

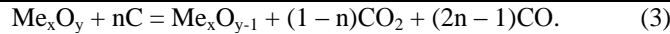
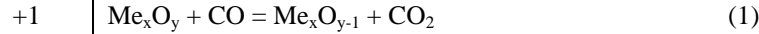
Практичне заняття № 5 (модуль 3)

Дисципліна: "Фізико-хімічне та науково - дослідницьке супроводження технології відновлювальних процесів"

**(розділ "Експериментальне дослідження процесу відновлення залізородних матеріалів")
для студентів напрямку 136 – Металургія**

РОЗРАХУНОК ШВИДКОСТІ ВІДНОВЛЕННЯ ОБКОТИША, ЩО МАЄ ВУГЛЕЦЬ

Методика розрахунку спирається на дволанкову схему механізму вуглецьтермічного відновлення оксидів заліза:



Співвідношення CO_2 і CO в газоподібних продуктах процесу може бути різним, що призводить до змінення n у межах від $\frac{1}{2}$ до 1. Для описання швидкості кожної з ланок вуглецьтермічного оксиду справедливі рівняння, аналогічні наведеним раніше (з заміною H_2 на CO):

$$U_1 = K_1 S_1 P (C_{\text{CO}} - C_{\text{CO}}^{\text{1р}}) \text{ мольСО/с}, \quad (4)$$

$$U_2 = K_2 S_2 P \left(C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2}^{\text{2р}} \right) \frac{\text{МОЛЬСО}_2}{\text{с}}, \quad (5)$$

где K_1 і K_2 – константи швидкості хімічних реакцій (1) і (2) см/с;

S_1 і S_2 – площі реакційних поверхонь оксиду и вуглецю відповідно, см²;

P – тиск газової фази CO-CO_2 у відносних одиницях (або атмосферах);

C_{CO} і C_{CO_2} - концентрації моно- і діоксиду вуглецю всередині обкотиша, моль/см³;

$C_{\text{CO}}^{\text{1р}}$ и $C_{\text{CO}_2}^{\text{2р}}$ - рівноважні концентрації цих газів у реакціях (1) і (2), моль/см³.

Дифузійний опір у суміші тонкодисперсних твердих реагентів (шихтових матеріалів) зневажливо малі. Зв'язуємо швидкості обох ланок процесу через кількість CO , що пішло на відновлення оксиду і утворення в разі газифікації $C_{\text{тв}}$. Для цього представимо рівняння (4) и (1) в формі

$$v_1 = K_1 S_1 P \frac{(\% \text{CO}) - (\% \text{CO})_{\text{1р}}}{100RT}, \quad (6)$$

$$v_2 = K_2 S_2 P \frac{(\% \text{CO}_2) - (\% \text{CO}_2)_{\text{2р}}}{100 \cdot RT}. \quad (7)$$

Оскільки $(\% \text{CO}_2) = 100 - (\% \text{CO})$ і $(\% \text{CO}_2)_{\text{2р}} = 100 - (\% \text{CO})_{\text{2р}}$, можна записати $(\% \text{CO}_2) - (\% \text{CO}_2)_{\text{2р}} = (\% \text{CO})_{\text{2р}} - (\% \text{CO})$ и уравнение (7) трансформується у

$$v_2 = K_2 S_2 P \frac{(\% \text{CO})_{\text{2р}} - (\% \text{CO})}{100RT}. \quad (8)$$

При стаціонарному розвитку процесу швидкості його ланок рівні друг другу і дорівнюють швидкості відновлення, що спостерігається (V), т.е. $v_1 = n v_2 = V$. Концентрація монооксида вуглецю в об'ємі обкотиша невідома і може бути різною. Використовував рівність $v_1 = n v_2$, виразимо її за допомогою рівнянь (6) і (7):

$$(\% \text{CO}) = \frac{K_1 S_1 (\% \text{CO})_{\text{1р}} + n K_2 S_2 (\% \text{CO})_{\text{2р}}}{K_1 S_1 + n K_2 S_2}. \quad (9)$$

Тоді, виходячи з рівняння $V = v_1$, отримаємо вираз швидкості вуглецевотермічного відновлення оксиду, що спостерігається:

$$V = \frac{P}{100RT} \cdot \frac{(\% \text{CO})_{\text{2р}_0} - (\% \text{CO})_{\text{1р}}}{1/K_1 S_1 + 1/n K_2 S_2} \cdot \frac{1,01325 \cdot 10^5 \text{ мольСО}}{10^6 \text{ с}}. \quad (10)$$

Тут, як і раніш, тиск представлено в Паскалях, а метри переведено в сантиметри. Припустимо, що всі частки оксиду і твердого вуглецю мають сферичну форму і, відповідно, радіус r_1 та r_2 . Якщо масу оксиду у обкотиші позначити через $G_{\text{окс}}$, а щільність його через $\rho_{\text{окс}}$, то загальне число рудних часток визначиться співвідношенням:

$$n = \frac{3G_{\text{окс}}}{4\pi r_1^3 \cdot \rho_{\text{окс}}} \quad (11)$$

По мірі розвитку відновлення площа реакційної поверхні кожної частки зменшується. При монофронтальному ходу процесу її можна зв'язати зі ступінню відновлення звісним виразом:

$$S_1^1 = 4\pi r_1^2 (1 - \omega)^{2/3} \quad (12)$$

Загальна площа реакційної поверхні оксиду визначиться

$$S_1 = S_1^1 \cdot n = \frac{3G_{\text{ієñ}}}{r_1 \rho_{\text{ієñ}}} (1 - \omega)^{2/3} \quad (13)$$

