

УДК 621.74

Поступила 19.09.2016

## ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ FEATURES OF RESTORATION OF DISPERSE POROUS MATERIALS

С. Л. РОВИН, УП «Технолит», Беларусь, г. Минск, ул. Я. Коласа, 24. E-mail: [technolit@tut.by](mailto:technolit@tut.by),  
Л. Е. РОВИН, Т. М. ЗАЯЦ, Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого,  
Беларусь, г. Гомель, пр. Октября, 48. E-mail: [kaf\\_metallurgy@gstu.by](mailto:kaf_metallurgy@gstu.by)

S. L. ROVIN, Technolit Co, Minsk, Belarus, 24, Kolasa str. E-mail: [technolit@tut.by](mailto:technolit@tut.by),  
L. E. ROVIN, T. M. ZAYATS, Gomel State Technical University named after P. O. Sukhoj, Gomel, Belarus,  
48, Ocyabrya ave. E-mail: [kaf\\_metallurgy@gstu.by](mailto:kaf_metallurgy@gstu.by)

*В статье приведены результаты исследований рециклинга дисперсных металлоотходов в ротационных печах. Получены новые данные о тепломассообменных процессах и осуществлении интенсивного непрерывного твердо-жидкофазного восстановления в одном агрегате.*

*The article presents the results of research recycling of dispersed materials in rotary furnaces. Has been received new data on the of heat and mass transfer processes and carry out intensive and continuous process of solid- liquid-phase reduction of oxides in a single unit.*

**Ключевые слова.** Дисперсность, ротационные наклоняющиеся печи, рециклинг, тепломассообменные процессы, дисперсные металлоотходы.

**Keywords.** Dispersion, rotary tilting furnaces, recycling, heat and mass transfer processes, dispersed metal wastes.

### Введение

В отвалах страны на сегодняшний день накоплено не менее 8–10 млн. т различных, в основном окисленных дисперсных металлоотходов. Из них более 90% составляют отходы черных металлов. Примерно такая же ситуация складывается и в соседних странах.

Разработка ротационных печей, приспособленных для работы на дисперсных шихтовых материалах, позволяет решить проблему рециклинга путем создания малотоннажного гибкого производства.

Развитая реакционная поверхность дисперсных железосодержащих отходов способствует достаточно быстрой металлизации (до 70–80%) в твердой фазе.

Для достижения качества плотных первичных шихтовых материалов (чушки) производится переплав полученного продукта (гранул губчатого железа) и доводка его в жидком состоянии.

Ротационная наклоняющаяся печь, по сути, – это единственный плавильный агрегат, который благодаря высокой технологической мобильности позволяет осуществить процесс восстановления в наиболее выгодном термодинамическом режиме.

### Твердофазное восстановление оксидов

Наименее энергоемким из восстановительных процессов является восстановление в твердой фазе (ТФВ), при котором окислительно-восстановительные реакции носят гетерогенный характер, а определяющим фактором служит площадь реакционной поверхности.

Влияние масштабного фактора на эффективность ТФВ было отмечено при изучении работы большинства промышленных установок, даже таких традиционных, как домны и обжиговые печи прямого восстановления. При уменьшении диаметра окатышей в 3–5 раз производительность печей увеличивалась в 1,5 раза, а скорость восстановления в монослое вырастает на порядок.

Уменьшение размеров обрабатываемых элементов вплоть до дисперсных размером  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  м и ультрадисперсных размером  $<10^{-4}$  м и соответствующий рост пористости и микропористости интенсифицируют процессы теплообмена при окислительно-восстановительных реакциях в десятки и сотни раз вплоть до взрыва. Данное явление отмечено большинством исследователей, подтверждается практикой и может вполне обосновано считаться достоверным.

Дисперсные материалы не могут быть обработаны в шахтных и камерных печах. В барабанных или трубчатых печах проходного типа обработка не может быть доведена до стадии плавления материала, кроме того, эти печи имеют относительно низкий КПД, что увеличивает энергозатраты и себестоимость конечной продукции. Коротко-барабанные печи позволяют плавить шихту, но имеют еще более низкий КПД.

