

O.Г. Величко, О.С. Грек, О.М. Гришин, К.О. Величко

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ТВЕРДОФАЗНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ОКАТИШІВ (БРИКЕТІВ) В УМОВАХ ІНДУКЦІЙНОГО НАГРІВУ

**Інститут промислових та бізнес технологій Українського державного університету науки і технологій,
м. Дніпро, Україна**

Запропоновано новий метод організації твердофазного відновлення окатишів (брикетів) за допомогою індукційного нагріву, і досліджено фізико-хімічні аспекти процесів нагрівання та відновлення. Виконано термодинамічний аналіз реакцій у процесі твердофазного відновлення, визначено рівноважний склад газової фази у системі Fe—O—C та Mn—O—C, а також розраховано термодинамічно допустиму температуру початку відновлення оксидів заліза при різних значеннях $\alpha = P_{CO} + P_{CO_2}$. Проаналізовано результати розрахунку швидкості нагріву вугілля та рудного концентрату металевою складовою шихти окатиші (брикету) як за умов протікання хімічних реакцій, так і за їх відсутності. Експериментально показано принципову можливість нагрівання та відновлення оксидів заліза всередині об'єму окатиші, а також проведення як твердофазного відновлення, так і плавлення відновленого заліза з одержанням рідкої сталі в умовах плавлення в індукційній печі.

Ключові слова: твердофазне відновлення, оксиди заліза, оксиди марганцю, індукційна піч, динаміка нагрівання, математичне моделювання, фізико-хімічна модель.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-154-3-37-45

Вступ

Найважливішим напрямом розвитку металургійного виробництва є підвищення ефективності використання мінеральних та енергетичних ресурсів. У процесі твердофазного відновлення рудних матеріалів забезпечується високий ступінь вилучення металу при значному зниженні емісії парникових газів та енергетичних витрат [1–4].

Твердофазне відновлення оксидів залізорудної шихти у формі кусків руди, окатишів і брикетів, як правило, реалізується газами-відновниками або вугіллям [5]. Швидкість відновлення та завершеність процесу залежать від температури, складу газової фази, розмірів відновлюваної рудної шихти (кусків руди, розмірів окатишів, брикетів) [6].

Загалом, як для рудних, так і для рудо-вугільних сумішів в окатищах та брикетах, зовнішнє подавання тепла до місця відбування реакції в основному обмежує процес відновлення, однак, організація подачі тепла одночасно в усьому об'ємі рудо-вугільної суміші матиме очевидні переваги.

У даній роботі ми пропонуємо для розв'язання цієї задачі використання індукційного нагріву. Застосування індукційного нагріву дає змогу також значно розширити технологічні можливості з перероблення рудних концентратів і залучення до процесу матеріалів техногенного походження. Останнє забезпечує одночасно розв'язання екологічних проблем.

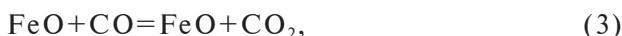
Метою дослідження є розрахункове та експериментальне встановлення можливості проведення твердофазного відновлення оксидів заліза вуглецем в умовах індукційного нагрівання.

Методика розрахунків і експерименту, результати та обговорення

Термодинамічні розрахунки

Твердофазне відновлення оксидів заліза, реалізується вугіллям за двохстадійною схемою: непрямим відновленням оксиду та газифікацією вуглецю:





У випадку зовнішнього постачання тепла та відновлювача процес відновлення залізорудної шихти визначають потоки останніх від периферії до центру. Для рудно-вугільних окатишів (брикетів), коли дрібнодисперсна рудна шихта в стехіометричній пропорції змішана з дрібнодисперсним вугіллям, навпаки, вугільні частинки всередині окатиша (брикету) створюють відновний газ та забезпечують відновлення в усьому об'ємі окатиша (брикету). Тепловий потік забезпечується ззовні нагріванням від периферії до центру, і визначальними параметрами відновлення в цей момент є температура і розміри рудно-вугільного окатиша (брикету).

Розрахунок впливу температури на швидкісні режими процесу відновлення газами відповідно до методики [7] ілюструється на рис. 1.

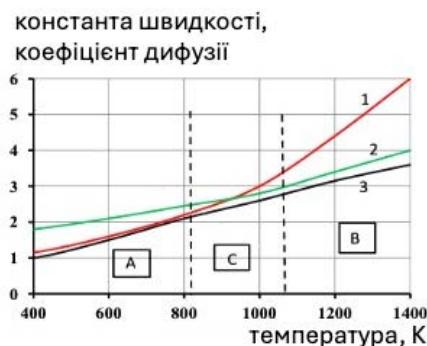


Рис. 1. Швидкісні режими процесу:

1 — константа швидкості хімічної реакції;

2 — ефективний коефіцієнт дифузії; 3 — спостережена швидкість реакції відновлення; А — ділянка хімічного контролю; В — ділянка дифузійного контролю; С — перехідна ділянка

Фізико-хімічна модель твердофазного відновлення оксидів являє собою послідовне або паралельне з'єднання двох ланок: адсорбційно-хімічного та дифузійного [8]. Залежно від умов можна виділити три режими: кінетичний, дифузійний і змішаний. У реальних умовах твердофазне відновлення протікає у змішаному режимі, коли швидкість хімічної реакції порівняна зі швидкістю дифузії. Рух фронту реакції від периферії до центру окатиша (брикету, частинки оксиду) обумовлений утворенням іонів Fe^{+2} в результаті реакції відновлення магнетиту та виведенням (дифузією) іонів з реакційної зони углибину. Пере-

вищення швидкості відновлення над швидкістю дифузії призводить до надмірного насичення реакційної зони іонами заліза, що супроводжується утворенням локального шару виступу FeO .

