

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСІВ ВІДНОВЛЕННЯ З ВЮСТИТУ ЗАЛІЗА І ЙОГО НАВУГЛЕЦЮВАННЯ ТВЕРДИМ ВУГЛЕЦЕМ

Пантейков С. П.

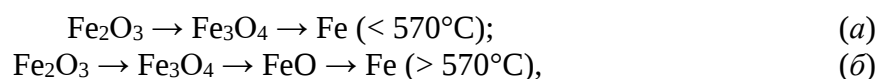
Дніпровський державний технічний університет,
канд. техн. наук, доцент, Україна

Анотація. Тези доповіді присвячені математичному моделюванню кінетики процесу відновлення металевого заліза з поодинокого шматка відновленої до стану вюститу залізної руди, основними ланками якого є розплавлення вюститу і відновлення з нього металевого заліза з утворенням монооксиду вуглецю. Розроблена автором математична модель передбачає вирішення задачі Стефана методом Дюзінбера для шматка відновленої руди (вюститу). Її використання дозволяє вивчати кінетику останнього етапу процесу ступінчастого відновлення заліза з його навуглецюванням при використанні як відновника твердого вуглецю при необхідних розмірах шматків залізної руди і різних температурах процесу відновлення. Розроблена математична модель може бути використана в наступному для розробки математичної моделі повного процесу отримання заліза із залізрудних матеріалів, що складається з послідовних етапів непрямого (газом CO) і прямого (твердим вуглецем) відновлення.

Ключові слова: вюстит, залізо, відновлення, твердий вуглець, кінетика, математична модель, задача Стефана, метод Дюзінбера.

Вступ. Інтерес до процесів отримання заліза безпосередньо з різноманітних залізрудних матеріалів в пічах прямого відновлення різними відновниками в останні роки різко підвищився. Пов'язано це, вірогідно, з екологічними питаннями та одночасним підвищенням ресурсозберігаючої ефективності процесів прямого отримання заліза, особливо це актуально для одностадійного одержання сталі з шихти, що містить оксиди заліза.

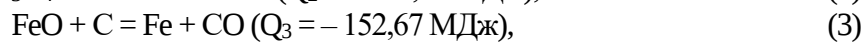
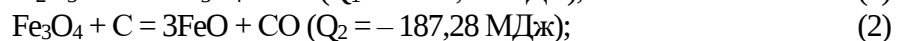
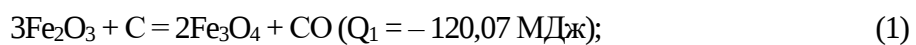
Загальновідомо, що відновлення заліза з його оксидів відбувається поетапно – за рахунок перетворення кожного вищого оксиду заліза на наступний (нижчий) оксид заліза і наприкінці – перетворення найнижчого оксиду заліза на металеве залізо. Все це відбувається за рахунок послідовного відщеплення атомів кисню від оксидів заліза за нижченаведеними схемами:



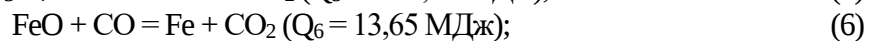
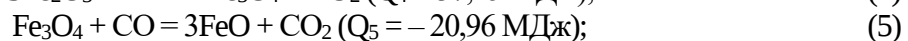
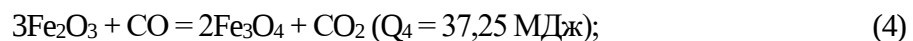
при цьому інтерес металургів, як правило, прикутий до високотемпературної схеми (б).

Процес відновлення заліза відноситься до складних фізико–хімічних процесів, термодинамічні та кінетичні умови яких безперервно змінюються в силу одночасного перебігу взаємопов'язаних фізичних явищ і хімічних перетворень, на які, в свою чергу, впливають температури процесів відновлення та їх зміна.

Вважають, що відновлення заліза з його оксидів відбувається як за реакціями прямого відновлення (твердим вуглецем) заліза:



так і за реакціями непрямого відновлення (газами–відновниками), у тому числі за допомогою відновного газу CO:



при цьому ендотермічну реакцію (3) прямого відновлення заліза чомусь всупереч положенням термодинаміки завжди замінюють екзотермічною реакцією (6) непрямого відновлення заліза газом CO у купі з ендотермічною реакцією (7) утворення CO при газифікації твердого вуглецю C, що носить назву «реакція Белла–Будуара»:



яка є важливою з точки зору забезпечення непрямого відновлення оксидів заліза у відновних печах за реальних температур процесу.