В печах с псевдоожиженным или взвешенным слоем сырья должно быть монофракционным, применяемые материалы должны иметь одинаковую плотность, что создает большие трудности при подготовке сырья. Практически невозможно обеспечить идентичные параметры поддержания во взвешенном слое руды или окалины и восстановителя.

Лишь 20–25 лет назад появились печи, способные осуществлять тепловую и металлургическую обработку дисперсных материалов с высокими КПД и скоростью, практически не предъявляя требований к фракционной однородности и плотности сырья, при этом обеспечивать не только нагрев, но и плавление и даже обработку жидких расплавов. Такими печами являются ротационные наклоняющиеся печи (РНП), в которых ось вращения находится под углом к горизонту и реализовано петлеобразное (возвратно-поступательное) движение газов в рабочем пространстве.

В результате возникла реальная возможность реализации положительных эффектов, обеспечиваемых пористыми дисперсными материалами, и создания нового процесса рециклинга техногенных металлоотходов и восстановления рудных материалов.

При отказе от окомковывания дисперсных материалов необходима разработка новых процессов, своего рода «нанотехнологий», реализующих переход к обработке множества отдельных элементов (частиц): пластинок (чешуек) окалины и стружки, сферических частиц аспирационной пыли, шламов и т. п.

Согласно теории академика А. А. Байкова, восстановление оксидов железа происходит ступенчато – от высшего оксида к низшему с постепенным снижением содержания кислорода:  $Fe_2O_3$ – $Fe_3O_4$ – $FeO$ – $Fe$ . Если химизм процесса общепризнан, то механизм и кинетика реального промышленного процесса в твердой фазе (ТФВ) до настоящего времени являются дискуссионными.

Восстановителями служат газы  $CO$ ,  $H_2$  и их смеси (чаще всего), а также твердый углерод. В первом случае процесс принято обозначать как косвенное восстановление, т. е. через промежуточную стадию конверсии  $CO_2$  и  $H_2O$  углеродом (реакция Будуара). Реакции оксидов с твердым углеродом при твердофазном восстановлении не считаются значимыми из-за малой площади контакта, что присуще кусковым материалам.

Физико-химический процесс восстановления оксидов железа, осуществляемый на границе «газ – твердое тело (оксид)», включает в себя последовательно такие стадии, как адсорбцию молекул газа-восстановителя на реакционной поверхности (на поверхности и в макропорах твердого тела); химическую реакцию (отнятие кислорода), образование и рост зародышей продуктов восстановления (последовательно: магнетита, вюстита, железа); десорбцию молекул продуктов окисления восстановителей с поверхности твердого материала. Скорость процесса в целом определяется скоростью самой медленной стадии, которую принято называть лимитирующей. Для интенсификации восстановления необходимо вывить эту стадию в конкретных условиях промышленного процесса и затем найти способ управления ею.

Процессы нагрева и восстановления материалов в печах протекают параллельно. Это в равной степени относится как к теплообмену между газами и шихтой, так и к массообмену между ними. То же относится и к явлениям в пограничном слое. Так как характеристики теплообменных процессов исследованы в большей степени и измерение их параметров производится проще, целесообразно при исследовании массообменных процессов опираться на закономерности теплообмена.

Так, аналогом критерия Нуссельта

$$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda_T}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи, характеризующий интенсивность теплообмена, Вт/( $m^2 \cdot K$ );  $d$  – диаметр (характерный размер) частицы, м;  $\lambda_T$  – коэффициент теплопроводности газов, Вт/( $m \cdot K$ ), характери-

зующего соотношение внешнего и внутреннего тепловых потоков, служит критерий Шервуда, характеризующий отношение конвективного переноса к диффузии:

$$\text{Sh} = \frac{\beta d}{D} = \frac{d}{\delta}, \quad (2)$$

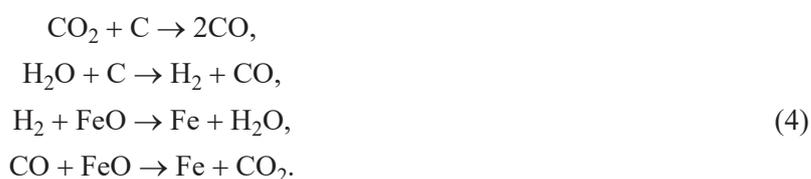
где  $\beta$  – коэффициент массообмена:  $\beta = D / \delta$ ;  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\delta$  – толщина слоя образующегося вещества,  $\text{м}$ .