Для системи $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}$ на рис. 2 наведені значення рівноважного складу газової фази твердофазного відновлення оксидів заліза розраховані за методикою викладеною в роботі [9].

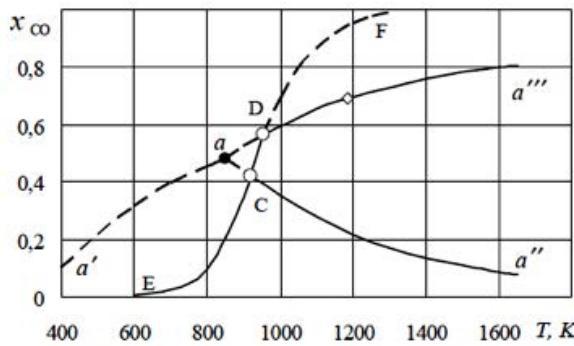
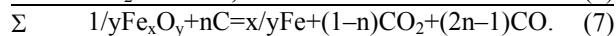


Рис. 2. Рівноважний склад газової фази системи $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}$ [9]

Наведений рисунок дозволяє визначити температуру початку відновлення оксиду (T_n). В умовах діючого відновлювального агрегату, температура початку твердофазного відновлення оксидів заліза залежить від величини $\alpha = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$. Розрахувати її значення можна, використовуючи сукупність реакцій (5)–(7), які описують карботермічне відновлення заліза:



Запишемо наступні вирази для констант рівноваги, де нижні індекси вказують на відповідну нумерацію рівняння реакції:

$$K_1 = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} \text{ та } K_2 = P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} \text{ або}$$

$$K_2 = P_{\text{CO}}/K_{7,5},$$

а також

$$P_{\text{CO}_2} = P_s - P_{\text{CO}}.$$

Тоді отримаємо:

$$K_1 = (P_s - P_{\text{CO}})/P_{\text{CO}},$$

$$P_{\text{CO}} = P_s/(1+K_1),$$

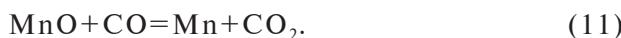
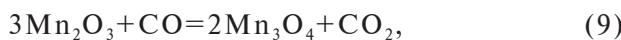
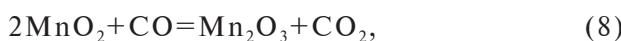
$$P_s = K_1 \cdot K_2 \cdot (1+K_1).$$

У таблиці наведені результати розрахунку термодинамічно дозволеної температури початку відновлення оксиду заліза при різних значеннях $\alpha = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$.

Температура початку вуглетермічного відновлення оксидів заліза

Хімічне перетворення	Температура початку відновлення при різних значеннях α , К				Рівняння залежності від тиску
	$\alpha=0,15$	$\alpha=0,55$	$\alpha=0,75$	$\alpha=1,0$	
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$	873,6	934,7	950,5	965,6	$T_{\text{n}} = 48,38 \ln P + 964,46$
$\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$	1002,1	1070,5	1088,2	1105,2	$T_{\text{n}} = 54,194 \ln P + 1103,9$
$\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$	885,5	943,0	959,4	974,0	$T_{\text{n}} = 46,429 \ln P + 972,55$

Наведений алгоритм розрахунку може бути застосовано і для інших систем. Твердофазне вуглетермічне відновлення в умовах індукційного нагріву може бути реалізовано також і для марганцевого концентрату. Такий процес описується реакцією газифікації вуглецю а також наступними реакціями:



В умовах твердофазного відновлення одержати металевий Mn термодинамічно неможливо. Останній етап реалізується при температурі появи рідких фаз.

Константу рівноваги для перших трьох етапів можна записати так: $K = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$, звідси $P_{\text{CO}} = P_{\text{CO}_2}/K$. Вираз для константи рівноваги кожного етапу розраховується для конкретної температури за довідниковими даними [10].

Таким чином, для системи що досліджується, може бути побудована температурна залежність рівноважного складу для системи Mn–O–C, що дозволяє визначати температурний режим процесу відновлення.

Оксид Mn_3O_4 за літературними данимиолодіє магнітними властивостями. Таким чином маємо можливість провести твердофазне відновлення до Mn_3O_4 за розрахункової температури та додавши у шихту стехіометричну кількість вуглецю. Отриманий матеріал магнітно сепарується для виокремлення Mn_3O_4 . Цей матеріал використовується у процесі електро-алюмотермії для отримання практично чистого металевого марганцю.

Слід відзначити, що сьогодні не існує єдиного уявлення про модель механізму твердофазного відновлення оксидів. Наявні моделі практично не враховують зміни, які відбуваються у твердій фазі на кристалографічному рівні. Варто відзначити, що під час процесу відновлення змінюються як внутрішні, так і зовнішні па-

раметри, що, безумовно, впливає на відновлення. Очевидно, слід говорити про комбіновану модель механізму відновлення, яка на різних етапах процесу зводиться до певної часткової моделі.

Аналіз кінетики і механізму твердофазного відновлення

Цікавим є аналіз закономірностей кінетики та механізму твердофазного відновлення оксидів заліза. На рис. 3 наведені отримані нами кінетичні залежності твердофазного відновлення оксидів заліза. Експериментальні дані свідчать, що відновлення Fe_2O_3 графітом протікає східчасто, склад газів що відходять дуже близький до рівноваги реакції газового відновлення гематиту.

