛЕРОДИСТОГО ОКАТЫША

Ранее уже отмечалось, что механизм углетермического восстановления ряда оксидов металлов описывается двухзвенной схемой, включающей реакции



Последняя из них зачастую является лимитирующей и в основном определяет кинетические закономерности процесса. Скорость звена газификации $C_{\text{ТВ}}$ можно описать уравнением

$$U = KSP \left(C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2}^{\text{р.}} \right) \frac{\text{моль CO}_2}{\text{с}}. \quad (10.1)$$

Здесь $C_{\text{CO}_2}^{\text{р.}}$ и C_{CO_2} - равновесная и фактическая концентрация диоксида углерода в объеме шихты соответственно (моль $\text{CO}_2/\text{см}^3$); S - площадь поверхности углерода (см^2); P - давление углеродсодержащих газов $\text{CO}_2 - \text{CO}$ (в относительных единицах); K - константа скорости химической реакции ($\text{см}/\text{с}$). Константы скорости реакции (5.2) описывается уравнением

$$K = K_0 \exp \left\{ -\frac{E}{RT} \right\}. \quad (10.2)$$

Для различных углеродистых материалов величина энергии активации E не одинакова и в среднем составляет 190 000 Дж/моль. Предэкспоненциальный множитель K_0 может быть определен из выражения

$$\lg K_0 = 2 + 2,62 \cdot 10^{-5} E. \quad (10.3)$$

Восстанавливаемый окатыш состоит из смеси оксидных и углеродистых частиц малых размеров. Примем, что эти частицы имеют сферическую форму и одинаковый размер r_0 (см). Тогда исходная поверхность одной из них определится соотношением

$$S^1 = 4\pi r_0^2. \quad (10.4)$$

Обозначив массу углерода в окатыше через G_c , а плотность его через ρ_c (для графита - 2,1 г/см³), найдем общее количество частиц $C_{\text{ТВ}}$

$$n = \frac{3G_c}{4\pi r_0^3 \cdot \rho_c}, \quad (10.5)$$

а площадь поверхности их составит

$$S = S^1 \cdot n = \frac{3G_c}{r_0 \cdot \rho_c}. \quad (10.6)$$

При лимитирующей роли реакции (5.2) концентрация CO_2 у поверхности углерода (C_{CO_2}) приближается к равновесию реакции (5.1). В случае близости скоростей обоих звеньев процесса величина C_{CO_2} будет промежуточной между равновесиями этих звеньев.

С учетом равенства (5.5) и по аналогии с выражением (5.6) разность концентраций диоксида углерода ($C_{CO_2} - C_{CO_2}^p$) можно представить в виде

$$\Delta C = \frac{(\% CO_2) - (\% CO_2)_p}{100 \cdot RT} \cdot \frac{1,01325 \cdot 10^5 \text{ моль} CO_2}{10^6 \text{ см}^3}, \quad (10.7)$$

где множитель $1,01325 \cdot 10^5 / 10^6$ отражает перевод относительных единиц давления P (или атм) в Паскали (н/м^2) и метров в см.

Поскольку скорость реакции (5.2) обычно оценивают в количестве углерода, газифицированного в единицу времени, и учитывая, что 1 моль CO_2 газифицирует 1 грамм – атом углерода (12 г), расчетное уравнение преобразуем в

$$U = 12 KSP \cdot \frac{(\% CO_2) - (\% CO_2)_p}{10^3 \cdot RT} \cdot 1,01325 \frac{\text{гC}}{\text{с}}. \quad (10.8)$$

В начальном периоде восстановления величина S связана с исходным радиусом частиц углерода r_0 . По мере развития процесса радиус уменьшается, что учитывается при расчете скорости газификации $C_{\text{ТВ}}$.

Примерный расчет

Определим скорость газификации углерода в ходе восстановления окатыша на этапе $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ при 900°C и $P=1$. Примем, что в окатыше содержится $0,5\text{г } C_{\text{ТВ}}$, плотность которого составляет $2,1\text{г/см}^3$, а радиус частиц $r_0=0,01$ см.