Если непосредственное взаимодействие оксидов железа с углеродом для плотного или окускованного материала не может играть заметной роли из-за малой площади контакта, которая является одновременно реакционной поверхностью, то для дисперсных пористых материалов роль прямого восстановления:



существенно возрастает.

В присутствии твердого углерода реальный гетерогенный процесс проходит через стадии:



Балансовую реакцию можно записать к ( $\text{H}_2\text{O}$ ) следующим образом:



Здесь определяющей (лимитирующей) стадией является газификация углерода. Процесс восстановления дисперсного материала будет зависеть от содержания в шихте твердого углерода, точнее, площади его реакционной поверхности, которая, в свою очередь, зависит от степени дисперсности самого восстановителя, распределения его по поверхности и в объеме оксидов, реакционной способности и температуры.

Существенное значение для процессов восстановления имеет присутствие в зоне реакций водяных паров и соответственно участие в восстановлении водорода, которое значительно увеличивает скорости процесса и смещает начало активной металлизации в область более низких температур.

При восстановлении оксидов железа при высоких температурах ( $t > 900$  °C) скорости химических реакций, которые в соответствии с законом Аррениуса возрастают по экспоненте, значительно выше скорости диффузии. Отсюда определяющим фактором практически при всех способах восстановления служат процессы макро- или микродиффузии, а процесс в целом лежит в диффузионной области.

При всех гетерогенных процессах первой и необходимой стадией является перенос газовых реагентов к твердой поверхности. Длительность процесса в реальных условиях будет определяться интенсивностью переноса реагентов и величиной удельной площади реакционной поверхности. Перенос в слое дисперсного материала наилучшим образом обеспечивается в динамических слоях, когда материал непрерывно перемешивается и продувается газовым потоком (что имеет место в ротационных печах), или в псевдооживленных продуваемых слоях (в установках кипящего слоя).

Для этих случаев коэффициент массообмена пропорционален корню квадратному из скорости потока:  $\beta \sim u^{0.5}$ .

Через критерий Nu коэффициент массообмена может быть представлен следующим образом:

$$\beta = \text{Nu} \left( \frac{\alpha}{D} \right)^{0.33} \frac{D}{d}. \quad (6)$$

Отсюда следует, что с увеличением дисперсности (уменьшением  $d$ ) коэффициент массообмена растет.

Диффузионный поток ( $j$ ) в пограничном слое:

$$j = \beta \Delta C = \beta (\Delta p) \frac{1}{RT}, \quad (7)$$

где  $\Delta C$  и  $\Delta p$  – соответственно концентрационный напор и разность парциальных давлений.

При стационарном процессе скорость восстановления равна скорости диффузии, тогда разность давлений в пограничном слое будет превышать разницу давлений на фазовой границе на величину  $kRT/\beta$ . Для пористых частиц эта величина возрастает на порядок и более пропорционально соотношению реакционной и геометрической поверхностей:  $k = 10\text{--}50$ .

Пористость оказывает определяющее влияние на скорость восстановления. В плотных кусках с малой пористостью степень восстановления по мере движения внутрь куска падает, а на поверхности куска образуются конечные продукты:

$$j = -4\pi r^2 D_{\text{п}} \frac{dC}{dr}, \quad (8)$$

где  $j$  – диффузионный поток в слое;  $D_{\text{п}}$  – коэффициент диффузии в порах:  $D_{\text{п}} = D\gamma\xi$  ( $\gamma$  – пористость;  $\xi$  – лабиринтный фактор;  $r$  – радиус пустот).