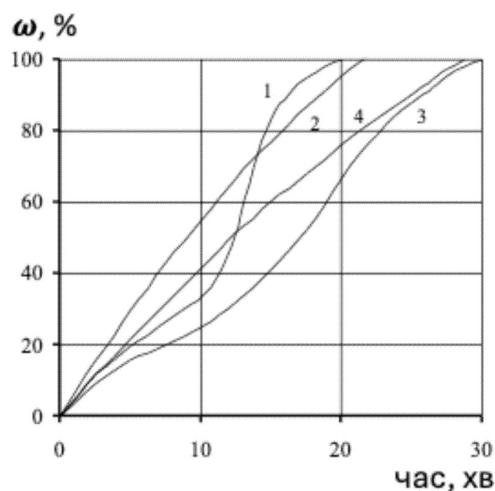


Рис. 3. Кінетика вуглетермічного відновлення оксидів заліза при температурі 1100°C: 1, 2 – Fe_2O_3 ; 3, 4 – Fe_3O_4 ; 1, 3 – графіт; 2, 4 – деревнє вугілля

Ці дані свідчать про те, що відновлення Fe_2O_3 графітом відбувається стадійно: склад вихідних газів дуже близький до рівноваги реакції відновлення гематиту аж до $\approx 80\%$. На етапі $\text{FeO}_{\text{minO}} \rightarrow \text{Fe}$ спостерігається сильно виражений автокаталіз. Характерною особливістю експериментів з графітом є самопосилення розвитку обох ланок процесу (5) і (6). Однак при використанні деревного вугілля замість графіту ознаки автокаталізу, які відсутні в розвитку ланки (5), чітко проявилися в реакції газифікації твердого вугілля. Інтенсифі-

кація ланки газифікації твердого вугілля пов'язана з появою металевого заліза.

Оскільки реакція відновлення оксидів заліза вуглецем є ендотермічною, за умови недостатньої кількості теплоти в зоні реакції, зовнішнє подавання тепла буде обмежувати процес відновлення. Напроти, наявність достатньої кількості тепла у всьому внутрішньому об'ємі окатиші (брикету) дозволяє сформувати локальні зони відновлення одночасно у всій залізорудній складовій шихти.

Використання індукційного нагрівання

Використання індукційного нагрівання, на нашу думку, дозволить створити необхідні умови нагріву та відновлення рудо-вугільної суміші в окатиші чи брикеті. Металургійний агрегат для твердофазного відновлення та плавлення – це індукційна піч.

Беручи до уваги, що оксиди заліза (за винятком Fe_3O_4) не мають феромагнітних властивостей, нами запропоновано нагрівати рудо-вугільну суміш, включивши до складу шихти дрібнодисперсні залізні складові, а процес нагрівання відновлення та подальшого плавлення виконувати в індукційній печі.

Змінне магнітне поле в індукційній печі індукує на поверхні частинок заліза струми Фуко, які нагрівають ці частинки, а вони, своєю чергою, забезпечують нагрів всієї дрібнодисперсної рудо-вугільної шихти, що оточує частинки заліза. Таким чином, шихта окатиші (брикету) має включати в себе суміш дрібнодисперсних частинок рудного концентрату, вугілля та залізних частинок (наприклад, Sponge) (рис. 4).

Як показали розрахунки при розмірах частинок Sponge, вугілля та рудного концентрату 0,5 мм, 0,25 мм і 0,5 мм, відповідно, і частці Sponge у суміші, наприклад, 40%, на одну частку

Sponge в елементі об'єму окатиші (брикету) припадає 2 частинки рудного концентрату і 9 частинок вугілля.

Схема твердофазного відновлення в запропонованій суміші наведена на рис. 5. Частинки заліза в окатиші (брикеті) є нагрівальними елементами, які під час нагрівання віддають тепло навколошнім частинкам вугілля та рудного концентрату. Нагрівання частинок вугілля призводить до їх газифікації, а монооксид вуглецю, який виділяється при цьому, відновлює нагріті частинки рудного концентрату. Враховуючи п-кількість частинок заліза, останні організовують нагрівання в об'ємі окатиші (брикету).

Залізна частинка нагрівається безпосередньо впливом магнітного поля, яке генерується індукційною піччю. Швидкість нагріву частинки залежить від потужності електромагнітного поля, яке встановлюється регулятором індукційної печі.

Тепловий потік від частинки залежить від характеристик матеріалу, площі поверхні випромінювання та різниці між температурою поверхні тіла, яке випромінює, і температурою поверхні тіла, на яке відбувається випромінювання. У загальному вигляді маємо:

$$Q_{\text{вип}} = \sigma \cdot \varepsilon \cdot S \cdot (T_1^4 - T_2^4), \quad (12)$$

де $Q_{\text{вип}}$ – тепловий потік випромінювання від частинки, Дж; σ – стала Стефана-Больцмана, $\text{Вт}/\text{м}^2\text{K}^4$; ε – коефіцієнт випромінювання матеріалу; S – площа поверхні, яка випромінює, м^2 ; T_1 – температура поверхні, яка випромінює, К; T_2 – температура поверхні, яка приймає випромінювання, К.