Основний матеріал

Однак, як показали термодинамічні аналізи [1, 2] хімічних реакцій (4)–(6), газ CO не може бути відновником заліза з його найнижчого оксиду (вюститу) понад певне значення температури: за даними автора роботи це значення становить 765°C, згідно з різними літературними джерелами [3–5] значення цієї температури знаходиться у діапазоні 327–777°C. Тобто непряме відновлення у відновних печах при високих температурах реального металургійного процесу може відбуватися лише за реакціями (4) і (5) [6], а залізо з вюститу при високих температурах (> 1100°C) відновлюється виключно

за рахунок твердого вуглецю С [7–9] за реакцією (3) – тобто точно так, як і марганець, який є найближчим «родичем» заліза в Періодичній системі хімічних елементів.

Це свідчить про те, що всі існуючі математичні моделі, які описують кінетику процесу ізотермічного відновлення металевого заліза з вюститом газом СО, у тому числі з наступним науглецюванням відновленого заліза, є не зовсім коректними в силу вищевикладеного наукового факту, вперше встановленого [10] автором цієї роботи, що робить актуальним розробку математичної моделі останнього етапу відновлення заліза у відновній схемі (б) твердим вуглецем С. Причому, як виявив наступний термодинамічний аналіз [11], науглецювання заліза при його відновленні з FeO також неможливе за рахунок газу СО при температурах відновлення заліза у відновних печах.

Для математичного опису останнього етапу процесу відновлення заліза за схемою (б) твердим вуглецем С вибрали зональну модель відновлення шматка залізної руди правильної геометричної форми (кулі), що складається з найнижчого оксиду заліза – вюститу (FeO).

Механізм відновлення поодинокого шматка відновленої залізної руди, основним компонентом якої є вюстит, до металевого заліза твердим вуглецем С складається з наступних послідовних і паралельних стадій:

1. Нагрівання і плавлення зони (шару) FeO на поверхні шматка руди (рис. 1).
2. Відновлення заліза з FeO за рахунок твердого вуглецю С за реакцією (3).
3. Навуглецювання відновленого заліза за рахунок твердого вуглецю С.

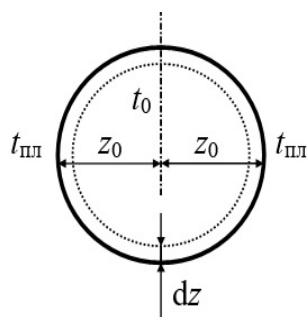


Рисунок 1 – Розрахункова область розподілу температур за радіусом шматка руди

Математичний опис процесу нагрівання шматка руди і плавлення на його поверхні шару FeO має наступний вигляд [12]:

Рівняння теплопровідності:

$$c \cdot \rho \cdot \frac{\partial t(x, \tau)}{\partial \tau} = \lambda \cdot \left(\frac{\partial^2 t(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial t(x, \tau)}{\partial x} \right), 0 < x < z(\tau), \tau > 0 \quad (8)$$

Початкові умови:

$$t(x, 0) = t_0, 0 < x < z(0), z(0) = z_0. \quad (9)$$

Граничні умови:

$$\frac{\partial t(0, \tau)}{\partial x} = 0, \tau > 0; \quad (10)$$

– у період нагрівання

$$-\lambda \cdot \frac{\partial t(x, \tau)}{\partial x} = \alpha \cdot (t_c - t(x, \tau)), x = z(\tau); \quad (11)$$

– у період розплавлення

$$-\rho \cdot L \cdot \frac{dz(\tau)}{d\tau} = \alpha \cdot (t_c - t(x, \tau)) - \lambda \cdot \frac{\partial t(x, \tau)}{\partial x}, x = z(\tau); t(x, \tau) = t_{пл}, \quad (12)$$

де c , ρ , λ – відповідно теплоємність, щільність і теплопровідність матеріалу шматка руди; t_0 , z_0 – відповідно початкові температура і розмір шматка руди; t_c , $t_{пл}$ – відповідно температури навколишнього середовища і плавлення матеріалу шматка руди; x – поточний розмір шматка руди; α – коефіцієнт тепловіддачі конвекцією від навколишнього середовища; L – теплота фазового переходу (прихована теплота плавлення) матеріалу шматка руди; τ – час процесу.

Для вирішення даної задачі Стефана використовуємо явну різницеву схему розрахунку із застосуванням методу Дюзінбера (Duzinberre) [12]. Температура плавлення матеріалу руди (вюститу) приймалася на підставі даних діаграми двокомпонентної системи «вюстит–кремнезем». Ступінь відновлення заліза з FeO в залежності від температури процесу відновлення приймалася на основі літературних даних. Ступінь науглецювання відновленого заліза за рахунок твердого вуглецю C приймалася на підставі даних діаграми стану сплавів «залізо–вуглець».