Константа равновесия реакции (5.2) может быть найдена на основе уравнения

$$\ln K_p = -\frac{20703,6}{T} + 21,345$$

При 900°C (1173К) она равна 40,24. Равновесную концентрацию диоксида углерода определим из выражения

$$(\% CO_2)_p = 100 - \frac{50K_p}{P} \left[\sqrt{1 + 4 \frac{P}{K_p}} - 1 \right] = 2,37\%$$

Если относительно медленным звеном восстановления является реакция (5.2), то состав газа в объеме окатыша должен приближаться к равновесию реакции $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$

Для нее

$$\ln K_p = -\frac{4254,3}{T} + 4,842$$

и при 900°C $K_p = 3,37$, а

$$(\% CO_2)_p = \frac{100K_p}{1+K_p} = 77,1\%$$

Примем, что в объеме окатыша $(\% CO_2) \approx 75\%$.

Площадь поверхности $C_{\text{ТВ}}$ согласно уравнения (10.6)

$$S = \frac{3G_c}{r_0 \rho_c} = \frac{3 \cdot 0,5}{0,01 \cdot 2,1} = 71,43 \text{ см}^2$$

Константа скорости реакции (5.2) может быть определена с помощью уравнений (10.2) и (10.3). Если энергия активации газификации $S_{\text{ТВ}}$. $E=200000$ Дж/моль, то $K_0 = 17378002$ и $K = K_0 \cdot 1,24 \cdot 10^{-9} = 0,108 \text{ см/с}$.

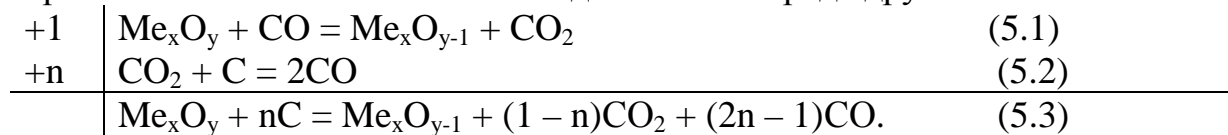
Используя полученные данные, найдем скорость газификации углерода в начальном периоде восстановления с помощью уравнения (10.8):

$$v = 12 \cdot 0,108 \cdot 71,43 \cdot 1 \cdot \frac{75-2,37}{10^3 \cdot 8,314 \cdot 1173} \cdot 1,01325 = 6,986 \cdot 10^{-4} \text{ г/с}$$

$$\text{или } v = 41,9 \frac{\text{мгС}}{\text{мин}}$$

11. РАСЧЕТ СКОРОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ РУДОУГЛЕРОДИСТОГО ОКАТЫША

Методика расчета опирается на двухзвенную схему механизма углетермического восстановления оксидов железа и ряда других металлов:



Соотношение CO_2 и CO в газообразных продуктах процесса может быть различным, что приводит к изменению n в пределах от $\frac{1}{2}$ до 1. Для описания скорости каждого из звеньев углетермического восстановления оксида справедливы уравнения, аналогичные приведенным ранее (с заменой H_2 на CO):

$$u_1 = K_1 S_1 P (C_{\text{CO}} - C_{\text{CO}}^{1p}) \text{ мольСО/с}, \quad (9.1)$$

$$u_2 = K_2 S_2 P (C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2}^{2p}) \frac{\text{мольСО}_2}{\text{с}}, \quad (10.1)$$

где K_1 и K_2 – константы скорости химических реакций (5.1) и (5.2), см/с; S_1 и S_2 – площади реакционных поверхностей оксида и углерода соответственно, см²; P – давление газовой фазы CO-CO_2 в относительных единицах (или атмосферах); C_{CO} и C_{CO_2} – концентрации моно- и диоксида углерода внутри окатыша, моль/см³; C_{CO}^{1p} и $C_{\text{CO}_2}^{2p}$ – равновесные концентрации этих газов в реакциях (5.1) и (5.2), моль/см³.