Формула (8) адекватно описывает процесс восстановления куска руды (окатыша) «с невосстановленным ядром», хотя и с учетом пористости, когда имеется разность между наружным радиусом куска (частицы) ( $r_0$ ) и радиусом невосстановленного ядра – внутренним радиусом ( $r_{\text{вн}}$ ), т. е. при условии  $r_{\text{вн}} \neq 0$ .

Такая общепринятая схема гетерогенной реакции на поверхности твердого тела при обработке высокопористого материала дополняется переносом (диффузией) реагентов в глубь материала по порам, трещинам и дефектам структуры. Перенос происходит вследствие концентрационного напора ( $dC/dx$ ) и турбулентных пульсаций газового потока, определяемых с помощью критерия  $Re$ .

В микрополости (микропоры, микротрещины), вплоть до микропор, соизмеримых по размеру с длиной свободного пробега  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , эти восстановители могут проникать благодаря турбулентным пульсациям, масштаб которых соизмерим с размерами микропор и каналов в пористом теле.

В микропоры успешно проникает и адсорбируется также сажистый углерод, образующийся при газификации восстановителей, конверсии  $\text{CH}_4$  и деструкции органики (масел).

При динамическом, перемешиваемом, слое частиц с высокой порозностью ( $\varepsilon_{\text{сл}} \approx 0,5\text{--}0,9$ ), например, в трубчатых печах или РНП, газы интенсивно «продувают» слой материала. Окружные скорости газового потока в РНП составляют  $\sim 15\text{--}25$  м/с, а на входе в рабочее пространство печи достигают  $35\text{--}45$  м/с. Это приводит к уменьшению градиента температур по сечению слоя в  $5\text{--}10$  раз и более: от  $3000\text{--}5000$  до  $150\text{--}200$  К/м. В РНП объемный коэффициент теплопередачи ( $\alpha_v$ ) составляет около  $3000$  Вт/(м<sup>3</sup>·К), в то время как в неподвижном слое в шахтной или кольцевой печи  $\alpha_v \approx 3\text{--}4$  Вт/(м<sup>3</sup>·К). Высокая интенсивность теплообмена соответствует высокой интенсивности массообмена.

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

Внутренняя диффузия – диффузия в твердом теле катионов железа и анионов кислорода, сохраняет свою лимитирующую роль. Внутренняя диффузия определяется градиентом концентраций (законом Фика), температурным режимом и толщиной слоя образующихся продуктов. Собственно длительность процесса восстановления плотных материалов, в том числе окатышей и агломерата, доходящая до  $20$  ч и более, обусловлена, прежде всего, внутренней диффузией. Длительность процесса при прочих равных условиях пропорциональна размерам восстанавливаемого тела, т. е. длине пути переноса ионов металла в глубь восстанавливаемого оксида, а ионов кислорода – к реакционной поверхности.

Толщина внешнего слоя продуктов восстановления постоянно растет по ходу процесса и, следовательно, при восстановлении плотных сфероидов (агломерата, окатышей) скорость процесса будет уменьшаться, что хорошо заметно как при лабораторных, так и промышленных экспериментах.

При восстановлении дисперсных частиц с толщиной тела порядка  $1\text{--}3$  мм и максимальной длиной пути внутренней диффузии  $0,5\text{--}1,5$  мм, на которой располагаются три компонента продуктов, скорость процесса восстановления практически не меняется, если не изменяются концентрации в газовой фазе.

Измерения пористости и распределения пор в восстановленных пластинках окаины показали, что пористость значительно возрастает по мере восстановления. Суммарная внутренняя поверхность (в пересчете) увеличивается в  $5\text{--}6$  раз, особенно за счет микропор размером  $0,1\text{--}2,0$  мкм. Микропоры, как правило, сливаются в общие полости или каналы, что способствует интенсификации процесса за счет увеличения конвективного переноса (продуваемости восстанавливаемого тела).