Ми припускаємо, що тепловий потік, який випромінюють частинки залізорудного матеріалу, повністю поглинається частинками навколош-

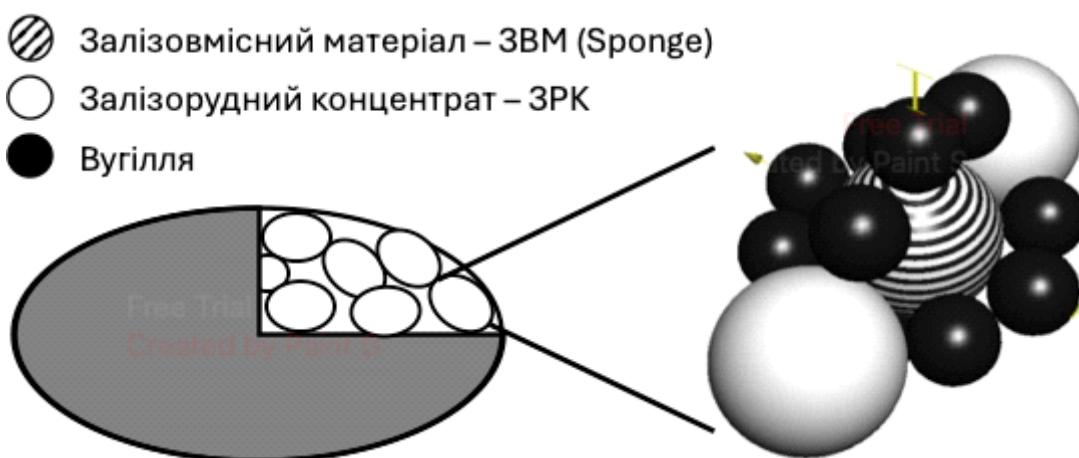


Рис. 4. Схема розташування частинок в залізо-рудо-вугільному окатиші (брикеті)

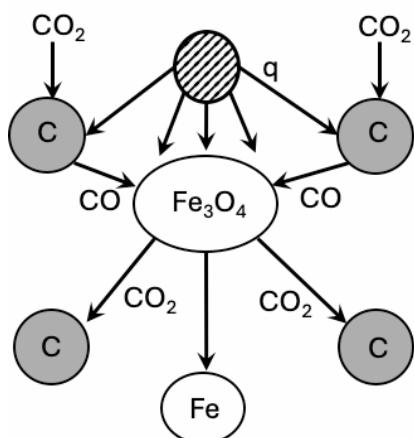


Рис. 5. Схема твердофазного відновлення в запропонованій суміші

нього матеріалу. Можемо розглядати таку систему тіл, як випромінювання сірого тіла на абсолютно чорне тіло з часткою теплового потоку, випромінюваного залізною частинкою, для кожного матеріалу, пропорційної частці площини цього матеріалу в загальній площині оточуючих частинок [11]:

$$Q_n = \frac{S_n}{S_C + S_K} \cdot Q_{\text{изл}}, \quad (13)$$

де Q_n – тепловий потік до відповідного матеріалу, Дж; S_n – площа поверхні всіх частинок відповідного матеріалу в елементі об'єму, m^2 ; $S_C + S_K$ – сумарна площа поверхні всіх частинок вугілля та рудного концентрату навколо частинки залізорудного матеріалу в елементі об'єму, m^2 .

Розрахунки були виконані методом скінченних різниць із диференціюванням по часу. Зміна температури відповідного матеріалу внаслідок отриманого теплового потоку від залізовмісного матеріалу (ЗВМ) знаходиться за рівнянням [12]:

$$Q_n = c_n \cdot m \frac{dT_n}{d\tau}, \quad (14)$$

$$\frac{dT_n}{d\tau} = \frac{Q_n}{c_n \cdot m_n}, \quad (15)$$

де $\frac{dT_n}{d\tau}$ – зміна температури матеріалу у часі, $\text{K}/\text{с}$;

c_n – питома теплоємність відповідного матеріалу, $\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$; m_n – маса відповідного матеріалу, кг.

При розрахунку теплообміну, масу та властивості матеріалів приймалися сталими протягом

усього процесу нагрівання. Розрахунок нагрівання виконували для швидкості нагріву залізної складової 1 град/с.

Методика експериментальних досліджень

Запропонований метод твердофазного відновлення з використанням індукційного нагрівання та виконані розрахунки були перевірені в лабораторній індукційній печі потужністю 5 кВт. Початкову шихту, яка складалася з рудно-вугільної частини (магнетитовий концентрат $\text{Fe}_{\text{зар}} 66,87\%$; $\text{SiO}_2 3,56\%$; $\text{S} 0,07\%$; $\text{P} 0,02\%$ та графіт $\text{C} 98\%$) та порошку металізованого заліза ($\text{Fe} 98\%$) з додаванням приблизно 7% рідкого скла як зв'язуючої речовини. Наведену суміш піддавали пресуванню із зусиллям 150 $\text{kг}/\text{мм}^2$ у брикети з діаметром 35 мм та висотою від 5 до 7 мм. Брикети були сформовані із вмістом металізованої складової 10, 20, 30, 40 та 50%.

Брикети розміщувалися в алюмінієвому тиглі (по 5 штук) та поміщалися в індукційну піч. Контроль за температурою здійснювався за допомогою термопар, розміщеної у тиглі. Швидкість нагрівання до температури початку вуглецевого відновлення, приблизно 1000°C , становила 20–25 град/хв. При досягненні даної температури, коли починається інтенсивний процес відновлення, потужність печі зменшувалась до 30–40% від початкової для здійснення процесу в ізотермічному режимі при температурі 1000 – 1100°C .

Продукт відновлення охолоджували піддавали хімічному аналізу. окремі експерименти проводили із плавленням одержаного металізованого продукту з подальшою відливкою у виливок.

