

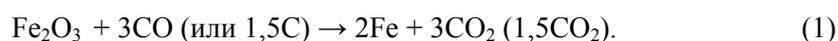
**Исследование преобразования веществ
в многокомпонентной железосодержащей смеси
отходов металлургического производства
и их химической активности в редоксциклах,
применяемых при получении водорода железо-
паровым методом в солнечных печах**

В. С. Зенков, В. В. Пасичный, В. П. Редько

Рассмотрены физические и химические процессы, протекающие при переработке многокомпонентных железосодержащих отходов металлургических производств, с целью изучения возможности применения их для получения водорода железо-паровым методом с последующей утилизацией агломератов концентрированного железа. В первичных циклах окислительных и восстановительных процессов как оксиды железа, так и восстановленный металл показывают высокую реакционную активность. После проведения периодических процессов окисления—восстановления химическая активность частиц железа уменьшается. Протекает агрегация железосодержащих частиц. Рекомендовано проводить окислительные и восстановительные процессы при температурах ниже 1000 °С для исключения активного спекания частиц железа и, соответственно, потери активности реакционной массы. Наиболее эффективно при оптимальных технологических температурах восстановление протекает в газообразной среде.

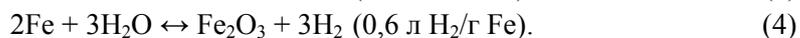
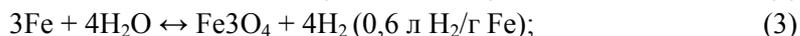
Утилизация и переработка побочных промышленных продуктов, в том числе и отходов металлургических производств, является актуальной проблемой во всех промышленно развитых странах. Их накопление наносит вред окружающей среде. При этом не используются ценные ингредиенты, которые часто в них содержатся, теряются дефицитные производственные земельные площади. Для решения задач по переработке, утилизации отдельных ценных составляющих отходов металлургических производств с многокомпонентным фазовым составом, содержащим соединения железа и другие, требуется информация об их химических, физических свойствах и их трансформации в стадиях преобразования от исходного состояния до конечных продуктов.

Железосодержащие многокомпонентные системы могут быть использованы в процессах получения водорода железопаровым методом непосредственно на территории металлургических предприятий. Эти процессы состоят из двух стадий: восстановления оксидов железа до металлического железа или более низшего оксида и стадии получения водорода (окислительной стадии восстановленного железа), в которой используются пары воды в качестве поставщика связанного водорода. В восстановительных процессах возможно использование углеродо-содержащего сырья. В общем виде процесс восстановления Fe_2O_3 монооксидом углерода или углеродом протекает по реакции



© В. С. Зенков, В. В. Пасичный, В. П. Редько, 2008

Окислительные процессы в стадиях получения водорода (в скобках указаны возможные количества образующегося водорода) протекают по следующим реакциям:



В данных процессах возможно использование альтернативных энергосберегающих методик с применением солнечной энергии для инициирования химических реакций, а также включение в процесс отходящих восстановительных газов, которые являются неотъемлемой частью металлургического производства и зачастую сжигаются в свечах технологической цепочки соответствующих цехов.

Химический состав отходов и свойства железосодержащих составляющих, полученных на различных предприятиях, могут количественно и качественно отличаться. Их свойства зависят от характера технологического процесса, имеющего отходы, чистоты производства и многих других факторов. Выбор технологических схем переработки отходов (шлаков, окалин) различных металлургических производств зависит от цели переработки, состава и физико-химических свойств в большинстве случаев довольно сложных комбинаций химических элементов. При переработке многокомпонентных систем важна и необходима информация о доступности в исследуемой порошкообразной смеси поверхности реакционно-активных соединений, участвующих в окислительно-восстановительных процессах гетерогенной системы газ—твердое тело, а также информация, в связи с вероятностью блокировки их поверхности сопутствующими составляющими многокомпонентной системы, о необходимости и возможности увеличения реакционной доли поверхности частиц, участвующих в химических преобразованиях. Актуальными вопросами исследований протекающих физико-химических процессов являются: выявление механизма химических и структурных преобразований присутствующих оксидов металлов в многокомпонентной среде; изучение особенностей кинетических превращений исследуемого материала в зависимости от температуры и парциального давления составляющих газовой среды в восстановительных стадиях железопарового способа получения водорода. Важные элементы исследований — определение лимитирующих стадий и кинетических затруднений при преобразовании отходов производства и разработка методов их преодоления, а также выявление основных физико-химических параметров, требующихся для моделирования рассматриваемых процессов.

Цель настоящей работы — исследование возможности использования в процессе получения водорода железопаровым методом поставляемой железосодержащей многокомпонентной массы отходов металлургического производства ОАО “МК “Азовсталь”. Необходимым являлось также получение информации о возможности многократного использования отходов по причине вероятной коалесценции, агломерации и спекания контактирующих твердофазных частиц при повышенных температурах проведения процесса. Изучение кинетических особенностей

окислительно-восстановительных процессов в зависимости от основных термодинамических параметров в связи со значительным различием свойств промышленных отходов необходимо в каждом конкретном случае поставки с производства различных партий многокомпонентных систем.

Кинетические исследования проводили с использованием автоматической гравиметрической установки [1] с точностью измерения изменения массы образцов $1 \cdot 10^{-5}$ г в различных молекулярных и диссоциированных газовых средах в области давлений 1,33 Па—0,1 МПа. Фазовый состав исследуемой многокомпонентной смеси контролировали рентгенофазовым анализом (РФА). Рентгенофазовый анализ образцов проводили методом порошка при комнатной температуре на установке ДРОН-1,5 (в CuK_α -излучении, Ni-фильтр) со скоростью сканирования 1—4 град/мин в диапазоне углов $2\theta = \sim 15\text{—}90^\circ$.

Для выявления изменения химической активности железосодержащей многокомпонентной массы в циклических восстановительных процессах (после окисления) использовали восстановители оксидов, такие как водород, графит, монооксид углерода. В качестве окислителей выбрана сухая и увлажненная воздушная среда. Химический состав исследуемой многокомпонентной смеси отходов (% (мас.)): K_2O — 0,8; Al_2O_3 — 1,00; SiO_2 — 6,30; Fe_2O_3 — 50,00; FeO — 27,80; MnO_2 — 0,49; CaO — 7,30; MgO — 1,20; P_2O_5 — 0,96; S — 0,114; Na_2O — 0,30. Общее содержание железа составляет 56,6% (мас.). Продукт был диспергирован до порошкового состояния в условиях комбината-поставщика. Размер частиц колебался от 10 до 100 мкм. Продукт исследовали с согласия отдела сбыта отходов ОАО “МК “Азовсталь”.

