



The data, enabling to establish peculiarities and distinction of liquid-phase reduction of oxides in rotation furnaces, are received as a result of laboratory and field observations.

С. Л. РОВИН, РУП «Технолит», Л. Е. РОВИН, ГГТУ им. П. О. Сухого

УДК 621.74

ПРОЦЕССЫ ЖИДКОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКАЛИНЫ В РОТАЦИОННЫХ ПЕЧАХ

В черной металлургии наряду с традиционным двухступенчатым способом, включающим доменный передел, в настоящее время интенсивно развиваются методы прямого одностадийного получения железа из оксидного сырья (ПВЖ), к которому относится не только руда, но и техногенные металлоотходы: окалина, аспирационная пыль, шламы, чугунная и стальная стружка и т. п.

Возможность отказаться от доменного коксохимического и агломерационного производства, резко (в 2,5 раза) сократить выбросы в атмосферу парниковых газов являются убедительными аргументами в пользу ПВЖ. Удельные затраты энергии при производстве металлизированных окатышей (DRI) вдвое ниже, чем при доменном процессе [1, 2].

В 2012 г. объем выпуска продуктов ПВЖ в мире превысил 73 млн. т при производстве доменного чугуна 1080 млн. т. Из вновь вводимых металлургических объектов установки, производящие окатыши или брикеты, составляют примерно 10%.

Темпы роста одностадийного производства выше, чем традиционной металлургии, причем основной прирост выпуска обеспечивают развивающиеся страны, создающие собственную металлургическую промышленность: Индия, ставшая наиболее крупным производителем металлизированных окатышей (DRI) в мире, – 27,56 млн. т в 2011 г., Иран – 10,15 млн. т, Мексика, Саудовская Аравия – 5 млн. т каждая. При этом Индия производит более 20 млн. т во вращающихся подовых печах с использованием угля, остальные страны – с использованием природного газа [3,4].

Технологии прямого восстановления (ПВЖ) постепенно завоевывают все большую популярность среди металлургов. Причем в большинстве стран, развивающих производство продуктов ПВЖ, основное место занимают установки, использую-

щие природный газ, за исключением Индии, где стоимость газа очень высока.

Можно предполагать, что такое предпочтение газовым технологиям сохранится и в будущем, учитывая ожидаемый существенный рост добычи газа из сланцевых месторождений, в том числе в США и Европе.

Внедоменная металлургия развивается по двум основным направлениям: твердофазное восстановление оксидов (ТФВ) с получением губчатого железа в виде металлизированных окатышей и/или брикетов (DRI/HBI) и жидкофазное восстановление (ЖФВ) – с получением жидких стали или чугуна.

В первом случае процесс идет при сравнительно низких (~1000°C) температурах, достаточно экономичен, но требует длительного времени для восстановления, особенно при стремлении добиться максимальной степени металлизации.

Второй способ реализуется при высоких температурах (более 1500°C) и требует больших удельных затрат энергоносителей.

В обоих вариантах полученные продукты целесообразно рассматривать как сырье – высококачественный шихтовый материал для последующей переплавки в марочные стали по традиционным технологиям, например, в электродуговых печах.

К числу технологий и агрегатов ТФВ относятся прежде всего установки Midrex. С 1969 г., когда была запущена первая в мире установка на базе роторной кольцевой печи (пат. Д. Беггса, 1966 г.), выпуск металлизированных окатышей, выпускаемых Midrex Shaft Furnace processes, достиг в 2011 г. 43,6 млн. т, что составляет около 60% мирового производства ПВЖ, а число установок – минизаводов 60 ед. Еще 14,1% продукции ПВЖ приходится на долю модулей NYLSA, которые фирма Tenova начала разрабатывать на

10 лет раньше – первая установка в 1957 г. Сейчас в мире работают 15 установок HYL [3,4].

Около 5 млн. т в год металлизированных окатышей производит Россия, в частности, по технологиям Midrex и HYL. Ведущими российскими компаниями (Металлоинвест, Северсталь и др.) активно разрабатываются проекты по увеличению производства DRI/HBI, в том числе в третьих странах [4].

К числу технологий ТФВ, в основном рудного сырья, относятся также барабанные вращающиеся печи SL/RN (3% общего мирового производства), Corex (в том числе Voest-Alpine Corex), MauMee, Redmelt, Fastmelt, Primus и др., использующие в качестве основы те же кольцевые печи Midrex, установки с продуваемым псевдоожиженным слоем Finmet, Circored, Procedyne, реакторы получения карбида железа (ICP) и др.

Жидкофазное восстановление является пока менее освоенным процессом и агрегаты ЖФВ значительно уступают по масштабам применения, номенклатуре и объемам производства твердофазным технологиям. К числу установок ЖФВ относятся Hismelt, Dios, Ausgiron, Comet, Gridsmelt, Plasmatmelt, Ромелт и др. (все разработки 80–90-х годов).

Вместе с тем, за исключением установок Midrex, Corex, HYL и SL/RN, все эти системы имеют статус полупромышленных, пилотных или демонстрационных [3], что свидетельствует об интенсивных научно-технических работах, проводимых в металлургии в области ПВЖ, и актуальности проблемы [5].