Явление роста пористости в общем случае обусловлено тем, что появление новых фаз сопровождается уменьшением мольных объемов твердых продуктов реакции: для  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 21,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ , для  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 20,8$ , для  $\text{FeO} - 16,6$ , для  $\text{Fe} - 7,2 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Рост реакционной поверхности способствует увеличению скорости восстановления в противовес его замедлению, связанному с ростом толщины восстановленного слоя в плотных оксидных сфероиде (окатышах, агломерате).

На практике имеет место даже большее ускорение (на порядок выше, чем в традиционных установках ТФВ), что объясняется, очевидно, влиянием дисперсности и пористости не только на процессы переноса, но и на сам характер восстановления, в частности, на роль, которую играет в процессах восстановления углерод, а именно развитием реакции прямого восстановления (3). Косвенным подтверждением этому является то, что в реальных условиях при обработке дисперсных материалов равновесие Будуара не достигается, а количество  $\text{CO}$  больше равновесного.

В данном случае более адекватной является гомогенная (квазигомогенная) модель, основанная на том представлении, что газы проникают внутрь твердого тела и взаимодействуют с оксидами одновременно по всему сечению, скорость процесса одинакова и металлизация происходит во всем объеме одновременно [1]. Гомогенность в этом случае рассматривается в статистическом смысле.

В случае если лимитирующей стадией является диффузия восстановителя, транспорт восстановителя обеспечивается концентрационным напором:  $\Delta C = C_g - C_s = C_g$ . Так как в начале процесса концентрация восстановителя на поверхности частицы ( $C_s$ ) равна нулю, по условию концентрацию на внешней поверхности пограничного слоя можно считать равной содержанию газа-восстановителя ( $C_g$ ) в потоке.

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

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_B}{d\tau} = \frac{-\rho_B dV_B}{d\tau} = bk_g \frac{dC_g}{d\tau}, \quad (9)$$

где  $dN_B$ ,  $dV_B$  – изменение массы и объема оксидов в процессе восстановления.

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

$$\tau = \frac{3}{2} \frac{\rho_B a}{bk_g C_g}. \quad (10)$$

Время восстановления элемента слоя – частички, определяется характерным размером – толщиной частички и обратно пропорционально ее пористости и концентрации восстановителя. Влияние пористости учитывается с помощью кажущейся плотности частички ( $\rho_B$ ).

Коэффициенты диффузии, используемые в уравнениях, имеют следующие значения:  $D_{II}$  в смесях ( $\text{CO} + \text{N}_2$ ) и ( $\text{CO} + \text{CO}_2$ ) при температуре  $t = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  соответственно 2,3 и 2,2  $\text{см}^2/\text{с}$ , при  $t = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$  соответственно 3,05 и 3,01  $\text{см}^2/\text{с}$ . Коэффициент диффузии водорода в смеси ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) равен 0,55  $\text{см}^2/\text{с}$  [2].

При высокой скорости и турбулентности газового потока, высокой сквозной порозности и интенсивном перемешивании слоя частиц длительность процесса будет пропорциональна квадрату половины толщины пластины (в случае плоской частички, например, окалины) или радиусу сферы (в случае шарообразной частички, например, пыли), что соответствует длине пути диффузии молекул (атомов) в твердом оксиде.

Результирующую скорость восстановления дисперсной частички и слоя в целом при рассмотрении всех факторов с учетом их изменения по ходу процесса можно определить последовательным расчетом вариантов и последующим интегрированием.

Оценить парциальное влияние каждой стадии можно по соотношению:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_A}{d\tau} = K_\Sigma dN_A = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_S}} C_A, \quad (11)$$

где  $dN_A$  – изменение количества восстановителя в процессе восстановления;  $C_A$  – концентрация восстановителя;  $K_\Sigma$  – суммарный коэффициент скорости переноса восстановителя;  $k_D$  – коэффициент скорости диффузии восстановителя через пограничную пленку;  $k_S$  – коэффициент скорости движения газов внутри тела.