На рис. 1 представлена структура многокомпонентной смеси отходов. Частицы полученного порошка представляют собой агломераты, состоящие из оксидов железа и примесных составляющих указанного состава. Как видно из рисунка, на поверхности агломерата, похожего на стекловидную массу, находятся составляющие оксида железа Fe_2O_3 коричневого цвета. На некоторых частицах наблюдалось внешне похожее на пленкообразное покрытие оксидом железа. Этот факт свидетельствует о наличии дисперсных частиц оксида железа, по всей вероятности, отличаю-

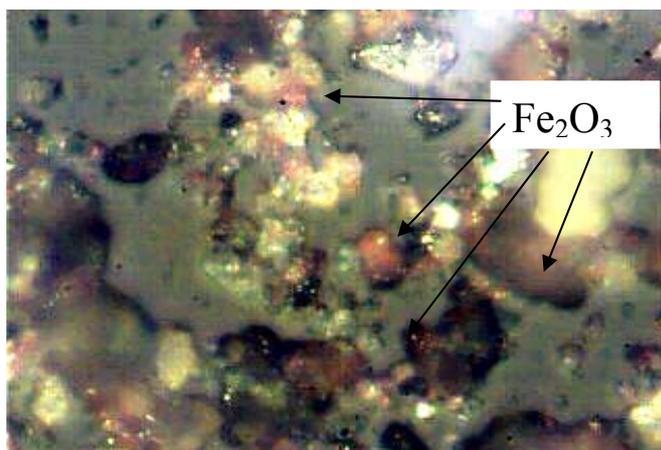


Рис. 1. Микроструктура исходного порошка многокомпонентной смеси отходов производства ОАО “МК “Азовсталь”, $\times 400$.

щихся высокой реакционной активностью. Принимая во внимание приведенный состав смеси, предполагаем, что стекловидная масса может образовываться из сопутствующих примесных составляющих — CaO, K₂O, Al₂O₃, SiO₂, MgO, P₂O₅ и других возможных оксидных примесей. Частицы оксида железа находятся в локализованном состоянии. Показатель дисперсности частиц сложного многокомпонентного состава находится в довольно широких пределах. Размеры частиц могут отличаться на порядки. Эти частицы могут обладать высокоразвитой поверхностью и высокой реакционной способностью. В связи с этим в контактных слоях агломерата вполне возможно образование поверхностных химических соединений, таких как силикат железа (по реакции $\text{FeO} + \text{SiO}_2 = \text{FeSiO}_3$) и других соединений шпинельного типа. При этом вполне возможна блокировка образующимися соединениями реакционно-активных железосодержащих частиц и, вследствие этого, потеря их реакционной активности. Однако возможен вариант стабилизации локального положения этих частиц в примесных агрегатах с сохранением реакционной активности в протекающих гетерогенных процессах.

Рентгенофазовый анализ исходной смеси отходов металлургического производства показал наличие Fe₂O₃ и следов Fe₃O₄. Пики большей части примесных составляющих или отсутствуют в связи с их малой концентрацией или проявляются слабо на уровне шумов. На рентгенограмме исходного материала определялись также слабые пики фаз CaO и SiO₂. В процессе прокалики исходной массы отходов в среде воздуха при 900 °С наблюдалась потеря массы до ~7%. Это можно объяснить спецификой производства, условиями хранения, содержанием и удалением летучих составляющих, образующихся из сопутствующих веществ (таких как сера) многокомпонентной системы.

Прокаливание исходной железосодержащей порошкообразной смеси отходов способствует стабилизации базисной линии рентгенограммы фазового состава (рис. 2) в связи с уменьшением интенсивности шумовых линий, которые появляются при наличии примесей с небольшим долевым содержанием (таких как Al₂O₃, SiO₂, MgO, CaO и др.). Вероятно, примеси образуют соединения с малой концентрацией, которые не определяются рентгенофазовым анализом или находятся в аморфном состоянии. На рентгенограммах прокаленного состава не обнаружены линии Fe₃O₄, присутствующие на рентгенограмме исходной смеси. Прошло доокисление Fe₃O₄ в Fe₂O₃ в среде воздуха. Следует отметить, что пик SiO₂ остается. Это свидетельствует о том, что при прокалике отходов в среде воздуха (900 °С) взаимодействия оксида кремния с присутствующими оксидами, включая и оксиды железа, в явном виде не наблюдается.

Расчеты кинетических параметров окисления и восстановления оксида железа многокомпонентной смеси проводили, исходя из принимаемого условия образования базисного высшего оксида железа — Fe₂O₃, поскольку все присутствующие оксиды железа смеси в среде воздуха при 900 °С переходили в высший оксид (рис. 2). При доокислении в исследуемом составе FeO в Fe₂O₃ изменяется содержание смеси производственных отходов в связи с увеличением количества связанного железом кислорода. В расчетах кинетических параметров и при составлении материального баланса процессов необходимо учитывать эти изменения.

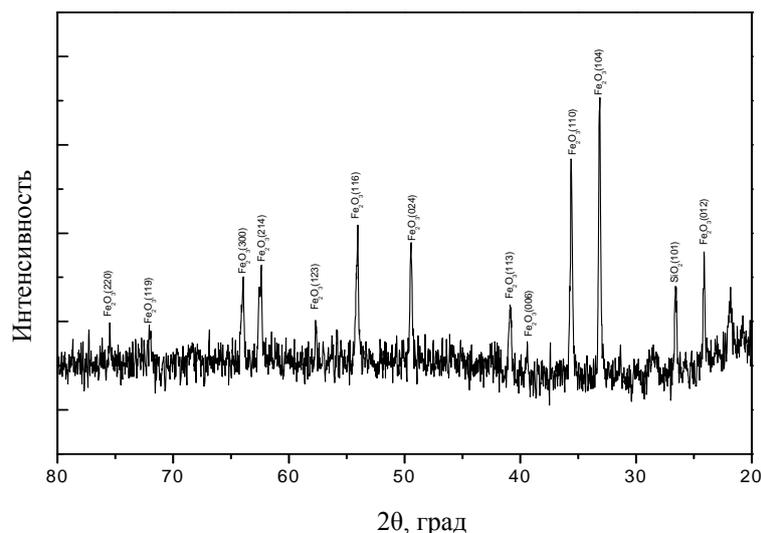


Рис. 2. Рентгенограмма многокомпонентной смеси отходов после прокалики при температуре 900 °С.

Кинетические параметры восстановления оксидов железа зависят от ряда физико-химических показателей преобразуемого соединения: дисперсности частиц, развитости их поверхности, степени взаимодействия компонентов смеси, их стехиометричности, возможного каталитического влияния примесей на протекание восстановительных и окислительных процессов. При выборе температурных режимов стадий преобразования железосодержащих отходов производства для максимального сохранения химической активности железосодержащих агломератов в стадии получения водорода следует учитывать механизмы протекающих превращений исходных соединений. Процессы восстановления оксидов железа разделяются на низкотемпературный (300—500 °С), протекающий по схеме $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$, и высокотемпературный (600—900 °С) — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. Восстановление Fe_2O_3 молекулярным водородом при атмосферном давлении начинается при 300 °С [2]. В зависимости от свойств исходного сырья для полного восстановления оксидов железа температура повышается до 700—900 °С. Следует отметить, что температурные параметры начала восстановления высшего оксида железа сильно зависят от дисперсности исходного сырья. Так, например, в работе [2] показано, что потеря кислорода из $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со средней дисперсностью частиц 1 мкм начиналась в вакуумируемой системе (13,3 Па, остаточная воздушная среда) в интервале температур 300—400 °С до образования Fe_3O_4 (степень восстановления $\alpha = 11\%$). После достижения $\alpha = 11\%$ процесс прекращался до пуска водорода.