Все перечисленные установки предназначены для крупнотоннажного производства, включающего, помимо собственно печей (реакторов), комплекс агрегатов для подготовки шихты (сырья, восстано-

вителей, топлива и флюсов), системы дозирования и загрузки, производства и подачи кислорода, очистки отходящих газов, рекуперации и др. Подготовка сырья, как правило, включает не только агломерацию, но и предварительное частичное восстановление и подогрев до 500–700 °С (рис. 1).

Естественно, масштабы производства требуют создания соответствующей периферии по сбору, сортировке, транспортировке и хранению сырья. Если целью является создание рециклинга отходов металлообработки в масштабах страны, то их централизованный сбор с сотен предприятий-источников становится трудноосуществимой и затратной задачей, а обеспечение идентичности состава и качества такого сырья становится практически нереальным.

Металлургическое производство, включая рециклинг железосодержащих отходов, является металло- и энергоемким процессом и рентабельность, как показывает практика, перечисленные технологии могут обеспечить лишь при объеме выпуска более 1 млн. т в год [5, 6].

Альтернативой этим технологиям, особенно в условиях Беларуси (где совокупное количество оксидных железосодержащих отходов составляет не более 200–250 тыс. т/год), может служить малотоннажная переработка низкосортного железосодержащего дисперсного сырья в ротационных наклоняющихся печах (РНП). РНП способны перерабатывать дисперсную шихту без всякой предварительной подготовки, использовать любое топливо и самые разные восстановители, вплоть до отходов (отсев кокса, угля, лигнин и т. д.). Помимо «всеядности», немаловажным преимуществом таких печей является периодический характер плавки и широкий спектр производительности: от 0,5 до 5–7 т/ч



Рис. 1. Установка Midrex на японском заводе «Kobe Steel»

или по емкости от 1,5 до 20 т. Это позволяет оперативно корректировать технологический режим каждой плавки в зависимости от исходных данных и наличия сырья. Печи обладают большой технологической гибкостью и способны производить чугун и/или сталь, металлизированные окатыши или ограничиваться тепловой обработкой, например, использоваться для нагрева и сушки загрязненной стружки с последующей переплавкой в электропечах [7].

Несмотря на сравнительно недавнюю историю своего развития, РНП нашли широкое применение в цветной металлургии: для выплавки свинца, меди и алюминия из отходов. В последние годы они все чаще используются и для выплавки черных сплавов, прежде всего чугуна. Имеется определенный опыт разработки и использования таких печей и в Республике Беларусь [8].

Вместе с тем, технология прямого восстановления железа в РНП мало исследована и находится, по сути, в поисковой стадии. Рекламные материалы о первых успешных опытно-промышленных технологиях рециклинга на базе РНП не содержат достаточно надежной научно-технической информации, а серьезного изучения этого процесса до настоящего времени практически не проводилось и соответственно публикаций практически нет.

Перспективность РНП для решения проблем рециклинга в Беларуси с ее развитым машиностроением вызывает необходимость проведения исследований восстановительной плавки оксидных железосодержащих дисперсных материалов, причем не только на имитационных лабораторных моделях, но и в натуральных условиях, непосредственно в промышленной печи, так как добиться полного соответствия с реальными процессами теплообмена в лабораторных условиях невозможно. В связи с этим интерес представляют исследования, проведенные на опытно-промышленной РНП, специально разработанной для рециклинга окалины (РУП «Технолит» и ГГТУ им. П. О. Сухого) и смонтированной на ОАО «БМЗ» [9] (рис. 2).

Отличием технологии рециклинга в РНП от известных методов является прежде всего непрерывность процесса: в одном агрегате осуществляются обе стадии: и ТФВ, и ЖФВ с получением конечного продукта в виде жидкого металла – чугуна или стали. Это позволяет объединить в едином цикле преимущества обоих методов рециклинга и в результате существенно улучшить энергопоказатели процесса.

Процессы тепло- и массообмена проводятся в РНП в условиях высокой интенсивности взаимодействия реагентов. Так, весь процесс восстанов-

ления прокатной окалины от загрузки в печь до получения жидкого металла, осуществлявшийся в экспериментальной РНП, потребовал около 3 ч, в то время как процессы только ТФВ в известных агрегатах требовали для получения металлизированных окатышей (губчатого железа) до 20 ч и более.

Одним из факторов, влияющих на итоговые показатели рециклинга, является температура процесса. В установках внедоменного получения железа путем ТФВ нагрев оксидов железа ведется до температуры 900 – 1000 °С.

Ограничение температуры связано с тем, что при более высоком нагреве процесс неизбежно переходит в стадию кричного процесса. Температура размягчения (температура солидуса) шлаков при основности 0,5–1,2 и более равна 1000–1050°С, температура ликвидуса шлаковых эвтектик – 1300–1400°С. Для образовавшихся пленок и гранул металлического железа также характерно «размягчение» и спекание: температура начала спекания равна $T_{сп} \geq 0,53 T_{пл}$ (температура Таммана).

При окатывании это приводит к образованию крупных пористых конгломератов, состоящих из железа, восстановителей, оксидов железа, кремния, кальция, алюминия и др. Далее в зависимости от количества восстановителя и температуры процесс восстановления может развиваться по схеме получения кричного железа или замедляться (останавливаться) из-за большого термического диффузионного сопротивления образовавшихся конгломератов.