Диффузионные сопротивления в смеси тонкодисперсных твердых реагентов (шихтовых материалов) пренебрежимо малы. Свяжем скорости обоих звеньев процесса через количество CO , потребленного на восстановление оксида и образовавшегося в результате газификации $S_{\text{ТВ}}$. Для этого представим уравнения (9.1) и (10.1) в форме

$$U_1 = K_1 S_1 P \frac{(\%CO) - (\%CO)_{1p}}{100RT}, \quad (11.1)$$

$$U_2 = K_2 S_2 P \frac{(\%CO_2) - (\%CO_2)_{2p}}{100 \cdot RT}. \quad (11.2)$$

Поскольку $(\%CO_2) = 100 - (\%CO)$ и $(\%CO_2)_{2p} = 100 - (\%CO)_{2p}$, можно записать $(\%CO_2) - (\%CO_2)_{2p} = (\%CO)_{2p} - (\%CO)$ и уравнение (11.2) трансформируется в

$$U_2 = K_2 S_2 P \frac{(\%CO)_{2p} - (\%CO)}{100RT}. \quad (11.3)$$

При стационарном развитии процесса скорости его звеньев равны друг другу и равны наблюдаемой скорости восстановления (V), т.е. $U_1 = n U_2 = V$. Концентрация монооксида углерода в объеме окатыша неизвестна и может быть различной. Используя равенство $U_1 = n U_2$, выразим ее с помощью уравнений (11.1) и (11.3):

$$(\%CO) = \frac{K_1 S_1 (\%CO)_{1p} + n K_2 S_2 (\%CO)_{2p}}{K_1 S_1 + n K_2 S_2}. \quad (11.4)$$

Тогда, исходя из равенства $V = U_1$, получим выражение наблюдаемой скорости углетермического восстановления оксида:

$$V = \frac{P}{100RT} \cdot \frac{(\%CO)_{2p_0} - (\%CO)_{1p}}{1/K_1 S_1 + 1/n K_2 S_2} \cdot \frac{1,01325 \cdot 10^5 \text{ мольСО}}{10^6 \text{ с}}. \quad (11.5)$$

Здесь, как и ранее, давление представлено в Паскалях, а метры переведены в сантиметры.

Допустим, все частицы оксида и твердого углерода имеют сферическую форму и, соответственно, радиус r_1 и r_2 . Если массу оксида в окатыше обозначить через $G_{\text{окс}}$, а плотность его через $\rho_{\text{окс}}$, то общее число рудных частиц определится соотношением:

$$n = \frac{3G_{\text{окс}}}{4\pi r_1^3 \cdot \rho_{\text{окс}}}. \quad (11.6)$$

По мере развития восстановления площадь реакционной поверхности каждой частицы уменьшается. При монофронтальном течении процесса ее можно связать со степенью восстановления известным выражением

$$S_1^1 = 4\pi r_1^2 (1 - \omega)^{2/3}. \quad (9.4)$$

Общая площадь реакционной поверхности оксида определится

$$S_1 = S_1^1 \cdot n = \frac{3G_{\text{окс}}}{r_1 \rho_{\text{окс}}} (1 - \omega)^{2/3}. \quad (11.7)$$

Характер изменения S_2 по ходу процесса описывается сходным образом на основе представлений о степени расходования углерода: $\omega_c = \Delta g_c / G_c$, где Δg_c – масса газифицированного углерода, а G_c – исходная масса его в окатыше. Тогда в условиях, аналогичных принятым для оксида, получим:

$$S_2 = \frac{3G_c}{r_2 \rho_c} (1 - \omega_c)^{2/3}. \quad (11.8)$$

Здесь ρ_c – плотность углеродистого восстановителя.

Если $C_{тв}$ не расходуется на образование карбидов, то соотношение ω_c и ω зависит только от атомных соотношений углерода и кислорода в газообразных продуктах восстановления (z') и в исходной шихте (z''). Такая связь описывается следующим образом:

$$\frac{\omega_0}{\omega} = \frac{\Delta q_0 / 12 \cdot G_0 / 16}{\Delta q_0 / 16 \cdot G_c / 12} = \frac{z'}{z''} = z, \quad (11.9)$$

где: Δq_0 – масса кислорода, отнятого у оксида; G_0 – исходное содержание кислорода в оксидной фазе. Отсюда вытекает, что $\omega_c = \omega \cdot z$ и уравнение (11.8) трансформируется в

$$S_2 = \frac{3G_c}{r_2 \rho_c} (1 - \omega \cdot z)^{2/3}. \quad (11.10)$$

Величина z'' определяется по составу шихтовой смеси. Для расчета z' следует использовать соотношение

$$z' = \frac{(\% \text{CO}) + (\% \text{CO}_2)}{(\% \text{CO}) + 2(\% \text{CO}_2)}, \quad (11.11)$$

опирающееся на сведения о составе газообразных продуктов восстановления. Принятый путь расчета предполагает, что он не изменяется по ходу процесса. В случае восстановления оксидов высокой химической прочности, когда выделяется практически чистый монооксид углерода, $z' = 1$.