В связи со сложным строением исследуемой многокомпонентной системы и, соответственно, сложностью определения ее физико-химических свойств, включая определение реакционно-активной поверхности восстанавливаемых составляющих, проведено сравнительное исследование восстановления оксида железа, содержавшегося в отходах, и эталонного оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Изучение восстановления $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{уд}} = 13,82 \text{ м}^2/\text{г}$) проводили

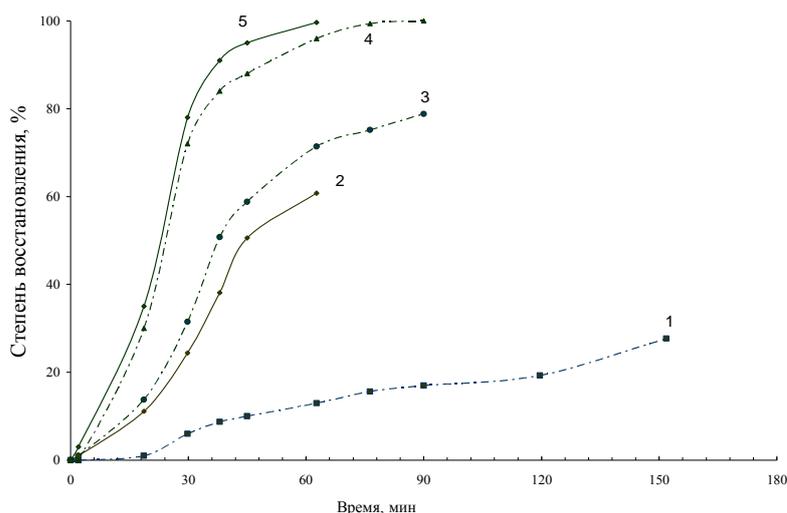


Рис. 3. Зависимость степени восстановления эталонного порошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1, 3, 5) и Fe_2O_3 (2, 4), содержащегося в многокомпонентной смеси отходов, от температуры ($^{\circ}\text{C}$) процесса в потоке водорода: 1 — 300; 2, 3 — 350; 4, 5 — 450.

в потоке водорода со скоростью 50 мл/мин и при $P_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа. На рис. 3 приведена временная зависимость степени восстановления индивидуального эталонного оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и оксида железа, содержащегося в отходах производства, при температурах 300, 350 и 450 $^{\circ}\text{C}$. Скорость восстановления $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температуре 300 $^{\circ}\text{C}$ и $\alpha > 11\%$ (кривая 1) составляет $W = 0,052 \text{ ч}^{-1}$. Невысокая скорость свидетельствует о затруднениях зародышеобразования новой фазы на поверхности магнетита. Процесс носит автокаталитический характер. С достижением $\alpha > 20\%$, по мере увеличения концентрации зародышей новой фазы в течение времени восстановления $\tau \geq 2 \text{ ч}$, скорость процесса возрастает до $0,128 \text{ ч}^{-1}$.

Кинетические параметры восстановления оксидов железа в интервале 300—450 $^{\circ}\text{C}$ сильно зависят от температурного фактора. Особенно это ощущается при переходе протекающих преобразований оксидной фазы в диффузионную область. Скорость процесса восстановления $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температуре 350 $^{\circ}\text{C}$ и $\alpha = 25\%$ увеличивается до $0,95 \text{ ч}^{-1}$ (рис. 3, кривая 3). Как видно из рис. 3 (кривые 2, 3), при температуре 350 $^{\circ}\text{C}$ восстановление оксидов железа, содержавшихся в многокомпонентной смеси, протекает с меньшей скоростью ($W = 0,66 \text{ ч}^{-1}$ при $\alpha = 25\%$), чем восстановление эталонного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($W = 0,95 \text{ ч}^{-1}$). Однако этот показатель свидетельствует о довольно высокой химической активности оксида железа, находящегося в агломератах на поверхности примесей. Скорости реакций рассчитывали при $\alpha = 25\%$. В интервале значений α , близких к 25%, восстановительный процесс протекает в основном в кинетической области преобразования Fe_3O_4 , зависящей в большей степени от развитости поверхности оксидной фазы.

Разложения твердых веществ, как правило, являются реакциями первого порядка. Реакция восстановления оксида железа в кинетической области процесса протекает с потерей кислорода, который находится в приповерхностном реакционном объеме твердой фазы, то есть является

реакцией первого порядка по отношению к концентрации кислорода реакционной зоны. Уравнение скорости реакции первого порядка имеет вид

$$W = -\Delta C / \Delta \tau = k C_o, \quad (5)$$

где C_o — исходное количество кислорода, содержащегося в оксиде; ΔC — масса удаленного кислорода в процессе разложения или восстановления оксида; k — константа скорости процесса.

Степень преобразования или восстановления

$$\alpha = -\Delta C / C_o. \quad (6)$$

Скорость процесса в начальный период восстановления, когда кислород решетки оксида контактирует с молекулами газавосстановителя, выразится уравнением

$$W = k = -\Delta C / C_o \cdot \Delta \tau = \alpha / \Delta \tau. \quad (7)$$

Допуская, что химическая активность исследуемых оксидов зависит в основном от развитости поверхности, можно предположить прямую зависимость скорости восстановления от удельной поверхности исследуемых объектов. Исходя из уравнения Аррениуса,

$$W = \alpha / \Delta \tau = k \cdot S_{уд} = k_o \cdot S_{уд} e^{-E/RT}. \quad (8)$$

При известных скоростях восстановления эталонного оксида железа и оксида исследуемой многокомпонентной смеси получаем соотношение

$$W_1 / W_2 = k_{o1} \cdot S_{уд1} / k_{o2} \cdot S_{уд2}. \quad (9)$$

Эти предположения позволяют косвенно определить при условии $k_{o1} = k_{o2}$ активную поверхность реакционной составляющей сложной по строению многокомпонентной смеси отходов металлургического производства по формуле

$$S_{уд1} = k_{o2} \cdot S_{уд2} \cdot W_1 / k_{o1} \cdot W_2, \quad (10)$$

где $S_{уд1}$ — средняя удельная поверхность разнородных по химическим и физическим свойствам частиц восстанавливаемого оксида железа, содержащегося в многокомпонентной смеси; $S_{уд2}$ — удельная поверхность эталонного оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; W_1 — скорость восстановления оксида железа, содержащегося в полидисперсной многокомпонентной смеси производственных отходов металлургического предприятия, с неизвестной средней удельной поверхностью; W_2 — скорость восстановления эталонного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с известной $S_{уд2}$.

Исходя из наших предположений, можно сделать вывод, что удельная поверхность частиц оксида железа многокомпонентной смеси, вычисленная по формуле (10), в 0,7 раза меньше удельной поверхности эталонного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и составляет 9,67 м²/г. Величина удельной поверхности многокомпонентной смеси, полученная на приборе МПП-2 (метод БЭТ, ГОСТ 23401), — 3,52 м²/г. Различие в значениях удельной поверхности может объясняться эффектом блокировки поверхности адсорбционно-активных частиц многокомпонентной смеси кристаллогидратами оксидов кальция и магния, стабильных при низких температурах проведения исследования (температуре кипения азота -195,8 °С). Адсорбция паров воды примесными составляющими СаО и MgO начинается при температуре ниже 600 °С [3]. Кристаллизационная вода

нивелирует развитую поверхность адсорбата до геометрической поверхности частиц по мере увеличения ее количества. Это подтверждается изменением $S_{уд}$ насыщенной парами воды массы CaO от 1,99 до 5,90 м²/г при прокатке ее до 600 °С [3]. При восстановлении оксидов железа (~1000 °С) эффект блокировки примесями не является лимитирующим.

В технологических процессах, особенно при использовании поверхностного нагрева реакционной системы, химические преобразования исходных составляющих часто протекают в неизотермических условиях. В связи с этим необходима конкретная информация о протекании исследуемых процессов и экспериментальное определение основных технологических параметров.

