

УДК 544:536.46:541.128

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗНОЙ ОКАЛИНЫ ПРОДУКТАМИ НЕПОЛНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Б.Б. Хина¹, П.С. Гринчук²

² «Физико-технический институт» НАН Беларуси, г. Минск

¹ «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова» НАН Беларуси, г. Минск

Введение. К настоящему времени в Беларуси накоплено большое количество железной окалины, образующейся при высокотемпературном окислении сталей – это отходы термических, литейных и кузнечных цехов машиностроительных предприятий, прокатных цехов Белорусского металлургического завода и т.п. Вместе с тем дальнейшее развитие порошковой металлургии (ПМ) и удорожание покупного сырья делает весьма актуальной проблему переработки (восстановления) этих отходов с целью получения железного порошка для ПМ и других применений. Вопросы, связанные с восстановлением оксидов железа в атмосфере водорода в последние годы являются предметом интенсивных исследований в зарубежной литературе [1-3]. Однако применение водорода для этой цели приводит к высокой стоимости получаемого продукта и целесообразно лишь для производства высокочистых наноразмерных порошков.

В работе [4] для восстановления окалины до чистого железа предложено использовать нагрев движущихся частиц окалины в плазменной струе в восстановительной атмосфере, образующейся при конверсии метана в кислороде, с использованием аргона в качестве газа-носителя. С помощью разработанной теплофизической модели рассчитана скорость движения частиц порошка окалины и кинетика их нагрева в плазмохимическом реакторе при различных расходах горючей смеси и транспортного газа и разных режимах работы плазмотрона. Для разработки технологии получения железного порошка и создания опытной установки необходимо оценить и обосновать параметры процесса (состав газовой атмосферы, оптимальный температурный режим и др.), которые могут обеспечить высокий выход продукта за короткое время нагрева частиц окалины в плазмохимическом реакторе.

Для решения этой задачи нами использован метод термодинамического моделирования (ТМ), который является универсальным исследовательским инструментом в химической технологии [5], теории горения [6], металлургии [7] и материаловедении [8]. Этот метод позволяет оценить равновесный состав гетерофазной многокомпонентной химически реагирующей системы в различных условиях и применяется для разработки новых высокотемпературных процессов, оптимизации использования сырья и переработки отходов [9] и конструирования опытных реакторов. Термодинамическое моделирование основано на том, что равновесное состояние многокомпонентной гетерогенной системы определяется только минимумом ее свободной энергии и не зависит от пути перехода [10]. Современные компьютерные программы для ТМ выполняют поиск соединений, которые могут образоваться из элементов, входящих в состав исходных веществ, и определяют их количественное соотношение, соответствующее термодинамическому равновесию при заданных условиях [9]. При этом используется база данных (БД) с термодинамическими свойствами большого числа веществ. Этот подход реализован в ряде программ, например ChemSage [11], CHEMREQ [12], АСТРА [13] и др.

Поскольку при ТМ не учитываются кинетика и механизм фазовых и химических превращений, тепло- и массоперенос и другие факторы, то его результаты характеризуют идеализированное состояние, соответствующее равновесию гетерогенной системы с диспергированными компонентами. Поэтому в данной работе ТМ сочетается с кинетическими оценками для анализа возможного физико-химического механизма и лимитирующих стадий взаимодействия, а также для определения оптимальной области параметров.

Методика ТМ. Для ТМ восстановления железной окалины использована программа АСТРА-4 [13,14], которая определяет равновесный состав системы путем нахождения локального экстремума энтропии при наличии ограничений (условия сохранения массы каждого элемента и полной внутренней энергии) при заданном исходном составе и термодинамическом режиме (изобарно-изотермическом, изохорно-изотермическом, адиабатическом и др.). В изобарно-изотермических условиях это эквивалентно поиску минимума потенциала Гиббса. БД программы АСТРА-4 содержит информацию о термодинамических свойствах многих неорганических веществ с учетом фазовых переходов [15-19].

ТМ взаимодействия железной окалины с продуктами неполной конверсии метана выполняли при использовании в качестве окислителя чистого кислорода или воздуха. Слой окалины, образующийся на сталях при термообработке или нагреве под прокатку в обычной окислительной атмосфере, состоит из фаз FeO, Fe₃O₄ и Fe₂O₃, толщины которых соотносятся как 95:4:1 [20]. Тогда с учетом плотностей указанных соединений ($\rho_{\text{FeO}} \approx 5.6 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 5.2 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 5.25 \text{ г/см}^3$) массовый состав окалины имеет вид: 95.33% FeO + 3.73% Fe₃O₄ + 0.94% Fe₂O₃.

При конверсии метана в кислороде исходный состав газовой фазы определяли по условной записи химической брутто-реакции



где x – коэффициент избытка окислителя, который варьировали от -0.2 до 0.7 . Давление в реакторе принимали равным одной технической атмосфере $P=98 \text{ кПа}$.

При ТМ необходимо проварьировать как температуру процесса T в изобарно-изотермических условиях, так и параметр x . Для сокращения количества расчетов первую серию ТМ проводили в адиабатическом режиме. Это позволяет, варьируя только величину x , сразу получить адиабатическую температуру T_{ad} и равновесный состав продуктов при T_{ad} . В результате можно определить температурно-концентрационные параметры системы, в которых происходит восстановление окалины с образованием чистого железа при рациональном расходе метана.

Количественное соотношение окалина/газовая фаза задавали исходя из следующих соображений. Нагрев порошка в установках для газопламенного напыления проводят так, чтобы частицы на выходе из сопла были полностью или частично расплавленными; при этом массовое соотношение порошок/газ составляет 0.5 для никелевого сплава и 0.3 для тугоплавкого Al₂O₃ (установка УПН-8-68) [21]. При ТМ в адиабатических условиях важно, чтобы добавка оксидов железа в газ не приводила к значительному снижению T_{ad} , поэтому количество окалины задавали как 10% от массы исходного газа.

Результаты ТМ и их обсуждение. Рассчитанные в адиабатических условиях равновесные составы продуктов взаимодействия горючей смеси метан-кислород с железной окалиной и значения T_{ad} в зависимости от соотношения метан/кислород по

формуле (1) приведены на рисунке 1.