Характер зміни S_2 по ходу процесу описується східним чином на підставі уявлень о ступіні витрачання вуглецю: $\omega_c = \Delta g_c / G_c$,

де Δg_c – маса газифікованого вуглецю, а G_c – вихідна маса його у обкотиші. Тоді в умовах, аналогічних прийнятим для оксиду, отримаємо:

$$S_2 = \frac{3G_{\tilde{N}}}{r_2 \rho_{\tilde{N}}} (1 - \omega_{\tilde{N}})^{2/3} \quad (14)$$

де ρ_c – щільність вуглецевого відновника.

Якщо $C_{\text{тв}}$ не витрачається на отримання карбідів, то співвідношення ω_c и ω залежить тільки від атомних співвідношень вуглецю і кисню у газоподібних продуктах відновлення (z') і у вихідній шихті (z''). Такий зв'язок описується наступним чином:

$$\frac{\omega_0}{\omega} = \frac{\Delta g_c / 12 \cdot G_0 / 16}{\Delta g_0 / 16 \cdot G_c / 12} = \frac{z'}{z''} = z \quad (15)$$

де: Δg_0 – маса кисню, віднятого у оксиду;

G_0 – вихідний вміст кисню в оксидній фазі. Звідси витикає, що $\omega_c = \omega \cdot z$ і рівняння (14) трансформується у

$$S_2 = \frac{3G_{\tilde{N}}}{r_2 \rho_{\tilde{N}}} (1 - \omega \cdot z)^{2/3} \quad (16)$$

Величина z'' визначається по складу шихтової суміші. Для розрахунку z' слід використати співвідношення

$$z' = \frac{(\% \text{CO}) + (\% \text{CO}_2)}{(\% \text{CO}) + 2(\% \text{CO}_2)} \quad (17)$$

що опирається на відомості о складі газоподібних продуктів відновлення. Прийнятий шлях розрахунку припускає, що він не змінюється по ходу процесу. У випадку відновлення оксидів високої хімічної міцності, коли виділяється практично чистий моно оксид вуглецю, $z' = 1$.

Отримані вище співвідношення дозволяють представити рівняння швидкості відновлення (10) у формі

$$V = \frac{3P}{10^3 RT} \cdot \frac{(\% \text{CO})_{2P} - (\% \text{CO})_{1P}}{\frac{r_1 \rho_{\text{ієñ}}}{\hat{E}_1 G_{\text{ієñ}}} (1 - \omega)^{2/3} + \frac{r_2 \rho_c}{n K_2 G_c} (1 - \omega \cdot z)^{2/3}} \cdot 1,01325 \frac{\tilde{\nu} \tilde{e} \tilde{u} \tilde{N} \hat{I}}{c} \quad (18)$$

Оскільки кожен моль CO віднімає у оксиду 1 грам-атом кисню, розмірність V в моль CO/с, як вже відзначалось, еквівалентна розмірності г-ат O/с. Щоб перевести її в змінення ступеню відновлення (у частках одиниці) за 1 секунду, слід розділити вираз (18) на число грам-атомів кисню в обкотишу: $G_{\text{окс}} Y / M_{\text{окс}}$, де $M_{\text{окс}}$ – молекулярна маса оксиду; Y – число атомів кисню в стехіометричній формулі оксиду. В результаті отримаємо:

$$V = \frac{3P}{10^3 RT \cdot G_{\text{ієñ}} Y} \cdot \frac{(\% \text{CO})_{2P} - (\% \text{CO})_{1P}}{\frac{r_1 \rho_{\text{ієñ}}}{\hat{E}_1 G_{\text{ієñ}}} (1 - \omega)^{2/3} + \frac{r_2 \rho_c}{n K_2 G_c} (1 - \omega \cdot z)^{2/3}} \cdot 1,01325 \frac{\omega}{c} \quad (19)$$

С метою визначення часу (τ), необхідно для досягнення необхідного ступеню відновлення оксиду, слідує проінтегрувати вираз

$d\tau = V^{-1} \cdot d\omega$ у межах від 0 до τ і от 0 до ω . Використав табличний інтеграл $\int \frac{dx}{a - bx^2} = \frac{1}{\sqrt{a}} \arctan \frac{x \sqrt{a}}{a - bx^2} + C$ та табличний інтеграл (20),

$$\int (ax + b)^n dx = \frac{1}{a(n+1)} (ax + b)^{n+1} \quad (20)$$

Получимо
(21)

рівняння

$$\tau = \frac{10^3 RT \cdot G_{i\hat{E}\hat{N}} / Y}{P \cdot M_{i\hat{E}\hat{N}} [(\% \tilde{N}\hat{I})_{2D} - (\% \tilde{N}\hat{I})_{1D}] \cdot 1,0132} \cdot \left\{ \frac{r_1 \rho_{i\hat{E}\hat{N}}}{\hat{E}_1 G_{i\hat{E}\hat{N}}} [1 - (1 - \omega)^{1/3}] + \frac{r_2 \rho_2}{n K_2 G_c} [1 - (1 - \omega \cdot z)^{1/3}] \right\} \cdot \omega, c$$

Вуглетермічне відновлення оксидів може супроводжуватися утворенням карбідних фаз. При цьому, природно, витрата вуглецю збільшується, що враховується появою додаткового множника у співвідношенні ω і ω .