На рис. 4 приведена зависимость $\alpha = f(T, \tau)$ в неизотермическом процессе при повышении температуры восстановления в реакционной зоне от 20 до 900 °С со скоростью $V_1 = 14$ (кривая 1а) и $V_2 = 8$ град/мин (кривая 2а). Как видно из рис. 4, в начальной стадии скорость восстановления высшего оксида железа Fe_2O_3 , содержащегося в отходах производства, зависит от скорости увеличения температуры. Скорость восстановления в интервале температур 400—450 °С в области $\alpha > 20\%$ имеет квазилинейную зависимость от времени и температуры (в стадии образования промежуточных фаз Fe_3O_4 и возможного образования FeO). В области $\alpha = 30—60\%$ скорость восстановления также зависит от интенсивности подвода тепла (кривые 1, 2), но в меньшей степени, чем в начальных и конечных стадиях процесса, и составляет 6,0 и 5,5 ч⁻¹ соответственно скоростям изменения температуры. Эти значения получены в интервале 470—500 °С при $V_1 = 14$ град/мин, а для $V_2 = 8$ град/мин —

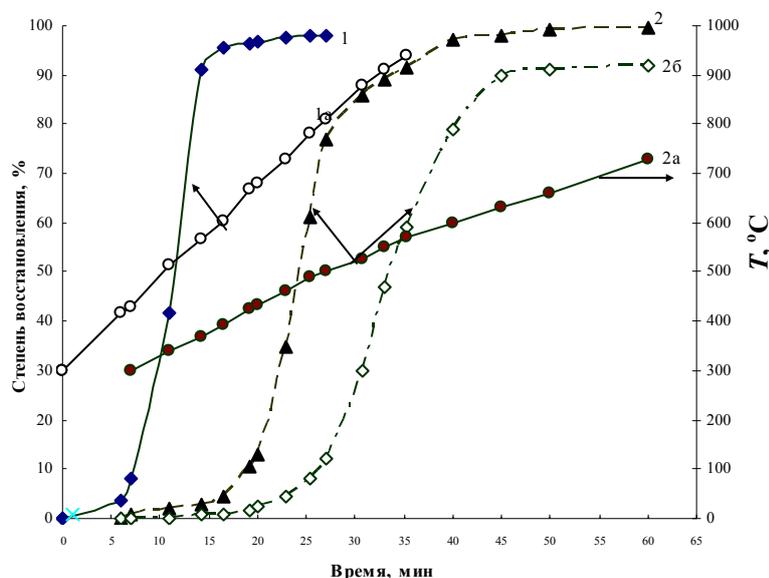


Рис. 4. Зависимость степени восстановления α оксида железа в среде водорода от времени (кривые 1, 2, 2б) в неизотермических условиях повышения температуры со скоростью 14 (1а) (для кривой 1) и 8 град/мин (2а) (для кривых 2, 2б — см. стрелки): 2б — временная зависимость процесса восстановления в неизотермических условиях (в режиме кривой 2а) после пяти восстановительных циклов.

в интервале 420—480 °С. Как видно из приведенных экспериментальных результатов, наиболее медленное повышение температуры (кривая 2а) способствует достижению максимальной скорости восстановления в данном режиме при более низких температурах ($da_2/dT_2 > da_1/dT_1$). Зависимость восстановления от плотности энергии, подаваемой в реакцию зону, особенно проявляется в стадии его завершения, то есть при переходе в диффузионную область удаления кислорода из формирующейся решетки металлического железа (от $\alpha = 70$ —100%). Эта стадия процесса является лимитирующей при наиболее высокой α . В условиях изотермии при 450 °С ($\dot{\alpha} = 45\%$) скорость восстановления для оксидов железа, находящихся в отходах производства, и для эталонного оксида при 400 °С составляла соответственно 3,78 и 3,87 ч⁻¹. Скорости восстановления в изотермических условиях несколько ниже, чем при неизотермических. На эти показатели могут влиять ряд факторов: как наиболее благоприятные условия образования зародышей новой фазы [3] в мягких режимах поднятия температуры, так и повышение температуры во времени в процессе физических и химических структурных преобразований.

После проведения пяти циклов периодических процессов окисления—восстановления химическая активность частиц железа незначительно уменьшается в стадии восстановления (рис. 4, кривая 2б) при поднятии температуры в режиме кривой 2а. Скорость процесса при $\alpha = 60\%$ уменьшается в 2 раза. Это свидетельствует об агрегировании частиц железа.

На основании полученных данных определено, что исходный оксид железа, содержащийся в отходах производства, не заблокирован сопутствующими составляющими и доступен для проведения процесса в среде газообразных восстановителей, в данном случае в водороде. Рентгенофазовый анализ (рис. 5) после восстановления в среде водорода показал наличие только металлического железа, что подтверждает полноту восстановления оксида. На рентгенограмме не наблюдается

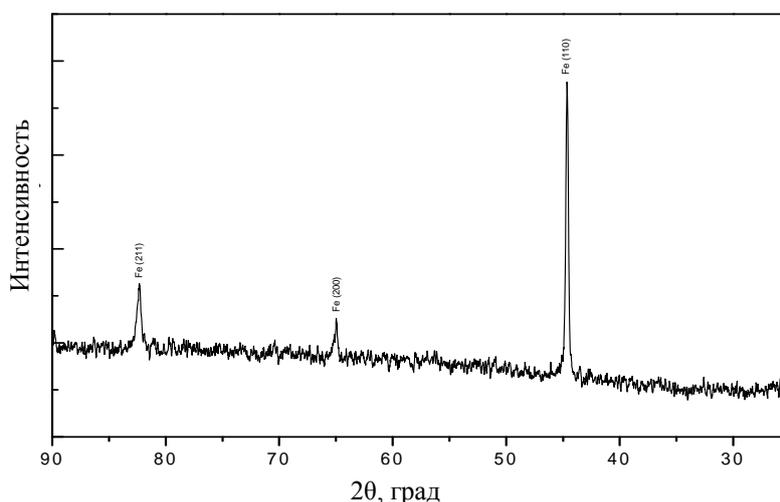


Рис. 5. Рентгенограмма многокомпонентной смеси отходов металлургического производства после восстановления в среде водорода.

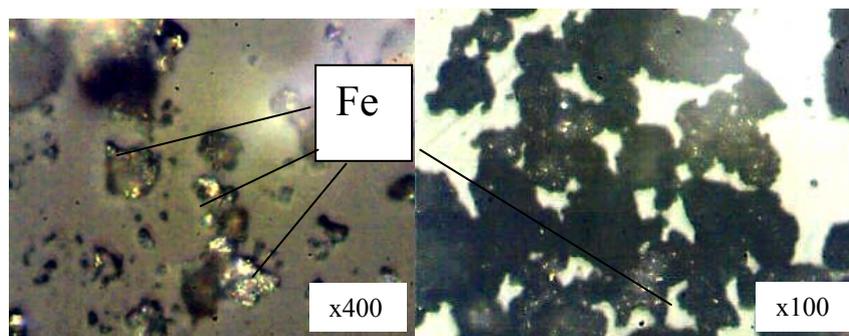


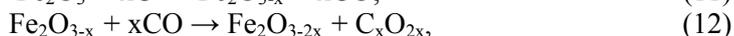
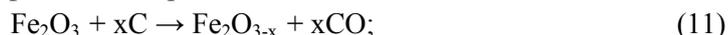
Рис. 6. Микроструктура многокомпонентной смеси отходов после восстановления в среде водорода при 900 °С.