Результати експериментів та їх обговорення

Для брикетів із вмістом металізованої складової до 30% нагрівання проходило дуже повільно і температура загалом не перевищувала 600 – 650°C . Регулювання потужності печі у всьому діапазоні не давало змоги пришвидшити нагрів або підвищити кінцеву температуру до 1000°C . Брикети із вмістом 30% та більше нагрівались зі швидкістю 20–25 град/хв температура 1000°C досягалась в усіх експериментах.

При досягненні температури відновлення починалось інтенсивне виділення газів, що свідчило про розвиток процесу відновлення. В ході розвитку процесу та появи металізованого свіже відновленого заліза температура та інтенсивність процесу зростала. В ці моменти потужність печі зменшувалась.

Уесь процес відновлення супроводжувався інтенсивним виділенням газу що свідчило про високу швидкість реакцій відновлення. Нагрів та повна металізація відбувалася за близько 1 годину.

ну. Подальше підвищення температури забезпечувало розплавлення металізованої залізної губки та одержання металевого зливка. Отриманий метал містив 0,85–1,2% вуглецю.

Експерименти показали принципову можливість нагріву та відновлення оксидів заліза в об'ємі окатиша (брикету) з використанням можливостей індукційного нагріву. По суті, окатиш (брикет) являє собою нагрівальний елемент, всередині якого реалізовувалися відновні процеси. При цьому використання залізо-рудо-вугільної шихти у складі окатишів (брикетів) дозволило в індукційній печі (в одному сталеплавильному агрегаті) виконувати як твердофазне відновлення, так і плавлення відновленого заліза з одержанням рідкої сталі.

Результати моделювання

На рис. 6 наведені результати розрахунку динаміки нагрівання залізорудного концентрату в окатищі (брикеті) в залежності від частки залізовмісного матеріалу, або фактично від кількості частинок залізорудного концентрату, що припадають на 1 частинку залізовмісного матеріалу що нагріває.

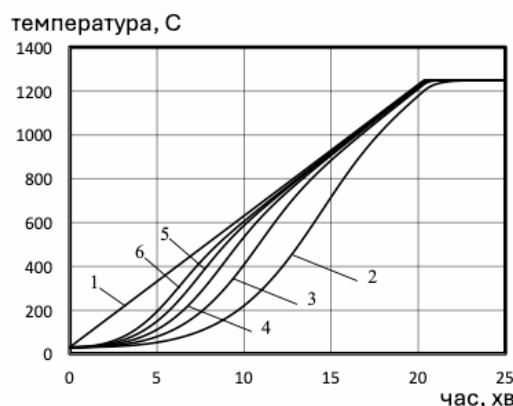


Рис. 6. Динаміка нагрівання матеріалів в елементі об'єму залізорудного концентрату в залежності від часу нагрівання та вмісту залізовмісного матеріалу (ЗВМ): 1 – температура ЗВМ; 2–6 – температура матеріалів (ЗРК та вугілля) при вмісті ЗВМ, рівному 10, 20, 30...50%, відповідно

Коли на одну частинку залізовмісного матеріалу, що нагріває, припадає 1 частинка залізорудного концентрату (частка залізовмісного матеріалу в шихті окатиша (брикету) 50%), нагрівання останнього відбувається швидко, а градієнт температур між тими що нагрівають та тими що нагріваються частинками невеликий (на 10 хвилині нагріву градієнт становить близько 20°C). При зменшенні частки залізовмісного матеріалу в шихті окатиша (брикету) кількість частинок залізорудного концентрату, яка припадає на одну

частинку залізовмісного матеріалу, збільшується, що сповільнює нагрівання частинок концентрату і збільшує градієнти температур між тими що нагрівають та тими що нагріваються частинками (на 10 хвилині нагріву градієнти температур становлять відповідно 40, 100, 220 і 430°C).

Отже, існує мінімально припустимий вміст залізовмісного матеріалу в окатищі (брикеті), при якому (і вище) забезпечується ефективне нагрівання окатиша (брикету). Як показали розрахунки та проведені експерименти, при вмісті в брикеті 30% і більше залізовмісного матеріалу, нагрівання брикету відбувалося досить швидко, а при вмісті менш як 30% реалізація нагрівання була практично неможливою. З урахуванням постійного відводу тепла на нагрів залізорудного концентрату та вугілля фактична інтенсивність нагрівання частинок залізовмісного матеріалу повинна бути вищою, ніж потрібна для їх нагрівання зі швидкістю 1 град/с. Це можна забезпечити, підвищуючи потужність електромагнітного поля індукційної печі таким чином, щоб компенсувати втрати температури частинок залізовмісного матеріалу.

На рис. 7 наведені результати розрахунку фактичної швидкості нагрівання частинок залізовмісного матеріалу (крива 4), яка забезпечує підтримання нагрівання залізовмісного матеріалу зі швидкістю 1 град/с.

При вмісті залізовмісного матеріалу в шихті окатиша (брикету) 10%, частинки залізовмісного матеріалу, щоб зберігати швидкість власного нагрівання 1 град/с та нагрівати відносно великих мас вугілля та залізорудного концентрату навколо себе, повинні за допомогою регулювання потужності індукційного нагріву нагріватися з інтенсивністю до 20–25 град/с (в окремі періоди нагрівання). Наприклад, під час газифікації вугілля. Тільки в цьому випадку буде забезпечений режим нагрівання вугілля та залізорудного концентрату, представлений кривими 2, 3 на рис. 7, а.