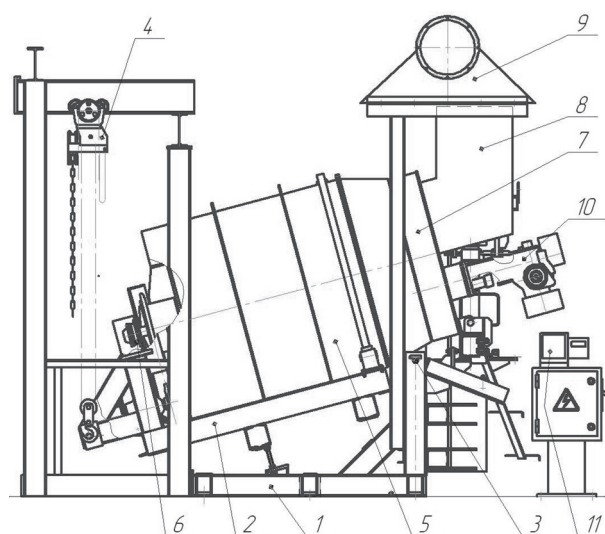


Рис. 2. Опытный образец ротационной наклоняющейся печи (РНП): 1 – металлоконструкция опорная; 2 – рама поворотная; 3 – ось поворота (наклона) печи; 4 – привод поворота печи; 5 – корпус печи; 6 – привод вращения; 7 – крышка поворотная; 8 – дымоход; 9 – зонт; 10 – газовая горелка; 11 – пульт управления

Восстановление оксидов в режиме кричного процесса из-за больших размеров и плотности образующихся глыб («голов») проходит медленно даже при температурах 1100–1300 °С. Затруднен и последующий перевод процесса в режим ЖФВ путем расплавления полученного крупногабаритного материала из-за низкой теплопроводности материала.

Имеющийся опыт получения кричного железа во вращающихся печах, практикуемый для бедных руд, требует очень высокого расхода топлива – (33000–42000) МДж/т: 1000–1200 м³ природного газа на 1 т помимо восстановителей (0,6–0,8 т/т), кислорода и флюсов [5].

Очевидно, это обстоятельство – одна из причин широкого использования в мировой практике технологий и установок получения губчатого железа в виде металлизированных окатышей или брикетов как конечного продукта и практически отсутствие установок для получения кричного железа.

РНП, по сути, является единственным исключением благодаря высокой технологической мобильности плавки.

РНП позволяет преодолеть негативные явления переходного процесса, за счет высокой интенсивности теплообмена и соответственно скорости нагрева дисперсного материала в ротационной печи удается перевести процесс восстановления из твердофазной стадии в жидкофазную за время 5–7 мин, в течение которого кричный процесс не успевает сколько-нибудь заметно развиваться.

Практически это осуществляется следующим образом. После завершения стадии ТФВ (технологический режим описан в [8]), что определяется путем взятия проб по ходу процесса, в печь загружаются дополнительное расчетное количество восстановителя, флюс и добавки, интенсифицирующие процесс ЖФВ, например, алюминиевый скрап. В качестве флюсов могут использоваться известняк, известь, доломит, а в отдельных плавках применялись добавки плавикового шпата и жидкого стекла.

Скорость вращения снижается до 1–2 об/мин, горелки переводятся в режим с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 0,7–0,8$, в рабочее пространство печи подается кислород. Температура в печи повышается от 1000–1100 до 1750–1850 °С. Время разогрева составляет 5–10 мин в зависимости от массы шихты.

Нагрев дисперсного материала во вращающейся печи условно соответствует нагреву при граничных условиях I рода, что, как известно, приводит к «мгновенному» повышению температуры в поверхностном слое нагреваемого тела.

Упрощенный расчет процесса может быть выполнен по уравнению Фурье-Кирхгофа для нестационарной теплопроводности, учитывающему влияние как конвективного переноса, так и тепловые эффекты в слое нагреваемого материала.

Учитывая, что для слоя дисперсного материала $\lambda_{сл} \ll \lambda_m$, критериальное число $Bi \gg Bi_{кр}$, а температура $t = f(Fo)$. Так как процесс нагрева верхнего слоя происходит в интервале 1000–1300 °С, теплопроводность $\lambda_{сл}$ и λ_m принимаются постоянными:

$$\frac{Dt}{dr} = a\nabla^2 t + \frac{q}{c\rho}$$

Здесь $a = \frac{\lambda}{c\rho}$ – коэффициент температуропроводности; $Fo = \frac{a\tau}{\delta^2}$ – безразмерное время (критерий Фурье); δ – толщина слоя (по опытным данным).

После расплавления жидкая фракция проникает и интенсивно перемешивается с нижележащими слоями, осуществляя тем самым «закачку» тепла в объем дисперсного материала. В печи достаточно быстро устанавливается баланс между выделяемым (вносимым) и поглощаемым количеством тепла, о чем свидетельствует стабилизация температуры газов на выходе из печи: после быстрого (в течение ~3 мин) подъема температуры рост замедляется и стабилизируется на уровне ~1200–1300 °С.

После расплавления (частично растворения) шихтовых материалов и разогрева ванны до температуры 1500 °С происходит вспенивание шлака.