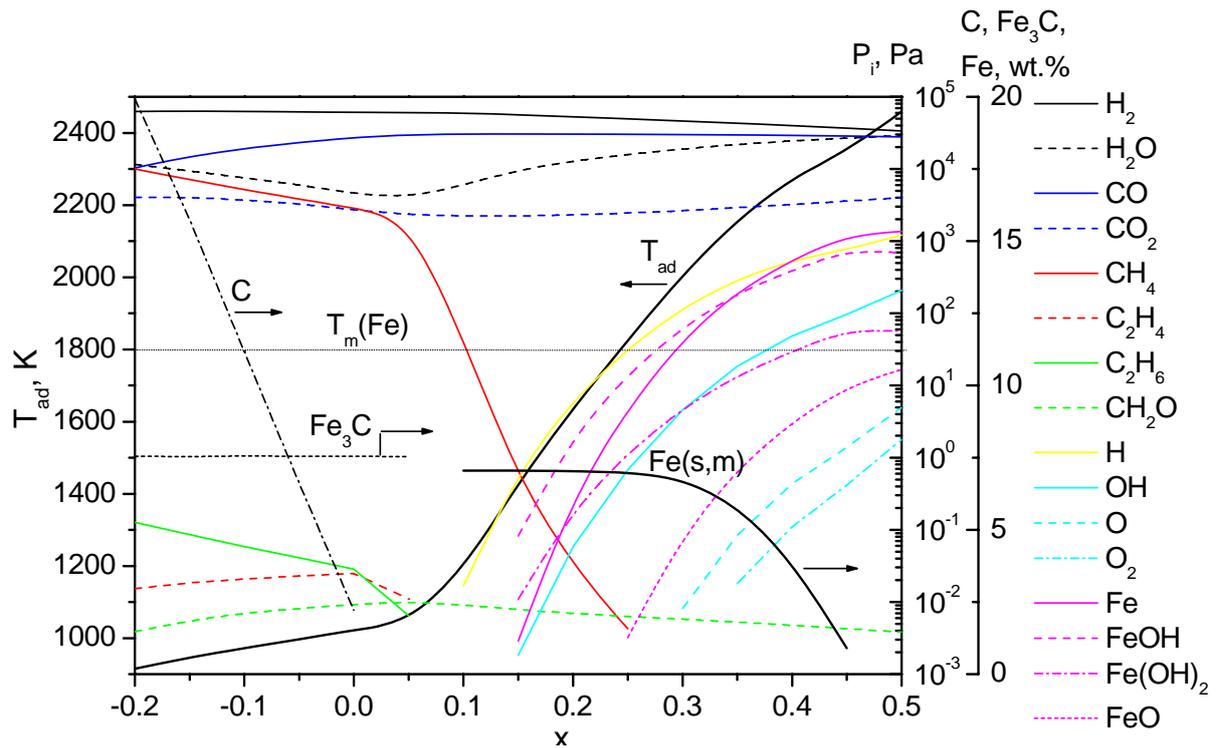


Рисунок. 1. Результаты ТМ системы $\text{CH}_4 + (0.5+x)\text{O}_2 + 10\%$ (95,3% FeO + 3,7% $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1\%$ Fe_2O_3) в адиабатических условиях, $x = -0,2 - 0,5$ при атмосферном давлении (количество окалины указано в процентах от массы исходного газа): адиабатическая температура T_{ad} и равновесные концентрации газообразных и конденсированных (твердый углерод и цементит, твердое и жидкое железо) компонентов.

При $x \leq 0.05$ все железо связывается в цементит Fe_3C . Это связано с наличием в равновесном состоянии сажи, метана (он исчезает при $x=0.25$), а также малых количеств C_2H_4 и C_2H_6 , т.е. газовая атмосфера является науглераживающей. Отметим, что при $x=0.05$ величина $T_{ad}=1064$ К – ниже температуры разложения цементита (1525 К). Твердое железо образуется при $x \geq 0.1$, т.е. газовая атмосфера становится восстановительной и состоит в основном из H_2 , CO , H_2O , CO_2 и малых количеств атомарного водорода и CH_2O . При этом $T_{ad} > 1200$ К, а содержание газообразных соединений железа невелико. Однако при $x \geq 0.25$ адиабатическая температура процесса становится выше точки плавления железа $T_m(\text{Fe})=1809$ К. При дальнейшем увеличении параметра x и, соответственно, повышении T_{ad} , начинается газификация восстановленного железа с образованием паров Fe и молекул FeO, FeOH и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (рис. 1). Следовательно, процесс следует проводить так, чтобы конечная температура частицы при нагреве в среде продуктов неполного сгорания метана (в термодинамическом равновесии с последними) не намного превышала точку плавления железа, а состав газовой среды обеспечивал полное восстановление окалины при минимальном расходе наиболее дорогостоящего компонента (метана).

Для определения оптимальной области параметров (интервала температуры и коэффициента избытка кислорода x) для восстановления железной окалины в продуктах неполного сгорания метана в кислороде (см. формулу (1)), проведены расчеты термодинамического равновесия в изобарно-изотермических условиях при атмосферном давлении $P=98$ кПа. Температура выбрана из следующих соображений, обоснованность которых подтверждена приведенными ниже кинетическими оценками.

Как отмечено выше, при $T > T_m(\text{Fe}) = 1809$ К происходит испарение восстановленного железа, т.е. часть продукта теряется. Кроме того, целью процесса является получение по возможности чистого порошка, т.е. с минимальным содержанием растворенных примесей – прежде всего О и С. Согласно равновесной диаграмме Fe-O [22] (рис. 2), выше температуры эвтектики $T_{eu}(\text{Fe-O}) = 1796$ К существуют два несмешивающихся расплава – на основе Fe на основе FeO. При этом растворимость кислорода в жидком железе (0.57 % ат. при T_{eu}) существенно выше, чем в твердом, и возрастает с повышением температуры. То же относится к растворимости углерода в железе [22]. При более низкой температуре, когда FeO находится в твердом состоянии, процесс сильно замедлится: лимитирующей стадией будет либо кинетика гетерогенной реакции на поверхности “твердый FeO/газ” (при этом давление насыщающих паров существенно ниже, чем в равновесии с расплавом), либо твердофазная диффузия.