пиков CaO и оксида кремния, присутствующих на рентгенограммах исходных веществ. Вероятно, это можно объяснить их взаимодействием с железом (образование соединений типа FeSiO_3 и других) с переводом их в аморфную рентгенонеопределяемую форму.

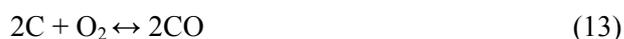
На рис. 6 представлена микроструктура частиц многокомпонентной системы после восстановления в среде водорода, в процессе которого происходит агломерация частиц восстановленного железа. Агломерированные частицы после первого цикла восстановления в основном не обладают высокой механической прочностью. Некоторые агломераты при надавливании легко разрушались, но часть частиц имела механическую прочность. Это можно объяснить образованием частиц с повышенной концентрацией спекшегося металлического железа, которое неравномерно распределено в массе отходов производства. Размеры частиц могут на порядок отличаться друг от друга (рис. 6). На снимках видно наличие металлического железа, расположенного на поверхности агломерата. Агломерат состоит из частиц с преобладанием индивидуального железа и из многокомпонентной смеси всех составляющих данной системы. На поверхности может находиться также высокоактивное железо, которое стабилизируется на поверхности присутствующих оксидов. Это препятствует коалесценции составляющих, их спеканию и позволяет поддерживать химическую активность элементарного железа в проведении многоциклового процесса получения водорода.

При получении водорода железопаровым методом важным условием является использование в восстановительных процессах не водорода, а других соединений. Представляло интерес проверить возможности применения твердофазных восстанавливающих веществ в процессе превращения оксида в металлическое железо в смеси при непосредственном контакте взаимодействующих компонентов. Для проведения модельных исследований восстановительных процессов использовали графит марки ЭГО и активированный березовый уголь. Размер частиц графита составлял 50—100 мкм. Березовый уголь перетирался до размера частиц менее 20 мкм.

Механизм восстановления с применением твердофазного углерода и углеродосодержащих соединений при температурах до 1000 °С до настоящего времени не установлен. Реакции могут протекать с использованием CO, образующегося в результате взаимодействия углерода твердой фазы с кислородом оксида:



где $x = 0—3$. Это зависит от вероятности использования твердого углерода непосредственно при взаимодействии с кислородом оксида и участия оксида углерода в восстановительном процессе. Возможно также проведение предварительной газификации углерода (получение генераторного газа) с образованием его монооксида



с последующим восстановлением оксида железа газообразным восстановителем:



Эти реакции могут протекать как в механической смеси составляющих, так и при использовании газификации твердого топлива.

Исследование взаимодействия твердофазного углерода с оксидом железа проводилось в условиях форвакуума (1,33 Па) для исключения возможности реакции оксида с кислородом воздуха и в потоке N_2 . Процесс исследовали в режиме поднятия температуры до 900 °С. В вакуумированной системе наблюдалось уменьшение массы углерода смеси при температуре близкой к 500 °С по причине взаимодействия его с остаточным кислородом. Этот эффект проявлялся и при более высоких температурах вплоть до 900 °С. Взаимодействия компонентов механической смеси твердых фаз, в том числе оксида железа и углерода, в интервале температур 400—900 °С не наблюдалось. Напуск воздуха до давления 0,1 МПа приводил к газификации углерода. При температуре близкой к 550 °С окисление углерода активировалось и переходило в стадию горения до его полного выгорания. При этом активного восстановления не происходило. Степень восстановления α составляла <10% при температурах контактной смеси 700—900 °С. Это объясняется тем, что времени реакционного контакта оксида железа с восстановительным газом CO, образующимся при взаимодействии кислорода воздуха и углерода, недостаточно для осуществления химического превращения. Оксид углерода удаляется из реакционной зоны, не успевая вступить в восстановительный процесс.

В потоке азота при 900 °С наблюдается уменьшение массы контактной реакционной смеси в системе оксид—углерод. Степень восстановления $\alpha \leq 10\%$. Вполне возможно, что в этих условиях восстановление Fe_2O_3 проходило в две стадии, согласно представлениям А. А. Байкова о первоначальной термической диссоциации кислорода из активного (с большой поверхностной энергией) высокодисперсного оксида железа. Диссоциированный кислород взаимодействует с твердой фазой углерода [4, 5] с образованием небольшого количества восстанавливающей газовой фазы. Более высоких значений α при $T \leq 900$ °С в твердофазных взаимодействиях достигнуто не было. Из полученных результатов можно сделать заключение, что наиболее эффективно восстановление при температурах ниже 1000 °С протекает в газообразной восстановительной среде.

Эффективность газовой смеси, получаемой газификацией углерода при продувке потоком воздуха, определяли на эталонном порошке Fe_2O_3 марки ХЧ дисперсностью 1—3 мкм. Данная информация представляет интерес при использовании непосредственно металлического железного порошка при получении водорода.

Для восстановления Fe_2O_3 при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке газа, содержащего 33% CO и 67% азота, полученного в результате газификации твердого топлива в потоке воздуха, характерна минимальная скорость при $\alpha \geq 11\%$ (рис. 7, кривая 2), что свидетельствует о завершении образования магнетита (Fe_3O_4). При этом следует отметить, что кривая восстановления индивидуального высшего оксида железа в зависимости $\alpha(\tau)$ практически выходит на плато, то есть скорость восстановления в данном температурном режиме близка к нулю. Исследование кинетики восстановления в среде CO при низких температурах осложняется выпадением углерода, образующегося по реакции



Как видно из рис. 7 (кривая 3), первоначальное появление сажистого углерода при атмосферном давлении восстанавливающей среды и температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ фиксируется при $\alpha \geq 13\%$. Интенсивное выделение углерода начинается при $\alpha = 30\%$ — в стадии увеличения концентрации железа по термодинамическим причинам низкотемпературное восстановление проходит по схеме $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$. При $\alpha = 30\text{—}40\%$ (кривая 2) влияние распада CO настолько значительное, что восстановление перестает ощущаться, поскольку поверхность блокируется углеродом и одновременно увеличивается концентрация CO_2 в реакционной приповерхностной зоне. Изменяются термодинамические параметры системы, влияющие на кинетику восстановления оксидной фазы. Это подтверждается рентгеновскими данными (таблица), согласно которым в период времени, соответствующего достижению $\alpha = 35\text{—}40\%$ ($500\text{ }^\circ\text{C}$), концентрация FeO и Fe очень незначительна. Повышение температуры до $750\text{ }^\circ\text{C}$ способствует увеличению скорости восстановления в стадии $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ (рис. 7, кривая 3). Замедление процесса наступает при $\alpha > 25\%$ и особенно ощутимо при $\alpha > 33\%$. Вероятно, на этом этапе затруднено образование зародышей железа. Восстановленные образцы