Данная стадия свидетельствует об интенсивной газификации восстановителя ($C+O_2 \rightarrow CO$) и осуществлении восстановительных реакций, прежде всего $FeO \rightarrow Fe$. Температура отходящих газов при этом несколько повышается на 50–100 °С за счет дожигания CO над слоем шлака.

Сложные явления ЖФВ, происходящие в шлаковом расплаве в условиях РНП, требуют специального изучения.

Несмотря на то что термодинамика процессов восстановления оксидов железа практически аналогична для любых агрегатов, осуществляющих данный процесс, кинетика имеет значительные отличия, что, в конечном счете, и выражается в особенностях технологии рециклинга или рудовосстановительной плавки для каждого известного способа.

Среди отличий, которые делают невозможным перенос технологических рекомендаций, разработанных для Ромелт, Hismelt, DIOS и других про-

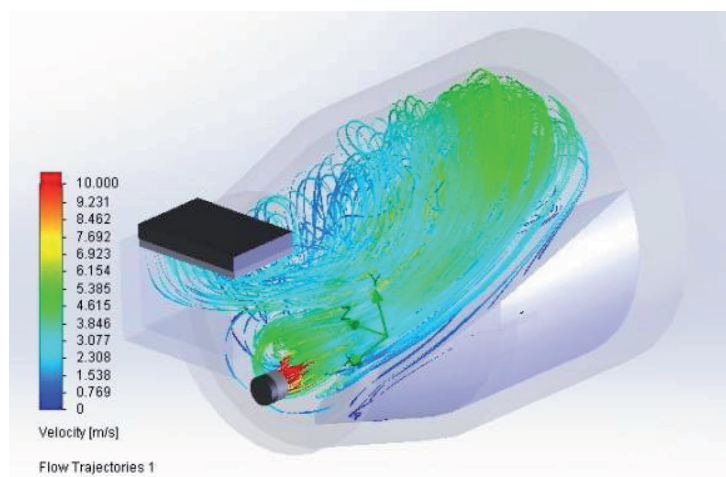


Рис. 3. Движение газов (траектории и скорости) в РНП

цессов ЖФВ на работу РНП, можно отметить следующие.

В первых используется шихта, состоящая в основном из высших оксидов (рудное сырье). Перемешивание шлаковой ванны, имеющей большую глубину ~1,5–2,0 м, осуществляется за счет всплывающих газовых пузырьков и воздушно-кислородных струй, подающихся через фурмы. В ванне шлака в этих печах можно условно выделить несколько слоев или зон, отличающихся температурой, составом и плотностью, возрастающей по направлению к нижним слоям и ванне металла.

В Калдо, процессе, разработанном на базе кислородного конвертера, расслоение расплавов на три слоя происходит за счет центробежных сил при высокой скорости вращения ~30 об/мин и более. При этом уголь или кокс вытесняется во внутреннюю полость, где и газифицируются подаваемым дутьем.

В РНП интенсивность перемешивания компонентов значительно выше. Шлаковый расплав представляет собой однородную структуру – динамическую газожидкостную массу (пену), состоящую из газовых пузырьков, включающих твердые частицы восстановителя. Расплав металла концентрируется в нижнем секторе печи и практически не участвует в циркуляциях. Движение газов в РНП носит ярко выраженный

турбулентный характер при начальных скоростях 25–30 м/с в пересчете на нормальные условия (при рабочих условиях скорости в 3–4 раза выше). Вихреобразование в объеме печи способствует развитию контактов с расплавом (рис. 3).

Процесс ЖФВ завершается в течение 20–25 мин, после чего температура газов несколько снижается, пенообразование уменьшается, что заметно по уменьшению объема вспененного шлака. Для лучшего разделения металла и шлака в этот момент вращение РНП прекращается, тем самым уменьшается перемешивание, что способствует осаждению капель металла из слоя шлака. Температурный режим в печи поддерживается с помощью горелок на уровне, необходимом для перегрева металла.

Состав и физико-химические характеристики шлака, формирующегося в РНП на стадии ЖФВ, как завершающей стадии рециклинга, существенно отличаются от шлаков процесса Ромелт и традиционных печей [10] (см. таблицу).

После кратковременного отстаивания металл и шлак сливаются в изложницы. При необходимости перед сливом осуществляется науглероживание расплава по традиционной технологии. Выход металла в РНП из окалины достигает 90% и более от теоретически возможного.

Составы шлаков, %

Агрегат	Fe мет	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Основность	ρ, г/см ³
РНП	20–41* 7–9**	30–51* 12–30**	11–26	5–11	12,6–36,0	2,0–3,7	9–15	1,7–2,2***	0,95
Ромелт [10]	1,6–3,8	2,0–7,0	25,6–39,0	28,9–47,3	9,0–15,0	2,7–6,4	0,7–3,5	0,7–3,5	0,85–1,2
Доменная печь [17]	–	0,6–1,5	40–50	38–40	7–10	5–6	1,6–4,5	0,9–1,2	1,2–1,6
ДСП	–	18,0–20,0 (+ 5% Fe ₂ O ₃)	23,5–38,0	34,5–36,0	6,0–13,0	2,4–10,0	8–10	0,7–0,9	1,05

* В начальный период ЖФВ.