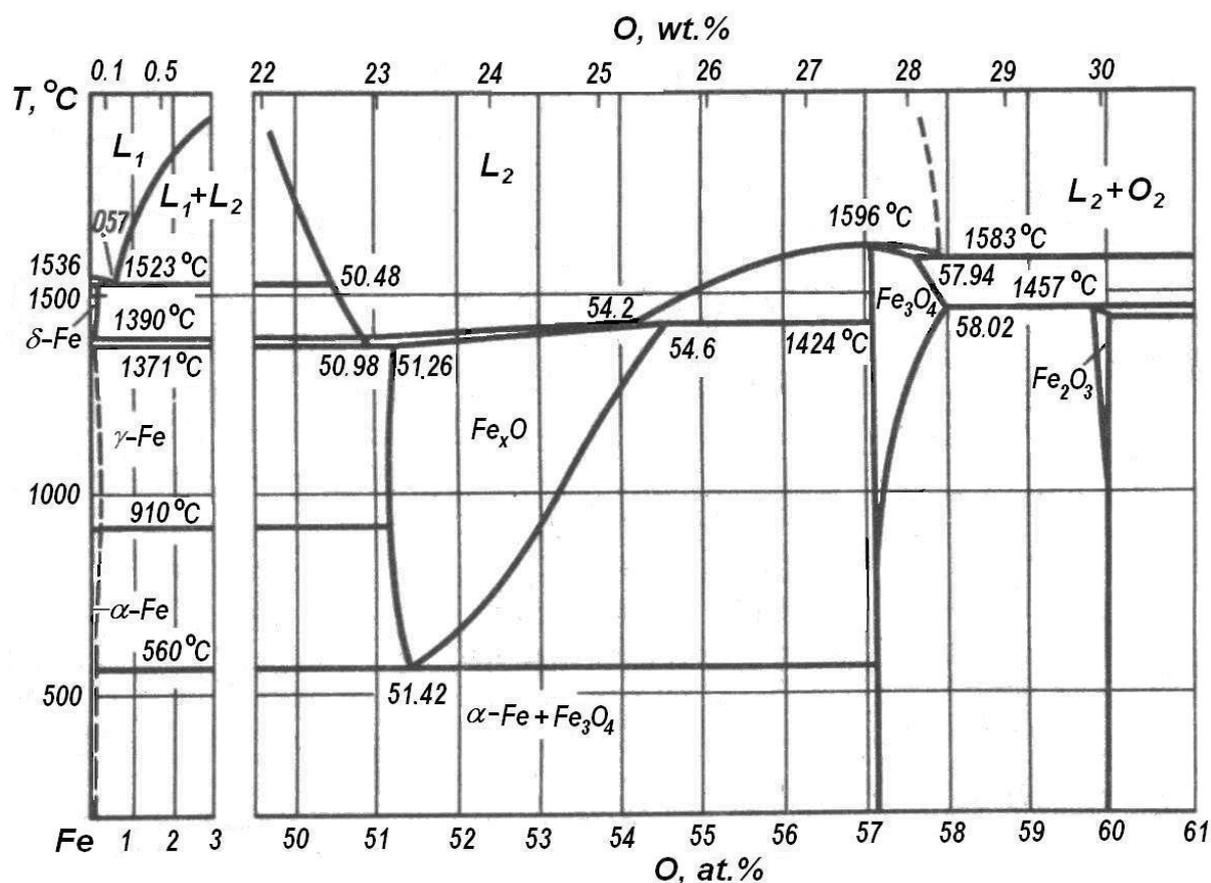


Рисунок 2. Равновесная диаграмма состояния Fe-O [22].

Следовательно, процесс целесообразно проводить так, чтобы температура нагрева частиц окалины находилась в пределах $T_m(\text{FeO}) = 1697$ К $< T < T_m(\text{Fe}) = 1809$ К. Поскольку основную долю окалины составляет FeO, при его плавлении малые количества более тугоплавких Fe_3O_4 и Fe_2O_3 растворятся в жидкой фазе, и кинетика взаимодействия оксидного расплава с газовой средой будет определяться не твердофазной диффузией, а реакциями на границе FeO(m)/газ либо диффузией в расплаве. Продукт (восстановленное железо) будет находиться в твердом состоянии, т.е. будет содержать минимальное по сравнению с жидким Fe количество растворенного О и С.

Поэтому ТМ в изобарно-изотермических условиях выполнено при $T=1750$ К для вышеуказанного массового соотношения окалины/газ (рис. 3). Видно, что восстановление окалины происходит при $x \leq 0.5$. При более высоком значении x газовая атмосфера становится окислительной для железа, что связано с повышением концентрации паров воды и уменьшением содержания водорода и монооксида углерода, и при $x > 0.5$ в равновесном состоянии при данной температуре имеется только жидкий оксид FeO. Следовательно, оптимальная величина коэффициента x находится в пределах $0.25-0.3 \leq x \leq 0.5$. При больших x равновесная газовая атмосфера является окислительной, а при меньших – нерационально расходуется топливо (метан).

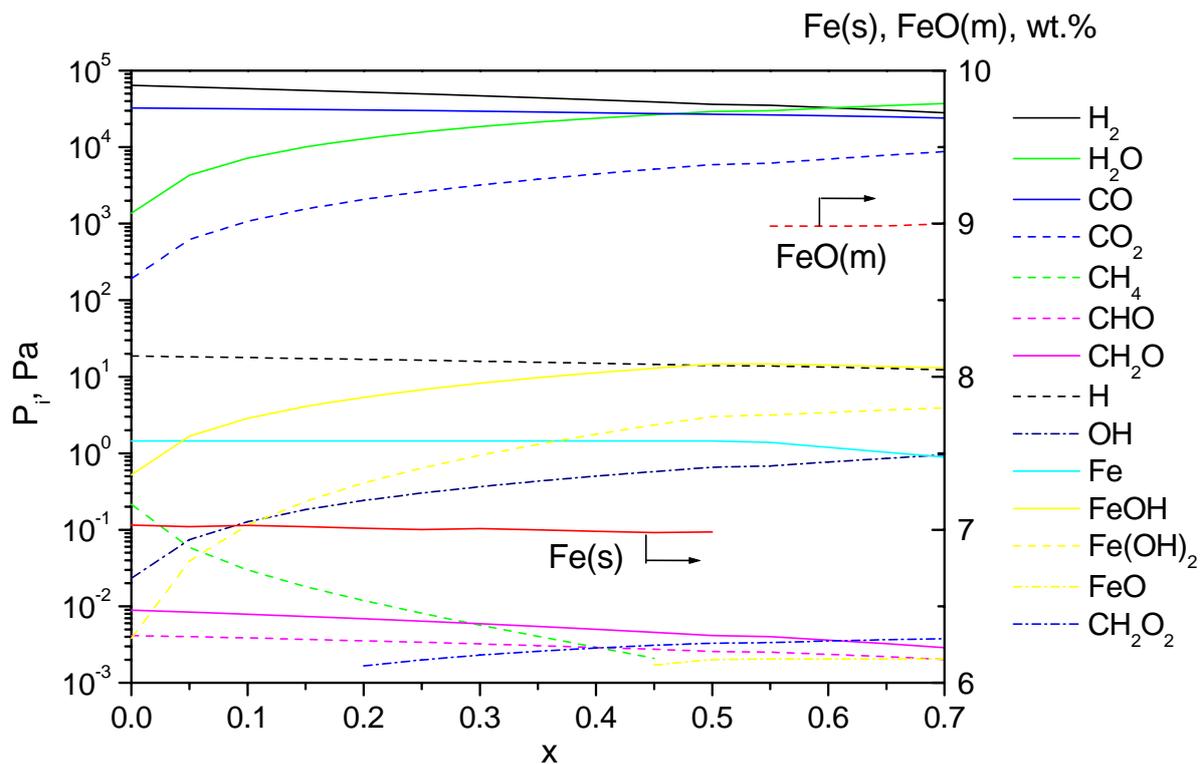


Рисунок 3. ТМ системы $\text{CH}_4 + (1/2+x)\text{O}_2 + 10\%$ (95.3% FeO + 3.7% Fe_3O_4 + 1% Fe_2O_3) в изобарно-изотермических условиях при $T=1750$ К ($T_m(\text{FeO})=1697$ К $< T < T_{eu}(\text{FeO})=1796$ К) и атмосферном давлении, $x = 0-0.7$ (количество окалины указано в процентах от массы исходного газа CH_4+O_2): равновесные концентрации газообразных и конденсированных (твердое железо Fe(s) и жидкая фаза FeO(m)) компонентов.