Полученные выше соотношения (11.7) и (11.10) позволяют представить уравнение скорости восстановления (11.5) в форме

$$V = \frac{3P}{10^3 RT} \cdot \frac{(\% \text{CO})_{2P} - (\% \text{CO})_{1P}}{\frac{r_1 \rho_{\text{окс}}}{K_1 G_{\text{окс}} (1 - \omega)^{2/3}} + \frac{r_2 \rho_c}{n K_2 G_c (1 - \omega \cdot z)^{2/3}}} \cdot 1,01325, \frac{\text{моль CO}}{\text{с}}. \quad (11.12)$$

Поскольку каждый моль CO отнимает у оксида 1 грамм-атом кислорода, размерность V в моль CO/с, как уже отмечалось, эквивалентна размерности г-атО/с. Чтобы перевести ее в изменение степени восстановления (в долях единицы) за 1 секунду, следует разделить выражение (11.12) на число грамм-атомов кислорода в окатыше: $G_{\text{окс}} Y / M_{\text{окс}}$, где $M_{\text{окс}}$ – молекулярная масса оксида; Y – число атомов кислорода в стехиометрической формуле оксида. В результате получим:

$$V = \frac{3P \cdot M_{\text{окс}}}{10^3 RT \cdot G_{\text{окс}} \cdot Y} \cdot \frac{(\% \text{CO})_{2P} - (\% \text{CO})_{1P}}{\frac{r_1 \rho_{\text{окс}}}{K_1 G_{\text{окс}} (1-\omega)^{2/3}} + \frac{r_2 \rho_C}{nK_2 G_C (1-\omega \cdot z)^{2/3}}} \cdot 1,01325 \frac{\omega}{c}. \quad (11.13)$$

С целью определения времени (τ), необходимого для достижения требуемой степени восстановления оксида, следует проинтегрировать выражение

$d\tau = V^{-1} \cdot d\omega$ в пределах от 0 до τ и от 0 до ω . Используя табличный интеграл (9.8), получим уравнение (11.14).

$$\tau = \frac{10^3 RT \cdot G_{\text{окс}} / Y}{P \cdot M_{\text{окс}} [(\% \text{CO})_{2P} - (\% \text{CO})_{1P}] \cdot 1,01325} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \frac{r_1 \rho_{\text{окс}}}{K_1 G_{\text{окс}}} [1 - (1-\omega)^{1/3}] + \\ + \frac{r_2 \rho_C}{nK_2 G_C \cdot z} [1 - (1-\omega \cdot z)^{1/3}] \end{array} \right\} \cdot \omega, \text{с}$$

Углетермическое восстановление оксидов может сопровождаться образованием карбидных фаз. При этом, естественно, расходование углерода возрастает, что учитывается появлением дополнительного множителя в соотношении ω_c и ω .

Примерный расчет

1. Рассмотрим вариант восстановления окатыша, при котором скорость процесса определяется в основном развитием звена (5.2). В этом случае уравнение (11.14) несколько упрощается:

$$\tau = \frac{10^3 RT \cdot G_{\text{окс}} \cdot Y \cdot r_2 \rho_C}{P \cdot M_{\text{окс}} [(\% \text{CO})_{2P} - (\% \text{CO})_{1P}] \cdot 1,01325} \cdot \frac{[1 - (1-\omega \cdot z)^{1/3}]}{nK_2 G_C \cdot z} \cdot \omega, \text{с}.$$

Допустим, оксид представлен магнетитом и $G_{\text{окс}} = 2,5 \text{ г}$, а $G_C = 0,5 \text{ г}$ и плотность углеродистого восстановителя $\rho_C = 2,1 \text{ г/см}^3$, радиус частиц $r_2 = 0,02 \text{ см}$. Процесс протекает при 1000°C и $P=1$. Определим кинетические характеристики восстановления на этапе $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$. Константа равновесия реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ может быть найдена с помощью уравнения

$$\ln K_p = -\frac{4254,3}{T} + 4,842.$$

При 1000°C (1273 К) $K_p = 4,48$, а равновесная концентрация монооксида углерода

$$(\% \text{CO})_{1P} = \frac{100}{1 + K_p} = 18,24\%.$$

Для реакции (5.2) $\ln K_p = -\frac{20703,6}{T} + 21,345$; $K_p = 160,99$.