Дефектная, высокопористая структура частиц дисперсных металлоотходов вплоть до микропористости увеличивает площадь их реакционной поверхности до  $(10-15) \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{г}$ , что обеспечивает многократный (в 10–20 раз) рост скорости восстановительных процессов.

Однако металлизированные гранулы или губчатое железо, получаемые в процессах твердофазного восстановления, это, по сути, полупродукт. Для достижения качества плотных первичных шихтовых материалов (чушки) требуется его переплав и доводка в жидком состоянии (довосстановление, отделение примесей и т. д.).

### Жидкофазное восстановление оксидов в РНП

Более рациональным представляется процесс непрерывного восстановления с переходом от твердой к жидкой фазе без перегрузок из агрегата в агрегат и промежуточных потерь тепла. При этом в твердом состоянии должны осуществляться нагрев, сушка, выжигание масел и предварительное восстановление материалов при сравнительно низких энергозатратах, а затем при достижении оптимального уровня металлизации (60–80%) процесс должен переводиться в высокотемпературный и высокоскоростной режим жидкофазного восстановления (ЖФВ) с получением жидкого чугуна или стали. В жидком состоянии при необходимости возможно проведение и металлургических процессов по доводке и рафинированию сплавов.

Для исследования процессов перехода к жидкой ванне и жидкофазного восстановления в условиях максимально близких к реальным производственным и апробации непрерывного твердо-жидкофазного процесса рециклинга дисперсных оксидных железосодержащих отходов в ротационных печах была разработана экспериментальная опытно-промышленная ротационная наклоняющаяся печь РНП-0,5.

В РНП переход к жидкой фазе начинается непосредственно после ТФВ с перегрева и расплавления дисперсных частиц, достигших достаточно высокой степени металлизации, при значительно большей интенсивности перемешивания компонентов, чем в стационарных установках. Шлаковый расплав представляет собой однородную структуру – динамическую газо-жидкостную массу (пену), состоящую из газовых пузырьков, включающих твердые частицы восстановителя. Расплав металла концентрируется в нижнем секторе печи и мало участвует в циркуляциях, за исключением поверхностного слоя и слоя, контактирующего с футеровкой печи.

Движение газов в РНП носит ярко выраженный турбулентный характер, что при начальных скоростях 25–30 м/с и более (в пересчете на рабочие условия скорости в 4–5 раз выше) способствует развитию интенсивных контактов газового потока с шлаковым расплавом и поддерживает пенообразование.

Условия взаимодействия реагентов в РНП и стационарных установках также различны. На начальной стадии жидкофазного восстановления практически весь материал в РНП находится в интенсивно перемешиваемом гомогенном состоянии. В таких условиях удельная реакционная поверхность имеет максимально возможную величину, значительно большую, чем при струйной продувке в стационарных печах. Это приводит к осуществлению окислительно-восстановительных реакций во всем объеме шлака с одинаковой интенсивностью.

При жидкофазном восстановлении массообмен происходит на границе фаз, в данном случае на поверхности пузырьков, заполненных смесью газов  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ . Внутри пузырьков, как правило, находятся также частички углеродсодержащих материалов и проходят реакции конверсии  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , компенсирующие расход газов-восстановителей.

В первичных каплях металла, содержащихся в отбираемых по ходу процесса пробах шлака, концентрация углерода достигает 3–4%. Образующийся сплав является чугуном, что соответствует и температурному диапазону процесса: первые капли образуются на начальной стадии ЖФВ при повышении температур в рабочей зоне до 1400–1450 °С.

При дальнейшем взаимодействии образующихся капель чугуна с расплавом, содержащим оксиды, происходит восстановление за счет углерода металла:



Здесь круглые скобки соответствуют шлаковой составляющей, квадратные – металлу.

Косвенным подтверждением этому является низкое содержание углерода в получаемом металле. Если не проводится специальная стадия науглероживания, содержание углерода в металле, восстановленном в РНП, составляет менее 1%.

Интенсификации процессов способствуют циркуляционное движение газов в РНП, увеличивающее время их пребывания в рабочем пространстве, и высокая температура процесса на стадии ЖФВ.