При более высокой температуре $T=1823$ К $> T_m(\text{Fe})=1809$ К продукт (жидкое железо) образуется при $x \leq 0.45$, и при $x > 0.45$ появляется расплавленный оксид FeO. В интервале $0.45 < x \leq 0.5$ содержание Fe(m) снижается до нуля, а оксида FeO(m) – возрастает, и при $x > 0.5$ атмосфера является окислительной для железа (рис. 4).

Для определения предельного массового соотношения газа (CH_4+O_2) к железной окалине, при котором возможно ее полное восстановление в равновесных условиях, выполнены расчеты для значения $x=0.35$ (т.е. $\text{CH}_4 + 0.85\text{O}_2$), при котором, как показано выше, газовая атмосфера является восстановительной для FeO. Расчеты проведены в интервале температур $T=1273-1823$ К. Результаты ТМ представлены на рисунке 5. Видно, что это соотношение (F , кг/кг FeO) имеет минимум $F \approx 1.45$ при $T=1573$ К; максимальное значение составляет $F=1.8$ при $T=1823$ К. Следовательно, отношение массы исходного газа с мольным составом $\text{CH}_4 + 0.85\text{O}_2$ к массе окалины должно быть не менее 2 (с учетом неполного реагирования в реальных условиях).

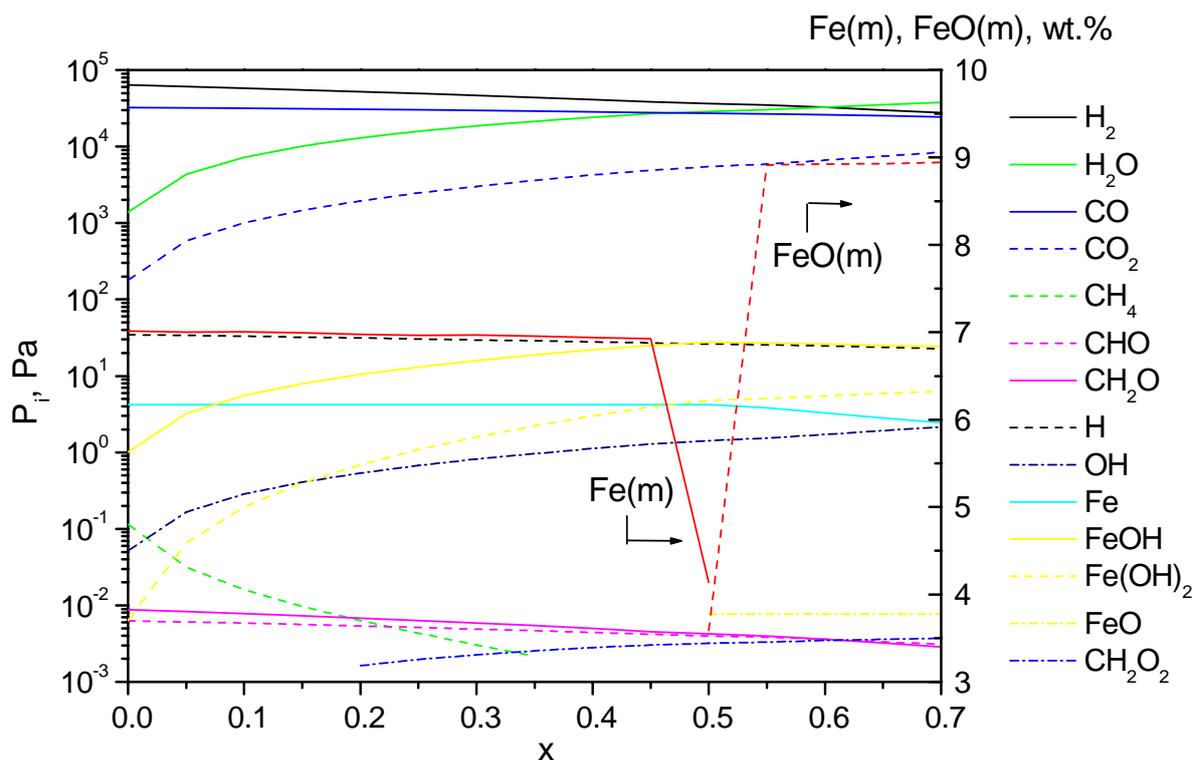


Рисунок 4. ТМ системы $\text{CH}_4 + (0.5+x)\text{O}_2 + 10\%$ (95.3% $\text{FeO} + 3.7\% \text{Fe}_3\text{O}_4 + 1\% \text{Fe}_2\text{O}_3$) в изобарно-изотермических условиях при $T=1823 \text{ K} > T_m(\text{Fe})=1809 \text{ K}$ и атмосферном давлении, $x = 0-0.7$ (количество окалины указано в процентах от массы исходного газа CH_4+O_2): равновесные концентрации газообразных и конденсированных компонентов (жидкое железо Fe(m) и расплав FeO(m)).

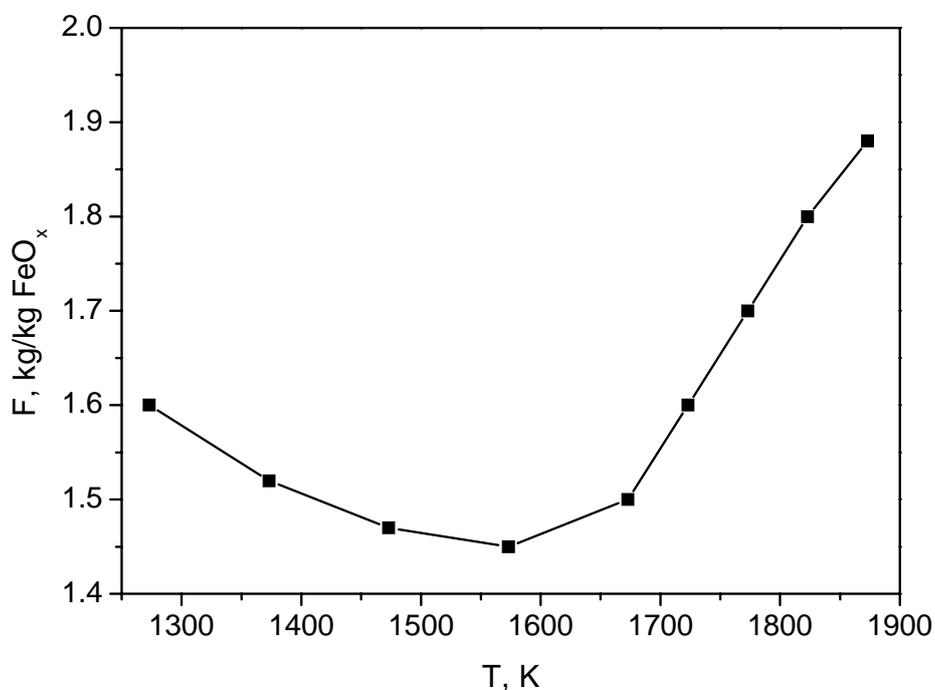


Рисунок 5. Предельное равновесное массовое соотношение газа исходного состава $\text{CH}_4 + 0.85\text{O}_2$ ($x=0.35$) к окалине в интервале температур $T=1273-1823 \text{ K}$, при котором возможно полное восстановление окалины (ТМ в изобарно-изотермических условиях).