** После слива из РНП.

*** Основность шлака РНП рассчитывалась по сумме основных и кислых оксидов.

В процессе Ромелт низкая вязкость шлака нежелательна из-за прорыва газовых струй через слой шлака. При этом будут ухудшаться перемешивание ванны и теплообмен (теплоперенос), т. е. снижаться температура ванны.

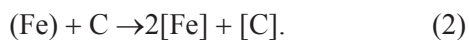
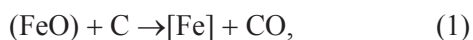
В РНП пена поддерживается высокоскоростным турбулентным газовым потоком и мало зависит от вязкости шлака, а перемешивание расплава обеспечивается вращением корпуса печи. При гидравлическом моделировании процесса вспенивания за счет продувки воздухом достигалось при относительной скорости потока воздуха 1–2 м/с, критическое значение для динамической пены 2,3 м/с.

В РНП в отличие от агрегатов ЖФВ мы имеем дело с высокожелезистыми шлаками (>70% Fe_{общ}), причем значительную долю в них составляет восстановленное железо (до 70% от Fe_{общ}). По сути, это расплав железа с высоким содержанием оксидов.

Как показано в ряде работ [11,17], константы скорости реакций взаимодействия восстановителей с оксидами для этих условий различаются порой на порядок.

Условия взаимодействия реагентов в РНП и установках ЖФВ также различны. Практически весь расплав в РНП, особенно в начальной стадии ЖФВ, находится в интенсивно перемешиваемом вспененном состоянии. Удельная реакционная поверхность, а при ЖФВ массообмен происходит на границе фаз, имеет максимально возможную величину, значительно большую, чем при струйной продувке. Это приводит к осуществлению окислительно-восстановительных реакций во всем объеме материала с одинаковой интенсивностью. Косвенно об этом можно судить по низкому содержанию углерода в получаемом металле. Если не проводится специальная стадия науглероживания, восстановленный в РНП металл имеет концентрацию С менее 1%, что возможно при развитии реакции восстановления FeO за счет «вторичного» углерода, растворенного в металле.

Избыточное содержание углерода в металле возникает при восстановлении FeO углеродом восстановителей (графит, кокс, уголь) по реакциям:



Здесь и далее в выражениях, описывающих реакции восстановления железа, круглые скобки соответствуют шлаковой составляющей, квадратные – металлу.

В первичных каплях металлического железа, 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 в начальной стадии ЖФВ при повышении температур в рабочей зоне до 1400 °С.

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



Очевидно, снижение концентрации углерода объясняется не только взаимодействием с оксидами в шлаке, но и с продуктами горения газа: CO₂ и H₂O в объеме газовых пузырьков: [C] + CO₂ + H₂O → CO + H₂. Над поверхностью шлака во всем объеме печи поддерживается восстановительная атмосфера с двукратным превышением CO над CO₂.

Основную роль играет здесь реакция конверсии CO₂ и H₂O углеродом твердого восстановителя, чему способствуют петлеобразное движение газов, увеличивающее время пребывания в рабочем пространстве, и высокая температура процесса на стадии ЖФВ.

В соответствии со схемой Бардина процессы восстановления идут через ряд стадий, понижающих отрицательный потенциал от Fe³⁺ до Fe⁰. При этом константы скорости реакций и тепловые эффекты независимы от фазового состояния, что позволяет рассчитывать термодинамические характеристики процесса, основываясь на данных по концентрациям компонентов и температуре.

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

1. Повышение температуры в рабочем пространстве до $t \geq 1400$ °С и образование шлака и первых капель чугуна.

2. Образование избыточного количества газов-восстановителей CO и H₂ и вспенивание шлака при дальнейшем росте температуры до $t = 1750$ – 1850 °С.

3. Интенсивное взаимодействие оксидов железа (в основном FeO) с твердым восстановителем на границе раздела фаз в газовых пузырьках. Как вспомогательный процесс – взаимодействие CO и H₂ с FeO и затем конверсия CO₂ и H₂O твердым углеродом.

4. Обезуглероживание капель чугуна при движении в слое шлака с избыточным содержанием FeO.

5. Завершение процесса восстановления, уменьшение пенообразования, науглероживание жидко-

го металла твердым восстановителем (науглероживателем).

Для каждой стадии характерны свои явления, лимитирующие скорость ее протекания. Так, стадию 3 контролируют процессы диффузии FeO к поверхности газ-шлак и твердое тело-шлак (поверхность пузырьков с включенными в них кусочками 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 ротационных печах.

В РНП удельная скорость расходования восстановителя составляет по экспериментальным данным: $V = 1,2 - 2,6 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), что в пересчете на удельный расход восстановителя составляет 36–50 кг/м³ в пересчете на углерод в период активной фазы ЖФВ. Расчеты выполнялись для фракций 1–5 мм, на долю которых приходится более 70% массы восстановителя, суммарная площадь поверхности частиц, участвующих в реакции, составляет от 500 до 1500 м²/м³.

При исходных размерах частиц менее 10 мм скорость их газификации (C + CO₂) 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, вычисленные по кинетическим зависимостям в [10–12], равны $V_{гор} = 0,1047$ кг·с/(м²·с) и $C_{газ} = 0,0042$ кг·с/(м²·с), что соответствует наблюдаемому замедлению процесса «усвоения» восстановителя при переходе к конверсии CO₂.