Наиболее вероятна для условий РНП схема процесса жидкофазного восстановления (довосстановления), состоящая из следующих стадий:

1. Повышение температуры в рабочем пространстве печи до 1400–1500 °С и образование шлака и первых капель чугуна.
2. Образование избыточного количества газов-восстановителей CO и H<sub>2</sub> и вспенивание шлака при дальнейшем росте температуры до  $t \approx 1750\text{--}1850$  °С.
3. Интенсивное взаимодействие оксидов железа (в основном FeO) с твердым восстановителем (C) на границе раздела фаз в газовых пузырьках. Как вспомогательный процесс, взаимодействие CO и H<sub>2</sub> с FeO и затем конверсия CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O твердым углеродом.
4. Обезуглероживание капель чугуна при движении в слое шлака с избыточным содержанием FeO.
5. Завершение процесса восстановления, уменьшение пенообразования, науглероживание жидкого металла твердым восстановителем (науглероживателем).

Для каждой стадии технологического процесса характерна своя кинетика физико-химических явлений при взаимодействии реагентов. Так, стадию 3 контролируют (лимитируют) процессы диффузии FeO к поверхности «газ-шлак» и «твердое тело-шлак» (поверхность пузырьков с включенными в них частицами восстановителя). Стадия 2 определяется кинетическими параметрами химической реакции газификации восстановителя и зависит от его реакционной способности: реакционная способность графита примерно в 5 раз выше, чем у кокса, соответственно образование восстановительной атмосферы и скорость косвенного восстановления (газ–металл) в пузырьках выше при использовании графита. Стадия 4 контролируется переносом углерода в жидком металле.

Массоперенос определяется в условиях РНП в основном турбулентной диффузией, следовательно, характеристиками течения и состояния сплошной среды, что, в конечном счете, и обеспечивает интенсивность ЖФВ. В РНП удельная скорость расходования восстановителя составляет по экспериментальным данным:  $v_b = (1,2\text{--}2,6) \cdot 10^{-4}$  кг/(м<sup>2</sup>·с). Расчеты выполнялись для фракций 1–5 мм, на долю которых приходится более 70% массы восстановителя.

При исходных размерах частиц восстановителя менее 10 мм скорость их газификации (C + CO<sub>2</sub>) превышает скорость реакции (FeO) + CO, которая таким образом становится лимитирующим фактором, а процесс приобретает кинетический характер, т. е. прямо зависящий от температуры.

Удельные скорости реакции горения и газификации (рассчитанные на 1 кг углерода), вычисленные по кинетическим зависимостям, равны  $v_{гор.} = 0,1047$  кг/(м<sup>2</sup>·с) и  $v_{газ} = 0,0042$  кг/(м<sup>2</sup>·с), что соответствует наблюдаемому замедлению процесса «переработки» восстановителя при переходе к конверсии CO<sub>2</sub>.

Время релаксации (участия в восстановлении оксидов) частиц угля размером около 5 мм в шлаке в восстановительной зоне составляло около 75–87% от общего периода существования частицы. При этом общее время пребывания в зоне реакции составляло от 130 до 450 с.

В РНП скорость переноса газов значительно выше скорости восстановления FeO. В результате на выходе из печи устанавливается постоянное соотношение CO/H<sub>2</sub>.

Продолжительность процесса восстановления является функцией температуры ( $t$ ) и расстояния (глубины слоя  $\delta$ ):

$$\tau = f\left(\frac{\delta}{t^n}\right).$$

Но в РНП путь, который должны проходить диффундирующие компоненты, сводится к тонким пленкам пузырьков и не может заметно влиять на результирующую скорость процесса.

Температура, таким образом, является основным фактором, влияющим на скорость процесса. С другой стороны, влияние температуры свидетельствует о том, что процесс находится в кинетической области.

Глубина проникновения газов в жидкий расплав за счет молекулярной диффузии за время осуществления реального процесса восстановления составляет доли миллиметра, но при конвективном переносе, что имеет место в РНП, весь объем шлакового расплава представляет собой газовоздушный континуум.