Кинетические оценки. С целью анализа условий восстановления окалина (оксида железа) до чистого железа необходимо выполнить кинетические оценки для гетерогенной реакции $\text{FeO(s,m)} \rightarrow \text{Fe(s,m)}$ в неизотермических условиях. Эта реакция может протекать по разным механизмам в различных температурных интервалах. Для расчета нагрева частиц $T(t)$, движущихся в плазмохимическом реакторе, необходимо знать состав газовой фазы в широком интервале температур. Поэтому было выполнено ТМ равновесного состава среды при $T=1073\text{-}3273\text{ К}$ для брутто-реакции (1) при $x=0.25$ и содержании порошка оксида железа 10% от массы исходного газа. Как видно из данных ТМ (рис. 6), в интервале рабочих температур $1273\text{-}3073\text{ К}$ содержание основных компонентов газовой фазы (H_2 , CO и H_2O) изменяется незначительно.

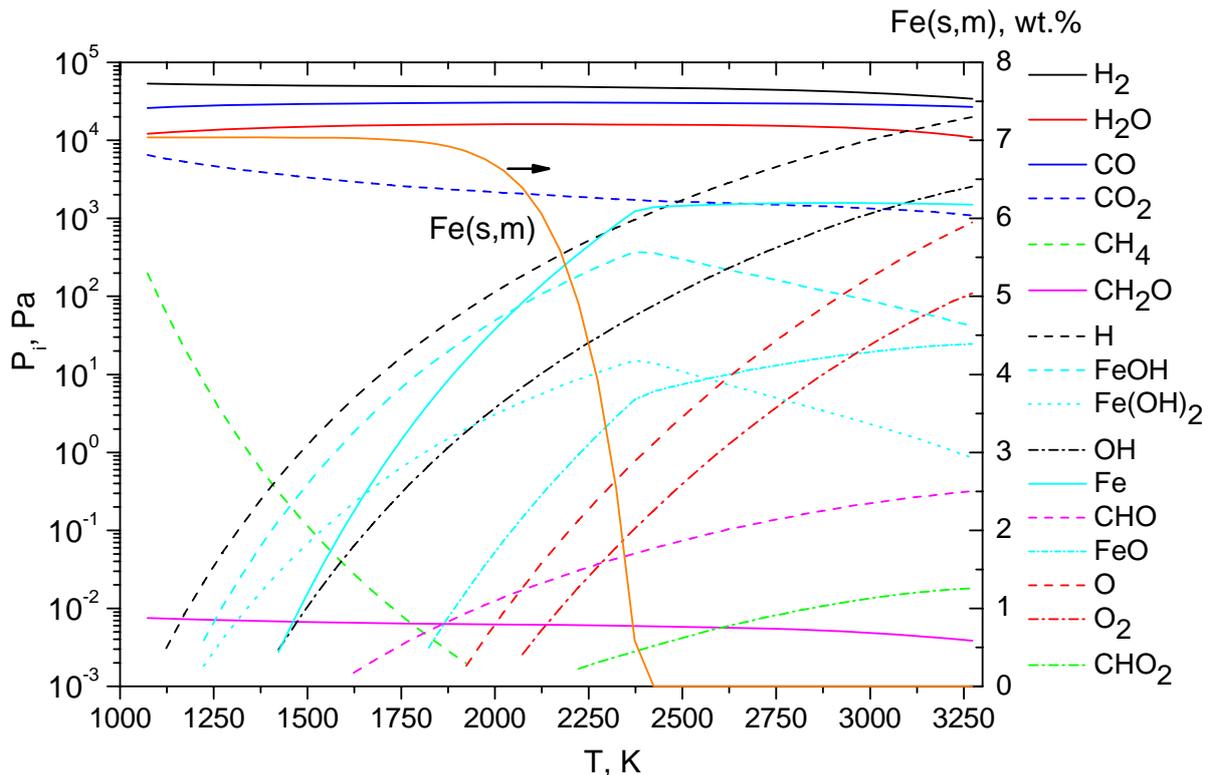


Рисунок 6. ТМ системы $\text{CH}_4 + (0.5+x)\text{O}_2 + 10\%$ ($95.3\% \text{ FeO} + 3.7\% \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 1\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$) при $x=0.25$ в изобарно-изотермических условиях в интервале температур $T=1073\text{-}3273$ и атмосферном давлении.

Таким образом, при расчете нагрева движущихся частиц по модели, изложенной в работе [4], состав газовой среды можно принять постоянным. Моделирование проводили для плазмохимического реактора длиной 2 м с внутренним диаметром 10 см при составе плазмообразующего газа, соответствующему $x=0.25$ (см. формулу (1)) и использовании аргона в качестве транспортного газа. Массовый расход плазмообразующего и транспортного газа во всех расчетах составлял 5 г/с, массовый расход порошка окалина – 5 г/с, начальная скорость частиц окалина с исходным радиусом $r_0=25$ мкм составляла 2 м/с. При этом массовое соотношение восстанавливающего газа к окалине F соответствовало приведенным выше данным ТМ (см. рис. 5). Начальная температура подаваемого в реактор транспортного газа (Ar) и частиц окалина составляла $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты моделирования для различных режимов работы реактора (начальной температуры плазмообразующего газа T_g^0 , т.е. температуры на выходе из плазмотрона)

показаны на рисунке 7. Линия 1 соответствует ситуации, когда температура частицы при нагреве в реакторе не превышает величину $T_m(\text{FeO})=1697$ К, и при этом возможно только твердофазное взаимодействие – превращение оксида FeO в твердое железо (γ -модификация в данных условиях). Для линии 2 $T_m(\text{FeO}) < T < T_m(\text{Fe})=1809$ К, и при этом расплав FeO в восстановительной атмосфере может превратиться в твердое γ -железо. В связи с этим необходимо выполнить кинетические оценки лимитирующих стадий процесса восстановления оксида железа в указанных температурных интервалах. Для условий, соответствующих линии 3 (рис. 7), $T > T_m(\text{Fe})=1809$ К. При этом, по данным ТМ, в равновесном состоянии происходит газификация жидкого железа с образованием атомов Fe и молекул FeOH, Fe(OH)₂ и FeO (см. рис. 6), причем в интервале $T < 2100$ К (см. рис. 7) содержание FeO в газовой фазе мало. Поэтому необходимо оценить потерю конечного продукта за время пребывания частицы в реакторе.