Это обстоятельство было отмечено и в работах [13,14]. Время релаксации частиц угля размером около 5 мм в шлаке в восстановительной зоне составляло 87,6% от общего периода существования частицы. При этом время пребывания в зоне реакции составляло от 3 до 5 мин.

Площадь поверхности частиц в шлаке рассчитывалась по формуле:

$$S_i = \frac{6\rho_{шл} f_{\phi} c_i V_i}{\rho_c \cdot 10^4} \sum \frac{c_i}{D_i}$$

где ρ_c – кажущаяся плотность частицы восстановителя, г/см³: для лигнина ~0,40–0,50, угля ~0,80–0,85, кокса ~0,6–0,8, графита ~1,0–1,2; $\rho_{шл} = 2,6$ г/см³ – плотность шлака; $f_{\phi} = 1,25$ – коэффициент формы; c_i – доля i -й фракции, %.

При высоких температурах восстановление водородом проходит более активно, особенно учитывая промежуточную реакцию конверсии H₂O оксидом углерода $H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$, продуктом которой H₂ вновь вступает в реакцию с FeO. В доменной практике для увеличения доли H₂ и интенсификации восстановления, как известно, вдувается природный газ.

В РНП скорость переноса газов значительно выше скорости восстановления FeO. В результате на выходе из печи устанавливается постоянное соотношение CO/H₂.

Неясным остается механизм влияния добавок алюминия, а также CaO (до 10%), MnO и MgO, которые увеличивают как восстановимость твердого вюстита, так и заметно положительно влияют на процесс ЖФВ. В некоторых исследованиях отмечалось, что присутствие щелочных и щелочноземельных элементов в зоне металлизации увеличивает скорость процесса при высоких температурах. Возможно, это связано с газификацией и испарением легкоплавких элементов, которые служат своеобразными катализаторами процессов диссоциации оксидов, снижая энергию активации. Однако это обстоятельство требует дополнительного изучения.

Продолжительность процесса восстановления является функцией температуры и расстояния (глубины слоя): $\tau = f\left(\frac{\delta}{t^n}\right)$. Но в РНП путь, который должны проходить диффундирующие компоненты, сводится к тонким пленкам между пузырьками и не может заметно влиять на результирующую скорость процесса.

Температура, таким образом, является, с одной стороны, фактором, наиболее сильно влияющим на скорость процесса (параболическая зависимость), а с другой – свидетельством того, что процесс находится в кинетической области.

Глубина проникновения (доступная толщина слоя металла) молекул O₂ или CO в твердый материал равна ~ 10 нм [11,16]. В вюстите катионы Fe²⁺ диффундируют значительно интенсивнее O₂ или O²⁻.

Вряд ли намного больше глубина проникновения газов в жидкий расплав за счет молекулярной диффузии. Отсюда следует, что все восстановительные реакции (процессы) будут идти на границе фаз, что также подтверждает значимость площади реакционной поверхности для массообмена

в системе газ-шлак и восстановитель-шлак, увеличению которой способствует динамическая пена.

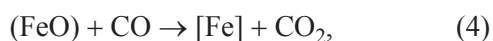
Скорость перехода границы раздела компонентов металл-шлак (капля – слой шлака) ~ в 10 раз больше скорости молекулярной диффузии в шлаках.

Кинетика процесса при высоких температурах описывается эмпирическим уравнением:

$$1 + 2(1 - \alpha) - 3(1 - \alpha)^{2/3} = k\tau,$$

где α – степень восстановления FeO, изменяется от 0 до 1; k – константа скорости.

Восстановление в пузырьках вспененного шлака за счет CO и H₂ возможно как стадия процесса с участием твердого углерода:



Аналогичный процесс осуществляется в восстановительной зоне доменных печей, причем скорость восстановления в пересчете на агломерат примерно одинакова со скоростью ЖФВ в РНП.

Скорость реакции газификации C должна быть при этом не меньше скорости восстановления оксида.

С ростом температуры избыток CO сверх стехиометрического возрастает. Реакция (5) при высоких температурах достигает равновесия за ~ 3 с.

О скорости процесса при ЖФВ можно судить по расходу восстановителя. Время пребывания углеродсодержащей частицы можно определить по скорости уменьшения ее размеров от фракции более крупной (i -й) до мелкой ($i-n$).

Удельная скорость расхода материала может быть рассчитана по формуле, кг/(м²·с) [15]:

$$V_i = K_i \rho_i \frac{\pi d_i^3}{6},$$

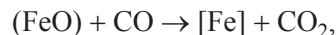
где K_i – константа скорости уменьшения частиц; d_i – средний диаметр частиц i -й фракции; ρ – плотность, кг/м³.

В настоящее время большинство исследователей при ЖФВ рассматривают альтернативу из двух вариантов:

I. Одностадийное первичное восстановление, которое требует непосредственного контакта оксида с твердым углеродом:



Реакция, вместе с тем, может рассматриваться как сумма двух реакций:



Последняя может дополняться обратной реакцией с переходом углерода в металл $CO \rightarrow CO_2 + [C]$ как аналог растворению $C \rightarrow [C]$: $C + [Fe] \rightarrow [Fe] + [C]$.

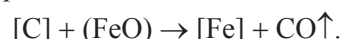
Образующийся сплав представляет собой чугун или высокоуглеродистую сталь. В печи можно отметить активное выделение CO из слоя шлака и формирование восстановительной атмосферы.