и $(\% \text{CO})_{2P} = 50 \frac{K_p}{P} \left[\sqrt{1 + 4 \frac{P}{K_p}} - 1 \right] = 99,38\%.$

Примем, что энергия активации процесса газификации низкорекционного C_{TB} $E = 210\ 000$ Дж/моль. Тогда согласно уравнению (10.3) $K_0 = 31768720$ и константа скорости

$$K_2 = K_0 \exp\left\{-\frac{E}{RT}\right\} = 6,67 \cdot 10^{-2} \text{ см/с.}$$

Состав газообразных продуктов восстановления должен быть близким к равновесию относительно быстрого звена (5.1). Примем, что $(\%CO) = 25\%$ и $(\%CO_2) = 75\%$. В этом случае

$$z' = \frac{(\%CO) + (\%CO_2)}{(\%CO) + 2(\%CO_2)} = 0,57.$$

Содержание кислорода в оксиде

$$G_0 = \frac{16 \cdot 4}{16 \cdot 4 + 56 \cdot 3} \cdot 2,5 = 0,69$$

Следовательно
$$z'' = \frac{G_c/12}{G_o/16} = \frac{0,5/12}{0,69/16} = 0,966,$$

а
$$z = \frac{z'}{z''} = \frac{0,59}{0,966} = 0,59.$$

Величина n определяется по составу газообразных продуктов восстановления на базе реакции (5.3):

$$\frac{\%CO}{\%CO_2} = \frac{1-n}{2n-1} = \frac{25}{75} \quad \text{откуда } n = 100/125 = 0,8.$$

Рассчитаем продолжительность восстановления Fe_3O_4 на 20% (т.е. $\omega = 0,2$):

$$\tau = \frac{10^3 \cdot 8,314 \cdot 1273 \cdot 2,5 \cdot 4}{1 \cdot 232(99,38 - 18,24) \cdot 1,01325} \cdot \frac{0,02 \cdot 2,1[1 - (1 - 0,2 \cdot 0,59)^{1/3}]}{0,8 \cdot 6,67 \cdot 10^{-2} \cdot 0,5 \cdot 0,59} \cdot 0,2 = 121,4 \text{ с}$$

или $\tau \approx 2$ мин.

Определив τ при различных значениях ω , можно построить кинетическую кривую восстановления окатыша в заданных условиях.

2. Если восстановление развивается в условиях смешанного контроля звеньями (5.1) и (5.2), то расчет τ должен осуществляться с помощью полного уравнения (11.14). Однако сведения о температурной зависимости константы скорости K_1 крайне ограничены и по данным разных авторов расходятся более, чем на порядок. Поэтому справедливо принять значение K_1 на уровне, обеспечивающем достаточную близость скоростей обоих звеньев процесса.

Произведем примерный расчет τ восстановления FeO на 70% ($\omega = 0,7$) при 1000°C и $P = 1$. Примем условия: $r_1 = r_2 = 0,01$ см, $G_{окс} = 2,5$ г, $G_c = 0,4$ г, $\rho_c = 2,1$ г/см³, энергия активации реакции (5.2) $E = 200\ 000$ Дж/моль. Плотность вюститита $\rho_{окс} = 5,87$ г/см³.

Рассчитаем $P_{CO}^{рав}$ в реакциях (5.1) и (5.2). Для первой из них: $FeO + CO = Fe + CO_2$, константу равновесия найдем используя уравнение

$$\ln K_p = \frac{2347}{T} - 2,8103.$$

При $1000^\circ C$ $K_p = 0,38$ и $(\%CO)_{1P} = 100/1+K_p = 72,44\%$.