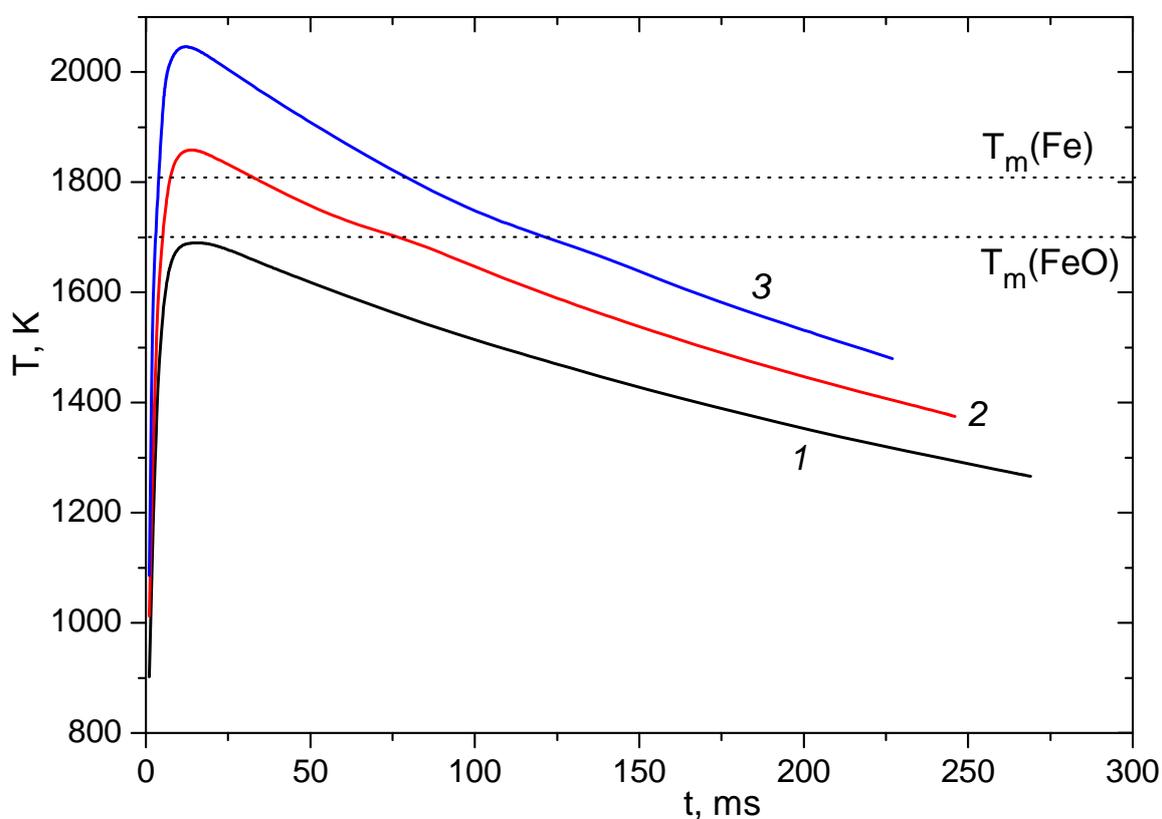


Рисунок 7. Кинетика нагрева движущихся частиц окалины с исходным радиусом $r_0=25$ мкм в плазмохимическом реакторе: 1 – $T_g^0 = 2500$ К, 2 – $T_g^0 = 2800$ К, 3 – $T_g^0 = 3100$ К.

Твердофазное восстановление оксида. При $T < T_m(\text{FeO})=1697$ К слой твердого γ -Fe может сформироваться на поверхности твердой частицы оксида и расти только за счет диффузии атомов кислорода наружу. При этом на границе FeO/Fe протекает реакция $\text{FeO(s)} \rightarrow \text{Fe(s)} + [\text{O}]_{\text{Fe}}$, где $[\text{O}]_{\text{Fe}}$ – растворенный в γ -железе атом кислорода, а на внешней поверхности железа возможны реакции $[\text{O}]_{\text{Fe}} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $[\text{O}]_{\text{Fe}} + \text{H}(\text{g}) \rightarrow \text{OH}(\text{g})$ и т.п.

Рост слоя железа на поверхности плоской частицы FeO с исходной полутолщиной L (рис. 8) описывается диффузионной задачей Стефана [23]. Условие баланса массы на границе FeO/Fe имеет вид

$$\left(\rho_{\text{FeO}}c_2^0 - \rho_{\text{Fe}}c_1^0\right)\frac{dz}{dt} = \rho_{\text{Fe}}D_{[\text{O}]}^{(\text{Fe})}\left.\frac{\partial c}{\partial y}\right|_{y=z(t)}. \quad (2)$$

Здесь $z(t)$ – текущая координата границы FeO/Fe (рис. 8), ρ_{FeO} и ρ_{Fe} – плотности фаз (для γ -железа $\rho_{\text{Fe}} \approx 7.5$ г/см³, для FeO при $T=1523$ К $\rho_{\text{FeO}}=5.587$ г/см³ [20]), $D_{[\text{O}]}^{(\text{Fe})}$ – коэффициент диффузии кислорода в γ -Fe, c_2^0 – равновесная массовая концентрация кислорода в FeO на границе с железом (согласно диаграмме состояния Fe-O [22] (рис. 2), при $T=1183-1644$ К $c_2^0=0.231=\text{const}$), $c_1^0 \equiv c_1^0(T)$ – предельная (равновесная с FeO) растворимость кислорода в γ -Fe. Для простоты принято, что исходный состав FeO соответствует величине c_2^0 , т.е. диффузия в этой фазе отсутствует.

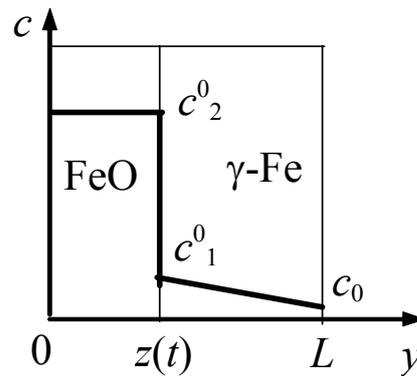


Рисунок 8. Профиль концентрации кислорода при диффузионно-контролируемом росте слоя восстановленного γ -Fe на поверхности плоской твердой частицы FeO.