Зразковий розрахунок

1. Розглянемо варіант відновлення обкотиша, при якому швидкість процесу визначається в основному розвитком ланки (2). У цьому випадку рівняння (21) декілька спрощується:

$$\tau = \frac{10^3 RT \cdot G_{i\hat{E}\hat{N}} \cdot Y \cdot r_2 \rho_c}{P \cdot M_{i\hat{E}\hat{N}} [(\% \tilde{N}\hat{I})_{2D} - (\% \tilde{N}\hat{I})_{1D}] \cdot 1,01325} \cdot \frac{[1 - (1 - \omega \cdot z)^{1/3}]}{n K_2 G_c \cdot z} \cdot \omega, c$$

Допустимо, оксид представлено магнетитом і $G_{\text{окс}} = 2,5$ г, а $G_c = 0,5$ г і щільність вуглецевого відновника $\rho_c = 2,1$ г/см³, радіус часток $r_2 = 0,02$ см. Процес протікає при 1000°C і $P=1$. Визначимо кінетичні характеристики відновлення на етапі $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$. Константа рівноваги реакція $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ може бути знайдена за допомогою рівняння

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

При 1000°C (1273K) $K_p = 4,48$, а рівноважна концентрація монооксиду вуглецю

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

Для реакції (2) $\ln K_p = -\frac{20703,6}{T} + 21,345$; $K_p = 160,99$.

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

Прийmemo, що енергія активації процесу газифікації низько реакційного $C_{\text{тв}}$ $E = 210\,000$ Дж/моль. Тоді згідно рівнянню

$$\lg K_0 = 2 + 2,62 \cdot 10^{-5} E$$

$K_0 = 31768720$ і константа швидкості

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

Склад газоподібних продуктів відновлення має бути близьким до рівноваги відносно швидкої ланки (1). Приймемо, що $(\% \text{CO}) = 25\%$ і $(\% \text{CO}_2) = 75\%$. У цьому випадку

$$z' = \frac{(\% \text{CO}) + (\% \text{CO}_2)}{(\% \text{CO}) + 2(\% \text{CO}_2)} = 0,57.$$

Вміст кисню у оксиді

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

Отже

$$z'' = \frac{G_c/12}{G_0/16} = \frac{0,5/12}{0,69/16} = 0,966,$$

а

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

Величина n визначається за складом газоподібних продуктів відновлення на підставі (3):
і звідки $n = 100/125 = 0,8$.

Розрахуємо тривалість відновлення Fe_3O_4 на 20% (т.е. $\omega = 0,2$):

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

или $\tau \approx 2$ хв.

Визначив τ при різних значеннях ω , можна побудувати кінетичну криву відновлення обкотиша в заданих умовах.

ВАРІАНТИ ЗАВДАНЬ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

Варі-ант	T°C	Маса оксиду, г	Маса вуглецю в окатишу, г	Радіус часток, см	P атм	Ступінь відновлення
1	600	1	0,2	0,05	1	10
2	700	1	0,3	0,06	1	20
3	800	1	0,4	0,07	1	30
4	900	1	0,5	0,08	1	40
5	1000	1	0,6	0,09	1	50
6	1100	1	0,7	0,1	1	60
7	600	2	0,7	0,11	1	10
8	700	2	0,6	0,12	1	20
9	800	2	0,5	0,13	1	30
10	900	2	0,4	0,14	1	40
11	1000	2	0,3	0,15	2	50
12	1100	2	0,2	0,16	2	60
13	600	3	0,3	0,17	2	10
14	700	3	0,4	0,18	2	20
15	800	3	0,5	0,19	2	30
16	900	3	0,6	0,2	2	40
17	1000	3	0,7	0,19	2	50
18	1100	3	0,2	0,18	2	60
19	600	1,5	0,3	0,17	2	10
20	700	1,5	0,4	0,16	2	20
21	800	1,5	0,5	0,15	3	30
22	900	1,5	0,6	0,14	3	40
23	1000	1,5	0,7	0,13	3	50
24	1100	1,5	0,2	0,12	3	60
25	600	2,5	0,5	0,11	3	10
26	700	2,5	0,6	0,1	3	20
27	800	2,5	0,7	0,09	3	30
28	900	2,5	0,2	0,08	3	40
29	1000	2,5	0,3	0,07	3	50
30	1100	2,5	0,4	0,06	3	60