Розроблена математична модель разом із розробленою раніше [13] математичною моделлю кінетики ступінчастого процесу непрямого відновлення вюститу з гематиту газом CO може бути використана в наступному для розробки математичної моделі повного процесу отримання Fe за схемою (б), що складається з послідовних етапів непрямого (газом CO) і прямого (твердим вуглецем C) відновлення.

Висновки. Математична модель дозволяє вивчати кінетику етапів процесу відновлення заліза з вюститу з використанням як відновника твердого вуглецю при необхідних розмірах шматків відновленої до FeO залізної руди і різних температурах процесу відновлення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пантейков С. П. Розрахунок температур перебігу хімічних реакцій процесу ступінчастого відновлення заліза з гематиту газом CO і газифікації твердого вуглецю за існуючими формулами і за стандартними значеннями ентальпії та ентропії речовин. Збірник наукових праць ДДТУ (технічні науки): Кам'янське, Україна: Видавництво ДДТУ. – 2021. Вип. 2(39). С. 16–26. DOI:10.31319/2519-2884.39.2021.2.
2. Пантейков С. П. Розрахунок температур перебігу хімічних реакцій процесу ступінчастого відновлення заліза з гематиту газом CO і газифікації твердого вуглецю за мірами хімічної спорідненості речовин до кисню. International Science Journal of Engineering & Agriculture (Poland). – June 2022. Vol. 1(2). pp. 1–8. DOI:10.46299/J.ISJEA.20220102.1.
3. Panteikov S. P. O temperaturakh protekaniya reaktsyi vosstanovleniya zheleza yz hematytazha zom CO s pozytsiyi termodinamyky: Presented at the Abstracts of the IX-th International Scientific and Practical Conference “Trends of development modern science and practice”, Stockholm, Sweden, November 16–19, 2021. pp. 568–574. DOI:10.46299/ISG.2021.II.IX [in Russian].
4. Panteikov S. P. O vliyany stepeny khymycheskoho srodstva veshchestv k kyslorodu na vozmozhnost protekaniya reaktsyi vosstanovleniya zheleza yz hematytazha zom CO: Presented at the Abstracts of the X-th International Scientific and Practical Conference “Science foundations of modern science and practice”, Athens, Greece, November 23–26, 2021. pp. 640–648. DOI:10.46299/ISG.2021.II.X [in Russian].
5. Using Ellingham diagram, how to determine that in between C and CO which is better reducing agent? URL: <https://socratic.org/questions/using-ellingham-diagram-how-to-determine-that-in-between-c-and-co-which-is-bette> [in English].
6. Panteikov S. P. O priamom y kosvennom vosstanovlenyy zheleza: In Monografia pokonferencyjna “Science, research, development #41. Technics and technology”, Belgrade, Republika Srbija, 30.05.2021–31.05.2021. Eds. Warszawa, Poland: Sp. z o.o. «Diamond trading tour» – 2021. pp. 37–43. URL: http://konferentsiya.com.ua/files/113_07_vi_2021.pdf [in Russian].
7. Panteikov S. P. O temperaturakh protekaniya reaktsyi vosstanovleniya zheleza yz hematytazha tvėrdym uhlerodom s pozytsiyi termodinamyky: Presented at the Proceedings of the VI-th International Scientific and Practical Conference “Innovations technologies in science and practice”, Haifa, Israel, February 15–18, 2022. pp. 539–548. DOI:10.46299/ISG.2022.I.VI [in Russian].
8. Panteikov S. P. O vliyany stepeny khymycheskoho srodstva veshchestv k kyslorodu na vozmozhnost protekaniya reaktsyi vosstanovleniya zheleza yz hematytazha tvėrdym uhlerodom: Presented at the Proceedings of the XIV-th International Scientific and Practical

Conference “Theoretical and science bases of actual tasks” Lisbon, Portugal, April 12–15, 2022. pp. 618–627. DOI:10.46299/ISG.2022.1.14 [in Russian].

9. Panteikov S. P. Opredelenye temperatur protekaniya reaktsyi vosstanovleniya zheleza yz hematyta tvrdym uhlerodom po stepeny khymicheskoho srodstva veshchestv k kyslorodu: Presented at the Proceedings of the XVIII-th International Scientific and Practical Conference “Advancing in research, practice and education”, Florence, Italy, May 10–13, 2022. pp. 634–644. DOI:10.46299/ISG.2022.1.18 [in Russian].