Начальное условие к уравнению (2) записывается как

$$z(t=0) = L. \quad (3)$$

Коэффициент диффузии кислорода в аустените (γ -Fe) выражается в Аррениусовской форме

$$D_{[\text{O}]}^{(\text{Fe})} = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4)$$

где $D_0=5.75$ см²/с – предэкспонент, $E=168.62$ кДж/моль – энергия активации (в интервале $T=1173-1573$ К) [24]; при $T=1573$ К значение $D_{[\text{O}]}^{(\text{Fe})}=1.45 \cdot 10^{-5}$ см²/с – достаточно велико.

Предел растворимости кислорода в γ -Fe (в масс. %) зависит от температуры [24]:

$$\lg c_1^0 = 0.11 - 4500/T. \quad (5)$$

При $T=1644$ К величина $c_1^0=2.36 \cdot 10^{-5}$ (масс. доли) – весьма мала.

При малой толщине слоя γ -Fe можно принять линейный профиль концентрации кислорода, тогда $\partial c/\partial y = \partial c/\partial y|_{y=z(t)} = (c_0 - c_1^0)/\delta$, где $\delta(t) = L - z(t)$ – толщина слоя железа, c_0 – концентрация кислорода на поверхности железа в равновесии с газовой фазой.

Поскольку атмосфера является восстановительной для Fe, то $c_0 \ll c_1^0$, и для верхней оценки толщины слоя железа примем $c_0=0$. Тогда в неизотермических условиях уравнение (2) с учетом условия (3) и формулы (4) имеет решение

$$\delta = \left\{ 2D_0 \int_0^t \frac{\exp[-E/(RT(\tau))]}{\rho_2 c_2^0 / [\rho_1 c_1^0(T(\tau))] - 1} d\tau \right\}^{1/2} \quad (6)$$

Численное интегрирование уравнения (6) с учетом выражения (5) и зависимости $T(t)$ (рис. 7, линия 1) показывает, что за время нахождения частицы FeO в реакторе $t=0.27$ с толщина слоя восстановленного железа составит 0.24 мкм, что значительно меньше характерного размера (радиуса) частиц окалина $r_0=25$ мкм. Это обусловлено весьма низкой растворимостью кислорода в железе c_1^0 , что дает малый диффузионный поток $J_{[O]} = -D_{[O]}^{(Fe)} \partial c / \partial y = D_{[O]}^{(Fe)} c_1^0 / \delta$, несмотря на относительно высокое значение коэффициента диффузии. Следовательно, в данном температурном интервале проводить процесс нецелесообразно.

Диффузия кислорода в жидком оксиде. В интервале $T_m(\text{FeO}) < T < T_m(\text{Fe})$ при восстановлении жидкой частицы FeO образуется твердый продукт. Тонкая наружная пленка твердого $\gamma\text{-Fe}$, которая может образоваться при нагреве частицы окалина, неизбежно разорвется при плавлении сердцевины из-за объемного изменения при фазовом переходе, и поверхность жидкой капли FeO придет в контакт с восстановительной атмосферой. Детальный анализ разрыва пленки первичного твердого продукта (TiC) при быстром нагреве из-за плавления титановой сердцевины был проведен применительно к СВС в системе Ti-C [25]. Из-за высокой скорости диффузии атомов газа в расплаве, формирование слоя твердого железа только на поверхности капли маловероятно.

Есть все основания полагать, что частицы твердого железа будут выделяться в объеме жидкого FeO – такой механизм известен экспериментально при взаимодействии расплавленного металла (Ti) с газом в волне СВС в системе Ti-N [26]. При этом высвобождающиеся атомы кислорода диффундируют к поверхности капли FeO и уходят в газовую фазу в результате реакций $[O]_{\text{FeO}} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $[O]_{\text{FeO}} + \text{H}(\text{g}) \rightarrow \text{OH}(\text{g})$ и т.п., где $[O]_{\text{FeO}}$ – атомы O, растворенные в FeO(m). Ситуация, когда частицы Fe(s) формируются в жидкой фазе по реакции $\text{FeO}(\text{m}) + [\text{H}]_{\text{FeO}} \rightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, маловероятна, так как пузырьки H_2O должны образовываться внутри расплава. Следовательно, процесс лимитируется диффузией кислорода в жидком оксиде.

В интервале $T > T_m(\text{Fe})=1809$ К зародыши восстановленного жидкого железа могут возникать как на поверхности, так и в объеме расплава FeO, и лимитирующей стадией процесса опять-таки является диффузия кислорода в жидком оксиде к внешней поверхности.

Характерный диффузионный путь атомов кислорода в расплаве в неизотермических условиях оценивается как

$$L_{[O]} \sim \left[\int_0^t D_{[O]}^{(\text{FeO})}(T(\tau)) d\tau \right]^{1/2} \quad (7)$$

Коэффициент диффузии кислорода в жидком FeO оценим по формуле Стокса-Эйнштейна, которая дает хорошее приближение для многих металлов и неорганических соединений [27]:

$$D_{[O]}^{(FeO)} = \frac{k_B T}{6\pi a \eta}. \quad (8)$$

Здесь k_B – константа Больцмана, $a = 0.073$ нм – ковалентный радиус атома кислорода, η – динамическая вязкость расплава FeO (в справочной литературе отсутствует). По справочным данным, для переходных металлов вблизи точки плавления $\eta = (2-4) \cdot 10^{-3}$ Па·с, для солей $\eta = (1-3) \cdot 10^{-3}$ Па·с [28], для Fe₂O₃ и NiO $\eta \approx 2 \cdot 10^{-3}$ Па·с [29]; последнее значение принимаем для расплава FeO.

Расчет по формулам (7),(8) с учетом кинетики нагрева частицы (см. рис. 7) проводили для участка линии $T(t)$, соответствующего $T > T_m(FeO)$. Для режима нагрева, описываемого линией 2, величина $L_{[O]}=26$ мкм – это близко к радиусу частицы $r_0=25$ мкм, т.е. расплав FeO проникаем для диффузии атомов кислорода. При более высокой температуре (кривая 3 на рис. 7) $L_{[O]}=33$ мкм, что превышает радиус частицы окалина. Следовательно, при таком режиме нагрева восстановление окалины до чистого железа может полностью завершиться за короткое время нахождения частицы FeO в реакторе.

Испарение жидкого железа. По данным ТМ, при $T > T_m(Fe)$ в восстановительной атмосфере происходит газификация железа в виде паров Fe и молекул FeOH и Fe(OH)₂. Считая, что исходная частица FeO полностью восстановилась до Fe(m), оценим массу испарившегося продукта, используя формулу Герца-Кнудсена $J = k(p^0 - p)[\mu/(2\pi RT)]^{1/2}$, где J – поток атомов, k – коэффициент испарения, μ – молекулярная масса, p^0 – равновесное и p – внешнее давление. Для верхней оценки примем испарение в вакуум ($k=1$, $p=0$). Тогда суммарный поток атомов Fe с поверхности частицы определится как

$$J_{Fe} = \mu_{Fe} \sum_i \frac{J_i}{\mu_i}, \quad J_i = p_i^0 [2\pi \mu_i RT]^{-1/2}, \quad i \equiv Fe, FeOH, Fe(OH)_2, \quad (9)$$

где J_i – поток i -го компонента, $p_i^0 \equiv p_i^0(T)$ – его равновесное давление над поверхностью жидкого железа в многокомпонентной газовой фазе.