При збільшенні частки залізовмісного матеріалу в шихті окатиша (брикету) до 30% (рис. 7, б) маса вугілля та залізорудного концентрату що нагрівається значно зменшується і для нагрівання останніх та забезпечення швидкості нагріву залізовмісного матеріалу 1 град/с не потрібно суттєво збільшувати фактичну інтенсивність нагрівання залізовмісного матеріалу. Як показали розрахунки, для забезпечення зображених на рис. 7, б температур нагріву 1, 2, 3 інтенсивність нагрівання частинок залізовмісного матеріалу повинна складати 5 град/с. Тоді буде забезпечено нагрівання частинок залізовмісного матеріалу із постійною швидкістю 1 град/с.

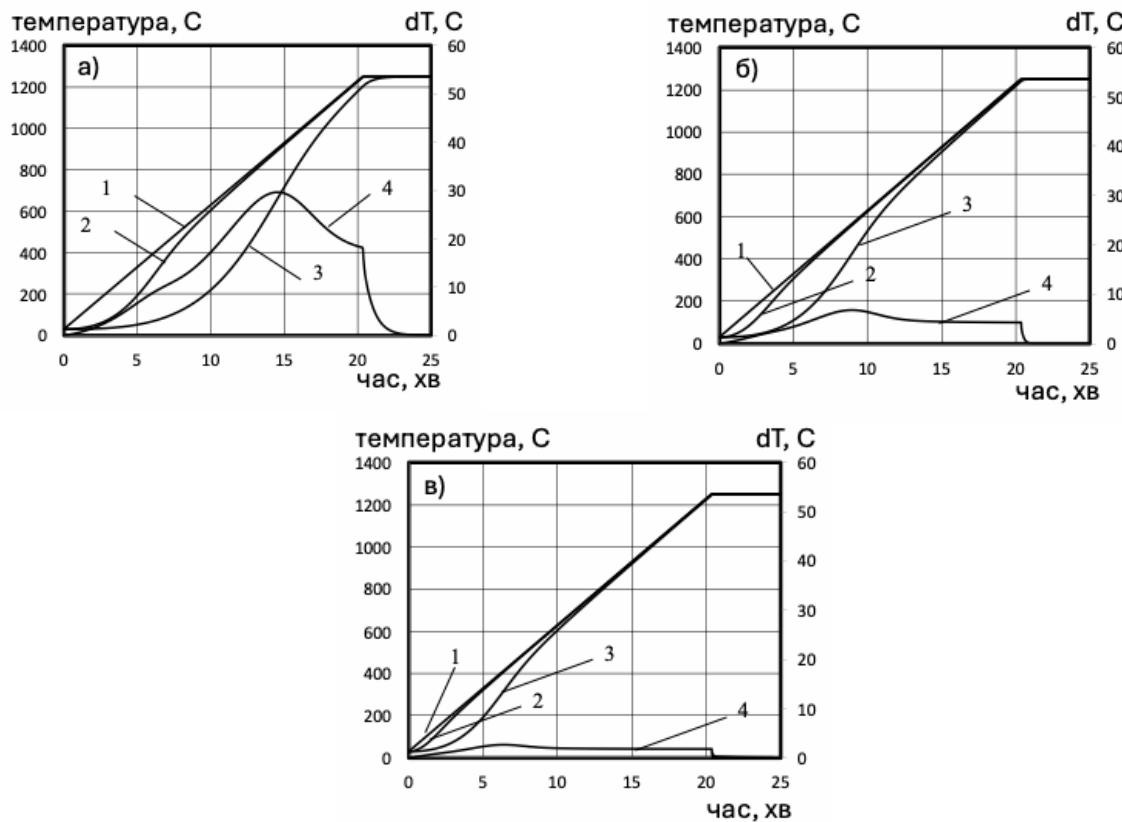


Рис. 7. Динаміка нагріву матеріалів в елементі об'єму для вмісту: а) 10% ЗВМ, б) 30% ЗВМ, в) 50% ЗВМ:
1 – нагрів окремою залізовмісною частинкою, 0,5 мм, в індукційній печі, зі швидкістю 1 град/с; 2 – частинка вугілля;
3 – частинка залізорудного концентрату; 4 – фактична інтенсивність нагріву ЗВМ

При збільшенні частки залізовмісного матеріалу до 50% в шихті окатиша (брикету), нагрівання відносно невеликої кількості частинок вугілля та залізорудного концентрату (як показано на рис. 7, в) та частинок залізовмісного матеріалу із швидкістю 1 град/с не представляє проблем. Індукційне нагрівання при цьому повинно забезпечити фактичну швидкість нагрівання залізовмісного матеріалу 2 град/с.

Як видно з розрахунків і встановлено в експериментах, мінімально припустимою часткою залізовмісного матеріалу у шихті окатиша (брикету) є 30%. При цьому враховувалося, що тепло, яке виділяється частинками залізовмісного матеріалу, витрачається як на нагрів частинок вугілля та рудного концентрату, так і на забезпечення ендотермічних реакцій, зокрема газифікації вугілля.

В елементі об'єму брикету, поверхні усіх частинок матеріалів знаходяться в безпосередньому контакті з навколоишніми газами. Перед початком нагрівання частинки матеріалу оточені повітрям, яке містить 21% кисню (O_2) і 0,04% діоксиду вуглецю (CO_2).

Під час нагрівання матеріалів брикету, ву-

гілля проходить реакції окислення і газифікації, і при цьому тверда фаза вугілля «витрачається» та перетворюється на газоподібні продукти реакцій (рис. 8, б, крива 2).