Для реакции (5.2) $\ln K_p = -\frac{20703,6}{T} + 21,345$; $K_p = 160,99$

$$\text{и } (\%CO)_{2P} = 50 \frac{K_p}{P} \left[\sqrt{1 + 4 \frac{P}{K_p}} - 1 \right] = 99,38\% .$$

Так как восстановление протекает в смешанном режиме, состав газообразных продуктов должен быть промежуточным между равновесиями обоих звеньев процесса. Примем $(\%CO) = 85\%$, $(\%CO_2) = 15\%$. Тогда

$$z' = \frac{(\%CO) + (\%CO_2)}{(\%CO) + 2(\%CO_2)} = \frac{100}{115} = 0,87.$$

Масса кислорода, связанного в оксиде

$$G_O = \frac{16}{72} \cdot 2,5 = 0,556 \text{ г} .$$

Поэтому $z'' = \frac{G_C/12}{G_O/16} = 0,959$ и $z = \frac{z'}{z''} = 0,907$.

Значение n в реакции (5.3) найдем из соотношения

$$\frac{1-n}{2n-1} = \frac{\%CO_2}{\%CO} = \frac{15}{85}; n = \frac{100}{115} = 0,87 .$$

Для определения константы скорости реакции (5.2) используем соотношения (10.2) и (10.3):

$$\ln K_0 = 2 + 2,62 \cdot 10^{-5} \cdot 200\,000 = 7,24 \text{ и } K_0 = 17\,378\,002.$$

$$K_2 = K_0 \exp \left\{ -\frac{200000}{8,314 \cdot 1273} \right\} = 0,108 \text{ см/с} .$$

Для реакции (5.1) примем $K_1 = 0,05$ см/с. Тогда

$$t = \frac{10^3 \cdot RT \cdot 2,5 \cdot 1}{1 \cdot 72(99,38 - 72,44) \cdot 1,01325} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \frac{0,01 \cdot 5,87}{0,05 \cdot 2,5} \left[1 - (1 - 0,7)^{1/3} \right] + \\ + \frac{0,01 \cdot 2,1 \left[1 - (1 - 0,7 \cdot 0,907)^{1/3} \right]}{0,87 \cdot 0,108 \cdot 0,4 \cdot 0,907} \end{array} \right\} \cdot 0,7 =$$

$$= 13462,68 \{0,155 + 0,176\} \cdot 0,7 = 3119 \text{ с} \approx 52 \text{ мин} .$$

12. РАСЧЕТ СТЕПЕНИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ СТУПЕНЧАТОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ

Степень металлизации железорудного сырья (α) характеризуется соотношением

$$\alpha = \frac{q_{\text{Fe}}}{G_{\text{Fe}}} \cdot 100. \quad (12.1)$$

Здесь: q_{Fe} – количество металлического железа в образце; G_{Fe} – общее содержание железа в исходном образце.

Степень металлизации, достигнутую в ходе восстановления, обычно определяют путем химического анализа. Однако при ступенчатом течении процесса: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}_{\text{maxO}} \rightarrow \text{FeO}_{\text{minO}} \rightarrow \text{Fe}$, когда одна ступень восстановления отделена от другой во времени, ее можно установить расчетным путем. Расчет ведут на 100г. образца, что позволяет уравнивать процентное содержание кислорода, связанного с железом, и содержание железа в образцах с их массой.

Металлическая фаза, очевидно, появляется лишь на последней стадии восстановления. Количество кислорода в вюстите с минимальным содержанием его - $\% \text{O}_{\text{FeOminO}}$, при температуре металлизации образца определяют по литературным данным. Содержание железа находят по разности: $\% \text{Fe}_{\text{FeOminO}} = 100\% - \% \text{O}_{\text{FeOminO}}$. Осуществить пересчет, связанный с реальным содержанием железа в используемом сырье ($\% \text{Fe}_{\text{общ}} = G_{\text{Fe}}$). Для чистого оксида $\% \text{Fe}_{\text{общ}}$ находят по стехиометрической формуле оксида. При использовании промышленных материалов определяют химанализом содержание в них Fe^{2+} и Fe^{3+} (либо одного из них и $\text{Fe}_{\text{общ}}$). Эти данные позволяют осуществить указанный выше пересчет:

$$\% \text{O}'_{\text{FeOminO}} = \frac{\% \text{O}_{\text{FeOminO}}}{\% \text{Fe}_{\text{FeOminO}}} \cdot \% \text{Fe}_{\text{общ}}. \quad (12.2)$$