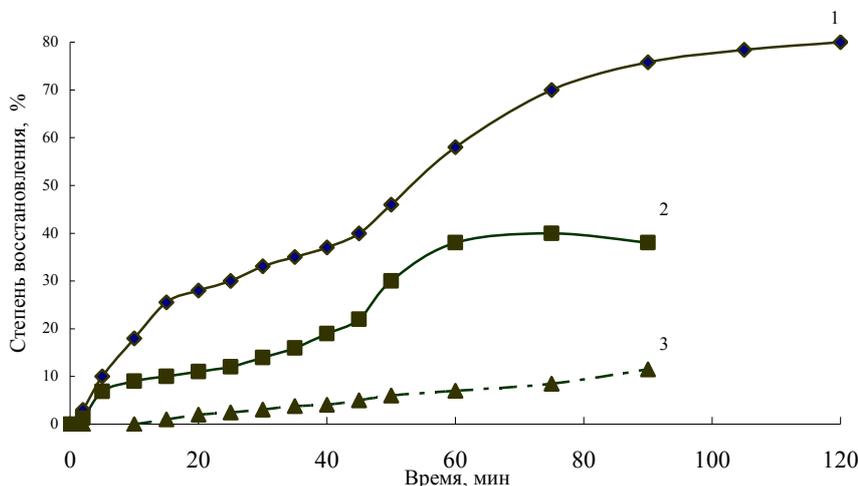


Рис. 7. Кинетика восстановления порошка Fe_2O_3 при 750 (1) и $500\text{ }^\circ\text{C}$ (2) в среде, содержащей 33% CO и 67% азота: 3 — доля углерода, осажденного на поверхности восстанавливаемого оксида железа при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Интенсивности I/I_0 характерных отражений фаз по отношению к эталонным рентгенограммам в зависимости от параметров восстановления

Восстановление			Фазовый состав			
$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	Среда	Fe_3O_4	FeO	Fe	FeC
500	1,0	CO	С	Сл	Сл	Сл
500	1,3	H_2	С	Сл	Сл	Нет
750	0,5	CO	Сл	Ср	С	—
750	1,0	CO	Сл	Ср—Сл	С	Сл
750	1,3	H_2	Сл	Ср.	С	Нет

Примечание: С — сильная, Ср — средняя и Сл — слабая интенсивности линий.

содержат углерод в пределах 0,1—0,2%. Наряду с этим при всех температурах восстановления в конечном продукте присутствует примесь образовавшегося карбида железа.

Уменьшение содержания углерода объясняется как изменением термодинамических условий распада CO, так и возможностью взаимодействия углерода с образовавшимся CO_2 и непосредственно с кислородом реагирующей твердой фазы.

Рентгенофазовый анализ показал, что промежуточные фазы Fe_3O_4 и FeO присутствуют как при низко-, так и при высокотемпературном восстановлении Fe_2O_3 . При низкотемпературном восстановлении линии вюстита (FeO) более слабые, чем линии магнетита и железа. Это свидетельствует не о накоплении, а о быстром превращении термодинамически неустойчивой фазы FeO , которая появляется согласно принципу ориентационно-размерных соответствий [4]. Для замедления восстановления в среде водорода, необходимого для фиксирования промежуточных фаз превращения Fe_2O_3 , уменьшали парциальное давление водорода до 133 Па. Результаты рентгенофазового анализа при $\alpha = 35\text{—}40\%$ представлены в таблице.

Перспективно использование в технологических процессах преобразования многокомпонентной смеси отходов металлургического производства гелиоустановок — источников солнечной энергии для получения водорода железопаровым методом. При поверхностном нагреве наблюдается градиент температур по глубине реактора. В связи с этим исследования необходимо провести в неизотермических условиях при повышении температуры реакционного объема системы от 20 до 1000 $^\circ\text{C}$. Наиболее оптимальным вариантом конструкции компактной установки является совмещение участка газификации твердого топлива и реактора с железосодержащей смесью, используемой для получения водорода. В этом случае необходима корреляция температурных режимов получения газа-восстановителя и восстановления оксида железа. Следует отметить, что для наиболее полного восстановления оксидов железа состав получаемого восстановительного газа должен соответствовать оптимальным термодинамическим показателям по содержанию моно- и диоксида углерода. Соотношение CO/CO_2 влияет не только на предельно достигаемую степень восстановления α , но и на скорость преобразования промежуточных оксидных фаз.

На рис. 8 приведены кинетические зависимости восстановления железа многокомпонентной смеси отходов металлургического производства от времени и температуры. Исследование химических превращений проводили как в неизотермическом режиме, так и при постоянной температуре 900 °С (кривая 2). Режим повышения температуры описывается кривой 1а. Воздух подавался в реактор через слой активированного угля со скоростью 50 мл/мин. Заметная газификация активированного угля при воздействии на него кислорода воздуха начиналась в температурном интервале 450—500 °С. Восстановительные свойства получаемого генераторного газа зависят от объемной скорости поступающего воздуха и улучшаются с увеличением температуры. Как видно из рис. 8 (кривая 1), при температуре реакционного объема близкой к 500 °С потеря кислорода оксидом железа, то есть степень восстановления, не превышает 5%. В данном случае происходит незначительное удаление слабосвязанного кислорода Fe_2O_3 . Это значение α остается практически постоянным до 750 °С. Однако, исходя из приведенных данных, видно, что в температурном интервале 500—700 °С восстановление в начальном этапе в среде СО протекает довольно интенсивно. В данном эксперименте невысокая степень восстановления обусловлена термодинамическим температурным фактором. При низких температурах газификации углерода содержание CO_2 превышает содержание СО. Восстановительная способность образующегося газа незначительна. По термодинамическим причинам, в соответствии с величиной константы равновесия протекающих реакций, не происходит глубокого восстановления Fe_2O_3 . Повышение температуры реакционных зон указанных участков до $T \geq 800$ °С приводит к интенсификации восстановления. Скорость восстановления при 830 °С и $\alpha = 20\%$ составляла $1,23 \text{ ч}^{-1}$. В неизотермическом режиме при достижении 850 °С

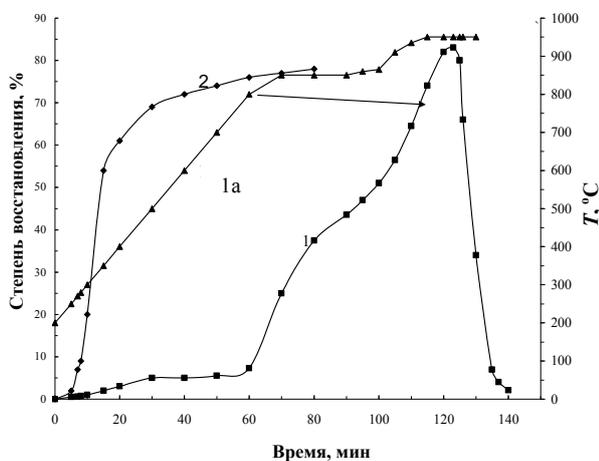


Рис. 8. Зависимость степени восстановления Fe_2O_3 , содержавшегося в смеси отходов, от времени в неизотермическом режиме (1) и при постоянной температуре 900 °С (2): 1а — изменение температуры во времени в неизотермическом процессе. Среда — смесь монооксида углерода с азотом.

и $\alpha = 33\%$ (см. рис. 8, кривые 1, 1а) происходит замедление процесса с последующим ускорением при выдержке реакционной системы при этой температуре. Повышение температуры по режиму кривой 1а приводит к увеличению скорости восстановления до $1,07 \text{ ч}^{-1}$. При достижении $\alpha = 82\%$ восстановление практически прекращается. Максимальное достижение степени восстановления при приведенном температурном режиме участков газификации углерода активированного угля и превращения оксида железа составляло 83% . Следует отметить, что по мере выгорания углерода изменяются восстановительные свойства газовой среды в связи с переходом ее в окислительную. Это объясняется увеличением объемной скорости потока воздуха. В результате происходит проскок кислорода воздуха через слой углерода. В данном случае возможно также выгорание СО — составляющей в реакционном объеме реактора. Как видно из рис. 8, в образовавшейся среде (кривая 1) восстановленное железо окисляется. Степень восстановления $\alpha \rightarrow 0$. Скорость восстановления Fe_2O_3 в среде монооксида углерода существенно зависит от температуры процесса. От температуры реакционной зоны зависит не только скорость удаления кислорода, но и эффекты блокировки поверхности восстанавливаемого оксида железа осаждающимся углеродом и удаления углерода по мере повышения температуры за счет взаимодействия его с кислородом оксида и с образующимся при восстановлении CO_2 — составляющей газовой фазы.