В лабораторных экспериментах получено кинетическое уравнение для реакции $(FeO) + C$ при низкожелезистых шлаках (завершающая стадия ЖФВ) и температурах 1350–1450°C [10]:

$$w = -173d_{(FeO)} F_{\text{exp}} \left(-\frac{166350}{RT} \right),$$

где w – скорость восстановления, мольFe/мин; F – площадь поверхности раздела фаз, здесь поверхности частиц, см² (м²); R – газовая постоянная; $d_{(FeO)}$ – активность (FeO).

II. Двухстадийное вторичное восстановление за счет углерода металла:



При этом концентрация углерода в полученном металле минимальна.

Все реакции включают в себя абсорбционные стадии.

Наиболее медленные стадии: диффузия FeO к поверхности раздела и реакция газификации углерода, которая идет в кинетической области.

В реальных процессах рециклинга естественно имеют место и прямое, и косвенное (вторичное) восстановление, но ведущая роль может принадлежать только одному из них, который и определяет, в конечном итоге, производительность агрегата, пути управления процессом и технико-экономические показатели. В условиях РНП: избыток восстановителя, преимущественная концентрация в расплаве оксида железа (FeO), заметное присутствие восстановленного и науглероженного железа, развитая поверхность вспененного шлака – наиболее вероятна, на наш взгляд, одностадийная схема восстановления.

Вместе с тем, полученный металл до попадания в ванну проходит слой шлака и неизбежно участвует в реакциях по II схеме восстановления, что не сказывается на степени металлизации, но отражается на концентрации углерода в полученном продукте.

При использовании графита лимитирующей стадией, очевидно, служит диффузия (FeO), а для

кокса, из-за более низкой (в 5 раз) реакционной способности, чем у графита, – стадия газификации, которая проходит в пузырьках шлаковой пены с включенными в них частичками восстановителя.

Интересно отметить, что скорость ЖФВ существенно зависит от основности шлака.

$$\text{Увеличение основности } 0 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO}}{\text{Si}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

до 2 и более увеличивает константы скорости в 3 раза.

Для условий техпроцесса ЖФВ в РНП можно предположить, что диффузионная стадия не может служить лимитирующим процессом особенно в начале из-за высокой концентрации FeO. В начале периода ЖФВ содержание FeO в шлаке составляет >50%.

Полученные в РНП массовые скорости восстановления FeO равны 0,25–0,30 кг/с, что соответствует экспериментальным данным для капли чугуна в шлаке и ниже в 4 раза полученных для электрокапиллярного движения капли в шлаке [11,13]. В сравнении с жидкофазным восстановлением с помощью CO или непосредственно графитовым тиглем скорость больше соответственно в 6 и ~10 раз [12, 17].

В процессе экспериментальных плавов, направленных на получение железа из оксидных металлоотходов (окалина, аспирационная пыль), не ставилась задача получения марочных сплавов, соответственно не проводились операции по доводке и рафинированию расплава, но анализ полученного металла показал, что в зависимости от режима плавки содержание в нем углерода может изменяться от 0,1 до 3,6%. Что же касается содержания Si (0,2–0,8%), Mn (0,1–0,5%) и других элементов (в том числе металлов), то оно соответствовало их исходному содержанию в шихте (окалине). Структура полученного сплава соответствовала химическому составу (рис. 4).

Успешное проведение экспериментальных плавов на опытном образце РНП подтвердило возможность реализации малотоннажного одностадийного восстановления техногенных железосодержащих отходов. Следующая стадия – доводка сплава по составу и структуре является обычной задачей для практической металлургии, которая может быть решена как при дальнейшей обработке расплава, здесь же, в РНП, так и после передачи металла в традиционные плавильные агрегаты: в дуговой или индукционной печи.