Зная исходное содержание кислорода ($\% \text{O}$) и степень восстановления оксида (ω), можно найти общее количество отнятого кислорода:

$$\% \text{O}' = \frac{W}{100} \cdot \% \text{O}. \quad (12.3)$$

Без появления металлической фазы удаляется кислорода

$$\% \text{O}'' = \% \text{O} - \% \text{O}'_{\text{FeOminO}}. \quad (12.4)$$

С образованием металлического железа было отнято кислорода:

$$\% \text{O}_{\text{мет}} = \% \text{O}' - \% \text{O}''. \quad (12.5)$$

При этом образовалось железа ($\% \text{Fe}_{\text{мет}}$)

$$q_{\text{Fe}} = \% \text{Fe}_{\text{мет}} = \frac{\% \text{Fe}_{\text{FeOminO}}}{\% \text{O}_{\text{FeOminO}}} \cdot \% \text{O}_{\text{мет}}. \quad (12.6)$$

На основе полученных данных с помощью уравнения (12.1) рассчитывают степень металлизации железорудного материала.

Примерный расчет

Допустим, металлизации подвергнут промышленный материал, содержащий 7,2% двухвалентного железа и 59,1% трехвалентного. При температуре процесса $\% O_{FeOminO} = 23,3$, а степень восстановления $\omega = 45\%$.

Следовательно, $\% Fe_{FeOminO} = 100 - 23,3 = 76,7\%$. Определим содержание кислорода в железорудной составляющей:

$$\% O_{Fe^{2+}} = \frac{16}{55,85} \cdot 7,2 = 2,06\%; \quad \% O_{Fe^{3+}} = \frac{16 \cdot 3}{55,85 \cdot 2} \cdot 59,1 = 25,4\%;$$

$$\% O = \% O_{Fe^{2+}} + \% O_{Fe^{3+}} = 27,46\%.$$

Общее содержание железа в металлизуемом материале

$$\% Fe_{общ} = \% Fe^{2+} + \% Fe^{3+} = 66,3\%.$$

Произведем пересчет в соответствии с уравнением (12.2):

$$\% O'_{FeOminO} = \frac{23,3}{76,7} \cdot 66,3 = 20,14\%.$$

В процессе металлизации отнято кислорода:

$$\% O' = \frac{45}{100} \cdot 27,46 = 12,36\%.$$

Без появления металлической фазы отнято кислорода:

$$\% O'' = 27,46 - 20,14 = 7,32\%.$$

На этапе образования металла удаляется кислорода:

$$\% O_{мет} = 12,36 - 7,32 = 5,04\%.$$

При этом образуется железа

$$\% Fe_{мет} = q_{Fe} = \frac{76,7}{23,3} \cdot 5,04 = 16,59.$$

В соответствии с уравнением (12.1) степень металлизации составляет:

$$a = \frac{16,59}{66,3} \cdot 100 = 25,02\%.$$

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Теорія металургійних процесів / В.Б. Охотський, О.Л. Костьолов, В.К. Симонов та ін. – К.: ІЗМН, 1997. – 512 с.
- 2.Е.А. Казачков Расчеты по теории металлургических процессов. М., «Металлургия», 1988г., 288с.
- 3.В.К. Симонов Однофронтальная математическая модель кинетики восстановления некоторых оксидов металлов углеродом в дисперсных системах // Известия вузов. Черная металлургия – 2003. - №6 – С. 6-10.

Учебное издание

Симонов Виталий Константинович
Гришин Александр Михайлович
Иващенко Валерий Петрович

**РАСЧЕТЫ ПО ТЕОРИИ ПРОЦЕССОВ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ**

Учебное пособие

Тем. план 2006, поз.8

Подписано к печати 24.05.06. Формат 60x84 1/16. Бумага типогр. Печать
плоская. Уч.-изд. л. 2,82. Усл. печ. л. 2,79. Тираж 100 экз. Заказ №

Национальная металлургическая академия Украины
49600, Днепропетровск-5, пр. Гагарина, 4

Редакционно-издательский отдел НМетАУ