Скорость перехода границы раздела компонентов «металл-шлак» (капля – слой шлака) примерно в 10 раз больше скорости молекулярной диффузии в шлаках. Восстановительные процессы наиболее интенсивно идут на границе фаз. Это также подтверждает значимость площади реакционной поверхно-

сти для массообмена в системе «газ-шлак» и «восстановитель-шлак», увеличению которой способствует динамическая пена.

В настоящее время большинство исследователей при ЖФВ рассматривают альтернативу из двух вариантов протекания процесса.

Первый – одностадийное первичное восстановление, оно требует непосредственного контакта оксида с твердым углеродом по реакции  $(\text{FeO}) + \text{C} \rightarrow [\text{Fe}] + \text{CO}$ . Реакция газификации может дополняться обратной реакцией с переходом углерода в металл:



как аналог растворению



Образующийся сплав представляет собой чугун или высокоуглеродистую сталь.

Второй вариант – двухстадийное восстановление за счет углерода металла (12). При этом концентрация углерода в полученном металле становится минимальной.

В условиях РНП: избыток восстановителя, значительная концентрация в шлаковом расплаве оксида железа ( $\text{FeO}$ ), заметное присутствие восстановленного и науглероженного железа, развитая поверхность вспененного шлака – наиболее интенсивно развивается процесс по I варианту схемы первичного восстановления.

Вместе с тем, полученный металл до попадания в ванну проходит слой шлака и неизбежно участвует в реакциях по II варианту восстановления, что сказывается на концентрации C в полученном продукте.

Экспериментальные плавки в опытно-промышленной РНП показали, что время жидкофазного восстановления (довосстановления) при исходной степени металлизации 75–85% (достигнутой к завершению стадии ТФВ) составляет не более 25–30 мин. Основность шлака оказывает значительное влияние на ускорение процессов ЖФВ: увеличение основности до 2,0 и более позволяет в 1,5–2,0 раза сократить продолжительность процесса.

Процессы тепло- и массообмена осуществляются в РНП в условиях высокой интенсивности взаимодействия шихты и газового потока. Весь процесс восстановления прокатной окалины от загрузки шихты до получения жидкого металла при проведении экспериментальных плавки в опытно-промышленной РНП занимал 2,5–3 ч, в то время как процессы только ТФВ в известных агрегатах требуют для получения металлизированных окатышей (губчатого железа) до 20 ч и более.

### Выводы

Получение высококачественных шихтовых материалов из отходов взамен первичных импортируемых позволит решить важные экономическую и экологическую народохозяйственные задачи, вернуть в металлургию сотни тысяч тонн металла, который сегодня в виде дисперсных металлосодержащих отходов остается в отвалах предприятий или на промышленных полигонах.

Разработанная технология и оборудование для рециклинга дисперсных металлоотходов рекомендуются для внедрения на предприятиях Втормета, а также машиностроительных, металлургических и металлообрабатывающих предприятиях, где образуются дисперсные металлоотходы в виде стружки, окалины, шламов и шлаков черных и цветных металлов независимо от состава, качества и степени загрязнения, в том числе маслами и СОЖ.

### Литература

1. Ровин С. Л. Рециклинг металлоотходов в ротационных печах / С. Л. Ровин. Минск: БНТУ, 2015. 382с.
2. Телегин А. С. Тепломассоперенос / А. С. Телегин, В. С. Швыдкий, Ю. Г. Ярошенко. М.: ИКЦ Академкнига, 2002. 455 с.

### References

1. Rovin, S. L. *Recikling metalloothodov v rotacionnyh pechah* [Recycling of metal waste in rotary kilns]. Minsk, BNTU Publ., 2015, 382 p.
2. Telegin A. S., Shvydkij V. S., Jaroshenko Ju. G. *Teplomassoperenos* [Heat and mass transfer]. Moscow, IKC Akademkniga Publ., 2002, 455 p.