Оксислення вуглецю розпочинається за умови наявності кисню в навколоишньому газі, та оськільки початковий вміст кисню є невеликим і відповідає обсягу нерухомого повітря в вільних зонах між частинками у брикеті, ця реакція не має суттевого впливу на підвищення температури вугілля та інших матеріалів під час її протікання. Крім того, оськільки температура початку реакції газифікації та відновлення заліза не досягнута, подальші реакції з участю утвореного CO_2 не відбуваються.

В результаті подальшого нагрівання, починається процес газифікації вугільного матеріалу. Для протікання реакції (4) використовується вуглекислий газ, який міститься в повітрі, а також той, який утворився при первинному окисленні вуглецю киснем навколоишнього повітря.

З часом, в міру збільшення концентрації CO в повітрі внаслідок газифікації вуглецю і з підвищеннем температури частинок залізорудного кон-

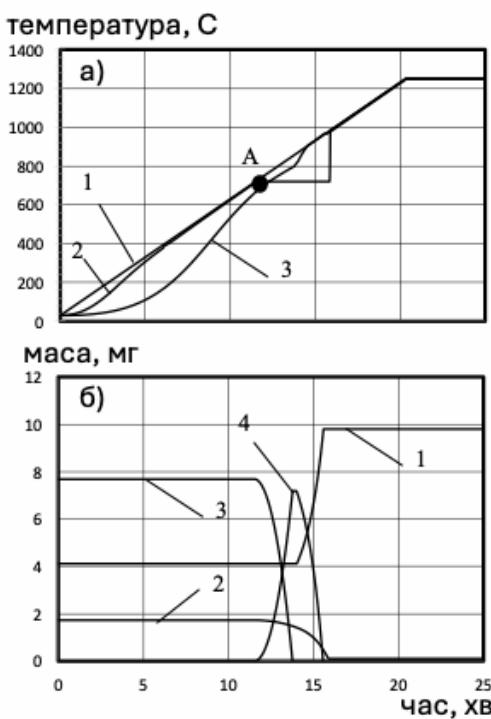


Рис. 8. Динаміка нагріву частинок матеріалів в умовах протікання хімічних реакцій (вміст ЗВМ дорівнює 30%):
1 – ЗВМ, 2 – вугілля, 3 – ЗРК, 4 – FeO

центррату до $T > T_n$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$), розпочинається реакція (2) первинного відновлення оксиду Fe_3O_4 (крива 3 на рис. 8,б) до FeO (крива 4 на рис. 8,б).

Оскільки реакція газифікації вуглецю (4) є ендотермічною, вся теплота, яка продовжує надходити від металізованих частинок-нагрівачів до частинок вугілля, витрачається на протікання реакції газифікації вугільного матеріалу. Тому температура вугільних частинок не підвищується далі (т. А на рис. 8,а). На цьому етапі кількість теплоти, яку вугільний матеріал поглинає, визначає швидкість протікання всіх інших реакцій. Реакції відновлення оксидів заліза є настільки інтенсивними, наскільки вони забезпечується достатнім парціальним тиском CO. Саме концентрація CO в таких умовах обмежує процес відновлення оксидів заліза.

З часом, коли весь Fe_3O_4 перетворюється на FeO та концентрація CO в газі, що оточує частинки FeO продовжує збільшуватися, при температурі частинок залізорудного концентрату більше $T > T_n$ ($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$) відбувається перехід за реакцією (3). Реакція протікає з незначним виділенням тепла, але утворення металізованого заліза супроводжується зростанням маси матеріалу, який в умовах магнітного поля набуває здатності до індукційного нагріву. На цьому етапі відбудеться різкий

підйом температури всіх матеріалів і інтенсифікація процесів відновлення в усьому об'ємі брикету.

Результати, отримані при математичному моделюванні, мають відповідну кореляцію зі спостереженнями, накопиченими у ході експерименту. Дійсно, із появою свіжевідновленого металізованого матеріалу відбувалась інтенсифікація виходу газів що може свідчити як про посилення реакцій відновлення так і про розвиток кількості реакційних зон в об'ємі брикету.

Висновки

1. Запропоновано новий спосіб твердофазного відновлення окатишів (брикетів) шляхом індукційного нагріву. Підвід тепла і саме відновлення оксидів заліза відбувається всередині окатишів (брикетів).

2. Показано, що нагрівання шихтових матеріалів досягається за рахунок введення у склад шихти металізованої складової, яка нагрівається під впливом магнітного поля, створеного індукційною піччю, і передає тепло навколошнім дрібнодисперсним частинкам вугілля і рудного концентрату всередині окатиші (брикету).

3. Розраховані термодинамічно допустимі температури початку відновлення оксидів заліза, і експериментально встановлено мінімально допустиму кількість металічної складової в складі шихти окатиші (брикету), яка є достатньою для нагріву частинок вугілля і рудного концентрату до початкової температури відновлення.

4. Показано динаміку нагріву частинок шихти. Встановлено, що швидкість нагріву рудного концентрату визначає загальну швидкість нагріву окатиші (брикету). Як показали експерименти, для збереження високої динаміки нагрівання окатиші протягом усього процесу необхідно збільшити потужність магнітного поля індукційної печі.

5. Експериментально підтверджено, що запропоновані метод та окатиші (брикети) дозволяють проводити твердофазне відновлення та плавлення сталі в одному металургійному агрегаті (індукційна піч).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *World steel in figures 2024*. – Brussels: World Steel Association, 2024. Available from: <https://worldsteel.org/data/world-steel-in-figures-2024/>.
2. *Climate change and the production of iron and steel*. – Brussels: World Steel Association, 2024. Available from: <https://worldsteel.org/climate-action/climate-change-and-the-production-of-iron-and-steel/>.