На рис. 8 (кривая 2) приведена кинетическая зависимость от времени восстановления Fe_2O_3 при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$ после окисления восстановленного железа. Скорость восстановления при достижении $\alpha = 25\%$ составляла $4,28 \text{ ч}^{-1}$. При достижении $\alpha = 33\%$ скорость процесса начинает уменьшаться и при $\alpha = 60\%$ $W = 0,69 \text{ ч}^{-1}$. Следует отметить разный характер кривых первичного восстановления в неизотермических условиях и при постоянной температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$. В изотермическом режиме ($900 \text{ }^\circ\text{C}$) падения скорости восстановления при $\alpha > 30\%$ не наблюдается. По всей вероятности, при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше стадия образования зародышей железа на FeO не является лимитирующей. Процесс после достижения степени восстановления 60% переходит в диффузионную стадию и в интервале $\alpha = 70\text{—}80\%$ скорость процесса значительно ниже скорости первичного восстановления оксида железа многокомпонентной смеси и составляет $0,1 \text{ ч}^{-1}$. Уменьшение скорости восстановления в СО по сравнению со средой водорода зависит не только от химической активности восстанавливающих газов, но также и от блокировки поверхности восстанавливаемого железа осаждающимся углеродом. Из приведенных данных следует, что восстановление оксидов железа многокомпонентной смеси отходов в среде газифицированного углерода удовлетворительно протекает при температуре выше $850 \text{ }^\circ\text{C}$, то есть в режиме, который можно применить для получения водорода.

При использовании отходов металлургического производства в процессе получения водорода необходима информация о кинетических особенностях не только восстановительных, но и окислительных стадий восстановленных соединений железа. Необходимо определить изменение активности железа в многоциклических редоксциклах в жестких условиях его окисления как в воздушной среде, так и в парах воды в процессе получения водорода.

На рис. 9 приведены кинетические зависимости степени окисления восстановленного железа, содержащегося в отходах металлургического производства, от времени и температуры. Восстановленные частицы железа, находящиеся на поверхности примесных составляющих CaO, SiO₂ и других, очень активно проявляют себя в окислительных процессах в воздушной среде не только при атмосферном давлении, но и при пониженном, то есть при пониженных концентрациях окислителя. В случае напуска воздуха в вакуумированную систему при 100 °С наблюдалось интенсивное, практически мгновенное взаимодействие кислорода воздуха с эффектом самовозгорания восстановленного железа. В связи с этим изучали окислительные процессы в начальной стадии при пониженных давлениях — от 133,3 до 1,33 Па. Как видно из рис. 9 (кривая 5), при $\alpha < 9\%$, $P = 133,3$ Па и 500 °С происходит интенсивное окисление железа со скоростью 1,7 ч⁻¹.

При достижении степени окисления $\alpha \sim 10\%$ скорость процесса начинает замедляться. Происходит переход окислительной стадии в диффузионную область. Поверхность частиц железа пассивируется. Повышение давления воздуха до 665 Па и выше не приводит к увеличению скорости процесса. В интервале $\alpha \approx 40\text{—}57\%$ процесс стабильно протекает в диффузионной области. Скорость процесса составляет 0,12 ч⁻¹. При дальнейшем повышении давления воздуха до 0,1 МПа скорость также не увеличивается при 500 °С. Лимитирующим становится диффузионный процесс, а скорость диффузии кислорода воздуха при 500 °С незначительна. Выдержка частиц железа в течение 20 ч при повышении давления воздушной среды от 1,33 до 133,3 Па (20 °С) способствует

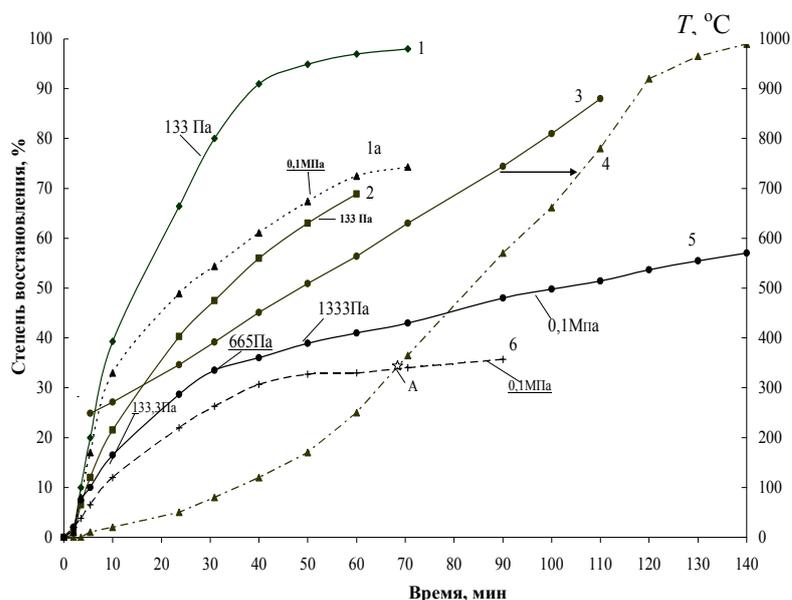


Рис. 9. Временная зависимость степени окисления оксида железа многокомпонентной смеси от давления и температуры (°С) газовой среды: 1 — 900; 1а — 570; 2 — 800; 3 — изменение температуры во времени ($T = f(\tau)$) относится ко второй координате y ; 4 — окисление в неизотермическом временном режиме; 5 — 500; 6 — 370.

также пассивации поверхности активных частиц железа и обеспечивает их устойчивость в нормальных условиях. Начало окисления пассивированных частиц железа многокомпонентной смеси (рис. 9, кривая 4) при 0,1 МПа в неизотермических условиях при повышении температуры со скоростью 6 град/мин наблюдалось при ~ 250 °С. Кривая зависимости $\alpha = f(T, \tau)$ имеет S-образный характер, что свидетельствует о влиянии на экзотермический процесс окисления железа повышения температуры реакционной зоны. При достижении степени окисления 25% и $T = 550$ °С скорость стабилизируется и ее зависимость имеет линейный характер. В данном случае проявляется компенсационный эффект. Затруднение диффузии по мере возрастания степени окисления и толщины оксидной пленки компенсирует повышение температуры, влияющее на увеличение скорости окисления. При $\alpha = \sim 90\%$ процесс замедляется. Максимальная степень окисления многокомпонентной смеси $\approx 98\%$ в условиях указанной скорости поднятия температуры достигается при $T > 900$ °С. Следует отметить высокую химическую активность только что восстановленных частиц железа многокомпонентной смеси. В изотермических условиях при 800 °С (рис. 9, кривая 2) и давлении воздуха 133,3 Па начальная скорость окисления составляла 2,4 ч⁻¹. При достижении степени окисления 20% (формирования FeO) скорость процесса уменьшается до 0,75 ч⁻¹ и при $\alpha > 60\%$ составляет 0,21 ч⁻¹. Повышение температуры процесса до 900 °С приводит к увеличению скорости окисления до 6,0 ч⁻¹ с эффектом затухания процесса при $\alpha \sim 25\%$. При степени окисления 35—80% скорость практически не меняется и составляет $\approx 1,12$ ч⁻¹. После достижения $\alpha = 80\%$ наблюдается затухание процесса. Степень окисления достигает 97—98% при $P = 133,3$ Па и $T = 940$ °С за 70 мин. Окисление при 0,1 МПа (атмосферном давлении) приводило к возгоранию восстановленной смеси.