В неизотермических условиях масса испарившегося железа выражается в виде

$$M_{Fe} = 4\pi \sum_i \int_0^t r^2(\tau) J_i [T(\tau)] d\tau, \quad i \equiv Fe, FeOH, Fe(OH)_2, \quad (10)$$

где текущий радиус частицы r определяется из условия баланса массы

$$4\pi \rho_{Fe(m)} \frac{dr}{dt} = 4\pi r^2 \sum_i J_i. \quad (11)$$

Здесь $\rho_{Fe(m)} = 7.03$ г/см³ – плотность жидкого железа [27]. Из ур.(11) получим

$$r = r_0 - \frac{1}{\rho_{\text{Fe(m)}}} \sum_i \int_0^t J_i [T(\tau)] d\tau. \quad (12)$$

Численный расчет по формулам (10) и (12) с учетом температуры частицы в реакторе (рис. 7, линия 3) и вычисленных по программе АСТРА-4 значений $p_i^0(T)$, $i \equiv \text{Fe, FeOH, Fe(OH)}_2$, показал, что за все время нагрева ($t=0.22$ с) успеет испариться $\approx 6\%$ исходной массы железа. Следовательно, в данном интервале температуры потеря конечного продукта из-за испарения невелика.

Из вышеприведенных кинетических оценок следует, что восстановление железной окалины целесообразно проводить в достаточно узкой температурной области: выше точки плавления FeO (1697 К), но не намного выше точки плавления железа (1809 К). Это подтверждает корректность предположений, сделанных при ТМ. Для уточнения параметров процесса необходимы экспериментальные исследования.

Выводы. Термодинамическое моделирование в сочетании с кинетическими оценками позволило обосновать и оценить оптимальную область параметров процесса восстановления железной окалины продуктами неполного сгорания метана в кислороде. Установлено, что процесс целесообразно проводить в температурной области, где лимитирующей стадией формирования продукта является диффузия кислорода в жидкой частице FeO, но не намного выше точки плавления железа $T_m(\text{Fe})$. При более высоких температурах существенная часть восстановленного жидкого железа будет теряться за счет газификации. Коэффициент избытка кислорода (см. формулу (1)) должен находиться в интервале $0.25 < x < 0.5$. При меньшем значении x топливо (метан) расходуется нерационально, а при более высоком x образуется окислительная атмосфера, т.е. в равновесном состоянии при температуре процесса будет присутствовать только оксид железа FeO. Рассчитанное в равновесных условиях массовое соотношение газ/окалина при $x=0.35$ (т.е. при исходном мольном составе горючей смеси $\text{CH}_4 + 0.85\text{O}_2$) должно быть не менее 1.8.

Список использованных источников

1. A. Pineau, N. Kanari, I. Gaballah. Kinetics of reduction of iron oxides by H_2 : Part I. Low temperature reduction of hematite. *Thermochim. Acta*. 2006. Vol. 447, No. 1. pp.89-100.
2. A. Pineau, N. Kanari, I. Gaballah. Kinetics of reduction of iron oxides by H_2 : Part II. Low temperature reduction of magnetite. *Thermochim. Acta*. 2007. Vol. 456, No. 2. pp.75–88.
3. L. Teng, S. Noguchi, S. Seetharaman. Reduction kinetics of FeO-CoO solid solution by hydrogen gas. *Metal. Mater. Trans. B*. 2007. Vol. 38, No. 1. pp.55-61.
4. П.С. Гринчук, Б.Б. Хина. Моделирование процесса восстановления железа из мелкодисперсного порошка окалины в электродуговом плазмотроне. Настоящий сборник.
5. Жоров Ю.М. Термодинамика нефтехимических процессов: нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. Химия, Москва, 1985.
6. Алемасов В.Е., Дрегалин А.Ф., Тишин А.П., Худиков В.А. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Издательство АН СССР, Москва, 1971.
7. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. Металлургия, Москва, 1985.
8. J. Leitner, P. Vonka, J. Mikulec. Application of chemical thermodynamics to the description of processes of special inorganic materials preparation. *J. Mater. Sci*. 1989.

- Vol. 24, No. 5. pp.1521–1527.
9. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. Научный Мир, Москва, 2002.
 10. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. Наука, Москва, 1980.
 11. G. Eriksson, K. Hack. ChemSage - a complex program for the calculation of complex chemical equilibria. Metal. Trans. B. 1990. Vol. 21, No. 12. pp.1013-1023.
 12. P. Vonka, J. Leitner. Calculation of chemical equilibria in heterogeneous multicomponent systems. CALPHAD. 1995. Vol. 19, No. 1. pp.25-36.
 13. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. Наука, Москва, 1982.
 14. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование металлургических процессов. Металлургия, Москва, 1994.
 15. Термодинамические свойства индивидуальных соединений. Под ред. В.П. Глушко. Наука, Москва, 1982, т.1-4.
 16. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия. Металлургия, Москва, 1982.
 17. Barin I., Knacke O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Springer-Verlag, Berlin: 1973.
 18. Barin I., Knacke O., Kubashevski O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances: Supplement. Springer-Verlag, Berlin, 1977.
 19. M.W. Chase, jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th edition. J. Phys. Chem. Ref. Data. Monogr. 9. 1998. pp.1-1951.
 20. R.Y. Chen, W.Y.D. Yeun. Review of the high-temperature oxidation of iron and carbon steels in air or oxygen. Oxid. Metals. 2003. Vol. 59, No. 5-6. pp.433-468.
 21. Витязь П.А., Ивашко В.С., Ильющенко А.Ф. и др. Теория и практика нанесения защитных покрытий. Белорусская наука, Минск, 1998.
 22. Кубашевский О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Справочник. Металлургия, Москва, 1985.
 23. Любов Б.Я. Кинетическая теория фазовых превращений. Металлургия, Москва, 1969.
 24. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. Металлургия, Москва, 1980.
 25. В.В. Khina, В. Formanek, I. Solpan. Limits of applicability of the “diffusion-controlled product growth” kinetic approach to modeling SHS. Phys. B: Cond. Matter. 2005. Vol. 355, No. 1-4. pp.14-31.
 26. И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян, А.С. Рогачев, Б.Б. Хина, Б.М. Хусид. Макрокинетика структурообразования при фильтрационном горении в системе титан–азот. Докл. Акад. наук. 1992. Т.322, № 5. С.912-917.
 27. Iida T., Guthrie R.I.L. The Physical Properties of Liquid Metals. Clarendon Press, Oxford, 1988.
 28. Физические величины: Справочник. Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, Москва, 1991.
 29. Физико-химические свойства окислов: Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, Москва, 1978.