3. Hasanbeigi A., Marlene A., Price L. Alternative emerging ironmaking technologies for energy-efficiency and carbon dioxide emissions reduction: a technical review // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2014. – Vol.33. – P.645-658.
4. Review of green and low-carbon ironmaking technology / Zhao J., Zuo H., Wang Y., Wang J., Xue Q. // Ironmaking & Steelmaking. – 2019. – Vol.47. – P.296-306.
5. Губін Г.В., Півень В.О. Сучасні способи безкоксової металургії заліза. – Кривий Ріг: КТУ, 2009. – 331 с.
6. Бондаренко Б.І., Шаповалов В.О., Гармаш М.І. Теорія і технологія безкоксової металургії. – К.: Наукова думка, 2003. – 534 с.
7. Симонов В.К. Однофронтальна математическая модель кинетики восстановления некоторых оксидов металлов углеродом в дисперсных системах // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2003. – № 6. – С.6-10.
8. Охотський В.Б., Костюлов О.Л., Симонов В.К. Теорія металургійних процесів. – К.: ІЗМН, 1997. – 512 с.
9. Гришин О.М., Петренко В.О., Соколова Л.О. Фізико-хімічні закономірності комплексного відновлення хроміту заліза // Питання хімії та хім. технол. – 2022. – № 1. – С.19-28.
10. Turkdogan E.T. Physical chemistry of high temperature technology. – Academic Press, 1980. – 447 p.
11. Whitaker S. Fundamental principles of heat transfer. – Elsevier, 2013. – 574 p.
12. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Вышш. школа, 1967. – 599 с.

Надійшла до редакції 29.02.2024

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SOLID-PHASE REDUCTION OF PELLETS (BRIQUETTES) UNDER INDUCTION HEATING

O. Velychko, O. Grek *, O. Grishin, K. Velychko
Institute of Industrial and Business Technologies, Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, Ukraine

* e-mail: siralexgrek@gmail.com

A new method for organizing the solid-phase reduction of pellets (briquettes) using induction heating was proposed, and the physicochemical aspects of the heating and reduction processes were investigated. A thermodynamic analysis of the reactions during solid-phase reduction was carried out; the equilibrium composition of the gaseous phase in the Fe–O–C and Mn–O–C systems was determined, and the thermodynamically permissible temperature of iron oxide reduction initiation at different values of $\alpha = P_{CO} + P_{CO_2}$ were established. The results of calculating the rate of heating of coal and ore concentrate by the metallic component of the pellets (briquette) were analyzed both under condition of the flow of chemical reactions and in the absence of chemical transformation. The experiments demonstrated the fundamental possibility of heating and reducing iron oxides inside the volume of the pellet, as well as conducting both solid-phase reduction and melting of the reduced iron to obtain liquid steel under induction furnace melting conditions.

Keywords: solid-phase reduction; iron oxides; manganese oxides; induction furnace; heating dynamics; mathematical modeling; physicochemical model.

REFERENCES

1. World steel in figures 2024 [Internet]. Brussels: World Steel Association. Available from: <https://worldsteel.org/data/world-steel-in-figures-2024/>.
2. Climate change and the production of iron and steel [Internet]. Brussels: World Steel Association. Available from: <https://worldsteel.org/climate-action/climate-change-and-the-production-of-iron-and-steel/>.
3. Hasanbeigi A, Marlene A, Price L. Alternative emerging ironmaking technologies for energy-efficiency and carbon dioxide emissions reduction: a technical review. *Renew Sustain Energy Rev*. 2014; 33: 645-658. doi: 10.1016/j.rser.2014.02.031.
4. Zhao J, Zuo H, Wang Y, Wang J, Xue Q. Review of green and low-carbon ironmaking technology. *Ironmaking & Steelmaking*. 2019; 47: 296-306. doi: 10.1080/03019233.2019.1639029.
5. Gubin GV, Piven VO. Suchasni sposobi bezkoksovoyi metalurgiyi zaliza [Modern methods of coke-free iron metallurgy]. Kryvyi Rig: KTU Publishers; 2009. 331 p. (in Ukrainian).
6. Bondarenko BI, Shapovalov VO, Garmash MI. Teoriya i tehnologiya bezkoksovoyi metalurgiyi [Theory and technology of coke-free metallurgy]. Kyiv: Naukova dumka; 2003. 534 p. (in Ukrainian).
7. Simonov VK. Odnofrontal'naya matematicheskaya model' kinetiki vosstanovleniya nekotorykh oksidov metallov uglerodom v dispersnykh sistemakh [Single-frontal mathematical model of kinetics of reduction kinetics of some metal oxides by carbon in dispersed systems]. *Izv Vuzov Chernaya Metallurgiya*. 2003; (6): 6-10. (in Russian).
8. Ohotskii VB, Kostolov OL, Simonov VK. Teoriya metalurgiynykh protsesiv [Theory of metallurgical processes]. Kyiv: IZMN; 1997. 512 p. (in Ukrainian).
9. Grishin AM, Petrenko VA, Sokolova LA. Fizyko-khimichni zakonomirnosti kompleksnogo vidnovlennya khromitu zaliza [Physicochemical regularities of complex reduction of iron chromite]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2022; (1): 19-28. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2022-140-1-19-28.
10. Turkdogan ET. Physical chemistry of high temperature technology. Academic Press; 1980. 447 p.
11. Whitaker S. Fundamental principles of heat transfer. Elsevier; 2013. 574 p.
12. Lykov AV. Teoriya teploprovodnosti [Heat conduction theory]. Moscow: Vysshaya Shkola; 1967. (in Russian).