Представляло интерес исследование влияния восстановительной среды, содержащей 33% СО и 67% азота, на активность поверхности восстановленного железа при окислении в воздушной среде. Окисление проводили при давлении воздуха 0,1 МПа и температурах 370 (кривая 6) и 570 °С (кривая 1а) (рис. 9). Предварительно восстановленное железо пассивировали в течение 20 ч в нормальных условиях при постепенном вытеснении восстанавливающего газа потоком воздуха. Пассивация поверхности оказывает влияние на скорость и начальную температуру окисления. При температурах выше 500 °С, в начальной стадии окисления ($\alpha < 11\%$), скорость незначительно зависит от концентрации окисляющей составляющей в газовой фазе (рис. 9, кривые 1а и 5). Это свидетельствует о приближении порядка реакции окисления в приведенных условиях к нулевому значению, потому что концентрация адсорбированного газа в приповерхностном слое сравнима, несмотря на разницу давления газовой фазы (энергия адсорбции кислорода велика в связи с большим сродством его к электрону железа). После образования поверхностной оксидной защитной пленки процесс окисления переходит в диффузионную область. Скорость процесса начинает зависеть как от температуры, так и от концентрации окислителя в газовой фазе. При постепенном повышении давления (концентрации) газовой среды от 133,3 Па до 0,1 МПа образуется более совершенная, плотная структура оксидной пленки,

которая затрудняет диффузию кислорода в решетку железа. Скорость и степень окисления имеют меньшее значение по сравнению со скоростью преобразования системы с более дефектной структурой, образующейся при быстром протекании окисления неблокированного металлического железа. Повышение давления воздуха до 0,1 МПа (кривая 1а, 570 °С) способствует более интенсивному окислению с достижением $\alpha = 72\%$. В данном случае также может оказывать влияние и экзотермичность развивающейся окислительной реакции. Происходит повышение температуры в реакционном объеме за счет выделения энергии при экзотермическом процессе и, соответственно, ускорение диффузионной стадии. Эффект влияния формирования защитной пленки на протекающий окислительный процесс виден при анализе кривых 4 и 6 (рис. 9) в точке их пересечения А. Степень окисления 33% при 370 °С достигается за 68 мин. При медленном повышении температуры (кривые 3, 4) это же значение α достигается при $T \geq 600$ °С. Следует отметить, что скорость процесса в диффузионной области при 570 °С и давлении 0,1 МПа приближается к скорости процесса, проходящего при более высокой температуре 800 °С и $P = 133,3$ Па (кривая 2). Проявляется концентрационно-температурный эффект реакции в приведенных значениях α . Таким образом, скорость и глубина окисления, а также структура образующейся оксидной пленки и ее защитные свойства во многом зависят от начальных стадий формирования оксидной фазы на поверхности частиц металла в газовой среде с различной концентрацией окислителя.

На рис. 10 приведена рентгенограмма многокомпонентной смеси после окисления на воздухе при 900 °С. На рентгенограмме выявляется пик диоксида кремния. Можно предположить, что происходит переход SiO_2 из

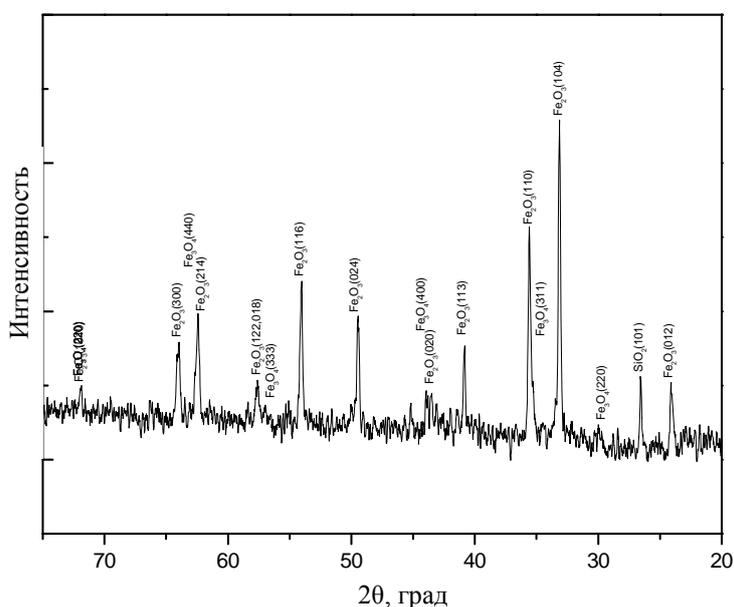


Рис. 10. Рентгенограмма многокомпонентной смеси железосодержащих отходов металлургического производства после окислительного процесса на воздухе при $T = 900$ °С.

состояния соединения в свободное рентгеноопределяемое состояние. Других оксидных примесных составляющих не наблюдается. Рентгенограмма многокомпонентной смеси после пятикратного циклического окисления не претерпевает принципиальных изменений. Окисление металлического железа системы, содержащей примесные оксиды, которые могут оказывать влияние на кинетические параметры процесса, протекает до образования высшего оксида Fe_2O_3 с небольшим содержанием Fe_3O_4 .

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что оксиды железа, содержащиеся в многокомпонентной смеси отходов ОАО “МК “Азовсталь”, находятся в реакционнодоступном состоянии для восстанавливающих реагентов и могут быть использованы для получения водорода железопаровым методом. В первичных циклах восстановительных процессов (после окисления восстановленного железа) как оксиды железа, так и восстановленный металл показывают высокую реакционную активность. После проведения пяти циклов периодических процессов окисления—восстановления химическая активность частиц железа уменьшается. Наблюдается снижение скорости процесса и степени восстановления железа. Это свидетельствует о протекающей агрегации железосодержащих частиц. Окислительные и восстановительные процессы желательнее проводить при температурах ниже $1000\text{ }^{\circ}C$ для исключения активного спекания частиц железа и, соответственно, потери активности реакционной массы. При температурах ниже $1000\text{ }^{\circ}C$ наиболее эффективно процесс восстановления протекает в газообразной восстановительной среде.

1. *Зенков В. С., Лавренко В. А., Кабанец М. А.* Установка для исследования гетерогенных процессов взаимодействия материалов с диссоциированными газами // Журн. физ. химии. — 1974. — **48**, № 5. — С. 1300—1302.
2. *Зенков В. С.* Влияние условий восстановления $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ на кинетику, фазовый состав и дисперсность продуктов реакции // Актуальные проблемы в материаловедении. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1996. — С. 117—132.
3. *Зенков В. С.* Адсорбционные процессы на геттерах газообразных продуктов восстановления оксидов металлов // Современные достижения в области физического материаловедения. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1995. — С. 42—56.
4. *Ростовцев С. Т.* Теория металлургических процессов. — М.: Металлургиздат, 1956. — 515 с.
5. *Васютинский Н. А.* Термодинамика и кинетика процессов восстановления металлов. — М.: Наука, 1972. — 347 с.