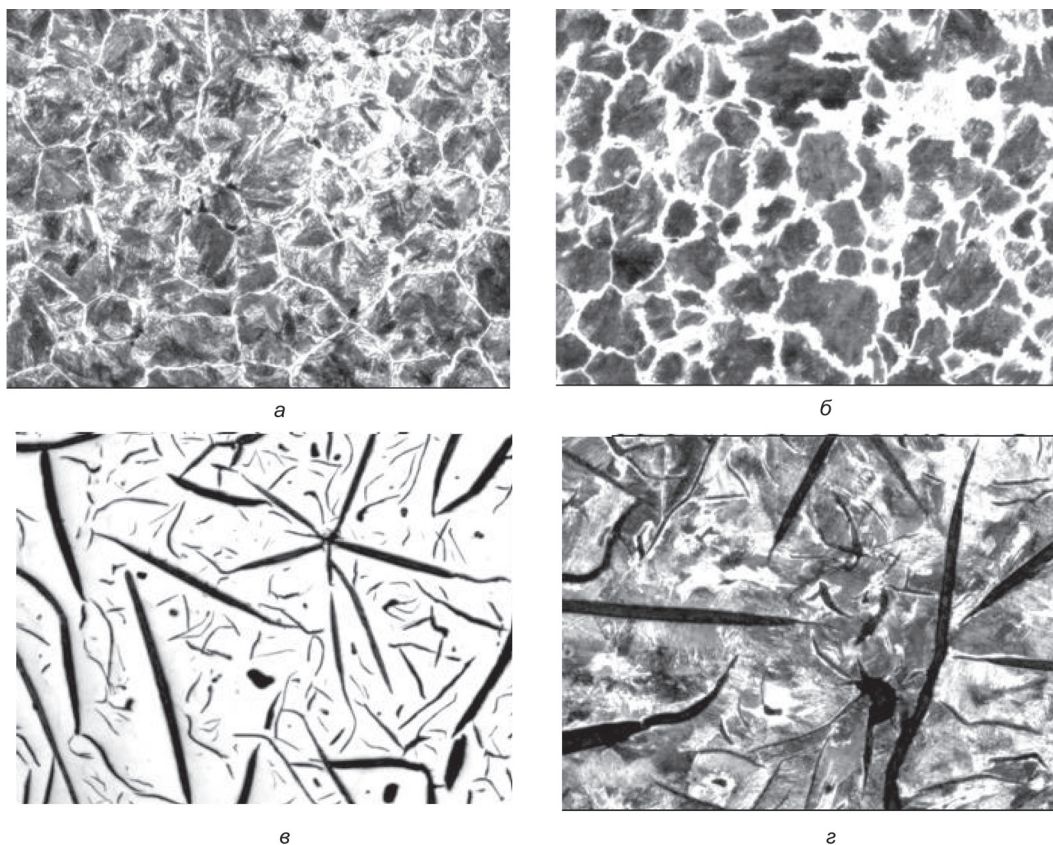


Рис. 4. Микроструктуры образцов металла, полученного из окалины при различных режимах плавки в РНП: а – образца № 7 – пластинчатый перлит + феррит (после травления. $\times 100$); б – образца № 8 – пластинчатый перлит + феррит + ледебурит (после травления. $\times 100$); в, г – образца № 9 (в – до травления. $\times 50$; г – после травления. $\times 100$) – пластинчатый перлит + пластинчатый графит + фосфидная эвтектика

В результате проведенных лабораторных и натуральных исследований были получены данные, позволяющие установить особенности и существенные отличия жидкофазного восстановления оксидов в ротационных печах как завершающей стадии комплексного процесса рециклинга от известных методов ЖФВ.

Разработанные рекомендации и методика расчета стадии ЖФВ в РНП создают предпосылки для реализации рентабельного малотоннажного производства железа непосредственно на предприятиях-источниках отходов.

Литература

1. Новая комбинация металлургических процессов для дальнейшего развития сталеплавильного производства.
2. Hughes G. D., Metius G. E., Montgue S. C. Breakthrough direct reduction technologies for the new millenium // *Iron and Steelmaker*. 2001. Vol. 28. N 8. P. 67–71.
3. DOE Report. Oct.2000./Da0002/WSA.
4. Л о б о д а М. // *Металлоснабжение и сбыт*. 2012. № 4. С. 28–31.
5. Ю с ф и н Ю. С., П а ш к о в Н. Ф. *Металлургия железа*. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.
6. К у р у н о в И. Ф., С а в ч у к Н. А. *Состояние и перспективы бездоменной металлургии железа*. М.: Черметинформация, 2002.
7. Р о в и н Л. Е., Р о в и н С. Л. Рециклинг железосодержащих отходов // *Литье и металлургия*. 2006. № 2. С. 159–164.
8. Р о в и н С. Л., Р о в и н Л. Е., З а я ц Т. М. Восстановление оксидов железа в ротационных печах // *Литье и металлургия*. 2011. № 1. С. 38–45.
9. К у к у й Д. М., Р о в и н Л. Е., М а т о ч к и н В. А., Т е р л е ц к и й С. В., П р о х о р е н к о В. Н. Получение чугуна из окалины в ротационных печах // *Литье и металлургия*. 2009. № 3. С. 200–203.
10. *Процесс Ромелт* / Под ред. В. А. Роменца // *Руда и Металлы*, 2005.
11. S u g a t a M., S u g i y a m a T., K o n d o S. Reduction of iron oxide contained in molten slags with solid carbon // *Trans. of ISIJ*. 1974. Vol. 14. P. 88–95.
12. У с а ч е в А. Б. Физико-химические закономерности восстановления железа в агрегате Ромелт // *Изв.вузов. Черная металлургия*. 1998. № 8. С. 3–6.
13. Г у г л я В. Г., П о д о л и н С. А. Механизм роста капель в процессе восстановления оксидов железа в шлаковом расплаве твердым углеродом // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2005. № 10. С.10–19.
14. Б а л а с а н о в А. В., К о л е с н и к о в Ю. С., Л е х е р з а к В. Е., У с а ч е в А. Б. О механизме жидкофазного восстановления железа твердым углеродом // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2005. № 7. С.10–13.
15. Г у г л я В. Г., П о д о л и н С. А., У с а ч е в А. Б. Механизм восстановления оксидов твердым углеродом в шлаковом расплаве // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2005. № 3. С. 3–7.
16. Ш а ш к о в А. Г., А б р а м е н к о Т. Н. *Свойства переноса газов и жидкостей*. Мн.: Наука и техника. 1973.
17. Х а б а ш и Ф. *Основы прикладной металлургии*. Т. 1. Теоретические основы. М.: Металлургия, 1974.