10. Panteikov S. P. O vozmozhnomy vosstanovleniya viustyta monooksydom uhleroda: In Monografia pokonferencyjna “Science, research, development #31. Technics and technology”, Rotterdam, Koninkrijk der Nederlanden, 30.07.2020–31.07.2020. Eds. Warszawa, Poland: Sp. z o.o. «Diamond trading tour». – 2020. pp.8–11. URL: http://konferentsiya.com.ua/files/7_viii_2020s.pdf [in Russian].

11. Пантейков С. П. Термодинамічний аналіз умов перебігу хімічних реакцій науглецювання заліза газом СО при відновленні з вюститу. Вісник Приазовського державного технічного університету: зб. наук. праць. Серія: Технічні науки. Дніпро: ДВНЗ «Приазов. держ. техн. ун-т» – 2024. Вип. 49, Том 1. С. 175–183. DOI:10.31498/2225-6733.49.1.2024.321243.

12. Пантейков С. П. Математичне моделювання технологічних та фізичних процесів в металургії: Лабораторний практикум. Кам'янське: ДДТУ. – 2022. 156 с. ISBN 978-966-175-228-2.

13. Пантейков С. П. Математичне моделювання кінетики ступінчастого процесу непрямого відновлення вюститу з гематиту газом СО // «Інформаційні технології і автоматизація – 2024»: Матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції (31 жовтня – 1 листопада 2024 р., м. Одеса, Україна). – Одеса, 2024. С. 86–88. URL: <https://ontu.edu.ua/itia> <https://ontu.edu.ua/download/konfi/2024/Collection-of-abstracts-of-the-conference-ITIA-2024.pdf>.

MATHEMATICAL MODELING OF THE KINETICS OF REDUCTION PROCESSES FROM WUSTITE OF IRON AND ITS CARBONIZATION WITH SOLID CARBON

Sergei Panteikov

Abstract. *The abstract of the report is devoted to mathematical modeling of the kinetics of the process of metallic iron reduction from a single piece of iron ore reduced to the state of wustite, the main links of which are the melting of wustite and the reduction of metallic iron with the formation of carbon monoxide. The mathematical model developed by the author assumes the solution of the Stefan problem by the Duzinberre method for a piece of reduced ore (wustite). Its use allows studying the kinetics of the last stage of the process of stepwise reduction of iron with its carburization when using solid carbon as a reducing agent at the required sizes of iron ore pieces and various temperatures of the reduction process. The developed mathematical model can be used subsequently to develop a mathematical model of the complete process of obtaining iron from iron ore*

materials, consisting of successive stages of indirect (CO gas) and direct (solid carbon) reduction.

Keywords: *wustite, iron, reduction, hard carbon, kinetics, mathematical model, Stefan problem, Duzinberre method.*

REFERENCE

1. Panteikov S. P. Rozrakhunok temperatur perebiu khimichnykh reaktsii protsesu stupinchastoho vidnovlennia zaliza z hematytu hazom CO i hazyfikatsii tverdoho vuhletsiu za isnuichymy formulamy i za standartnymy znachenniamy entalpii ta entropii rehovyn. Zbirnyk naukovykh prats DDTU (tekhnichni nauky): Kamianske, Ukraina: Vydavnytstvo DDTU. – 2021. Vyp. 2(39). S. 16–26. DOI:10.31319/2519-2884.39.2021.2 [in Ukrainian].
2. Panteikov S. P. Rozrakhunok temperatur perebiu khimichnykh reaktsii protsesu stupinchastoho vidnovlennia zaliza z hematytu hazom CO i hazyfikatsii tverdoho vuhletsiu za miramy khimichnoi sporidnenosti rehovyn do kysniu. International Science Journal of Engineering & Agriculture (Poland). – June 2022. Vol. 1(2). pp. 1–8. DOI:10.46299/J.ISJEA.20220102.1 [in Ukrainian].
3. Panteikov S. P. O temperaturakh protekanyia reaktsyi vosstanovlenyia zheleza yz hematyta hazom CO s pozytsyi termodynamyky: Presented at the Abstracts of the IX-th International Scientific and Practical Conference “Trends of development modern science and practice”, Stockholm, Sweden, November 16–19, 2021. pp. 568–574. DOI:10.46299/ISG.2021.II.IX [in Russian].
4. Panteikov S. P. O vlyiany stepeny khymycheskoho srodstva veshchestv k kyslorodu na vozmozhnost protekanyia reaktsyi vosstanovlenyia zheleza yz hematyta hazom CO: Presented at the Abstracts of the the X-th International Scientific and Practical Conference “Science foundations of modern science and practice”, Athens, Greece, November 23–26, 2021. pp. 640–648. DOI:10.46299/ISG.2021.II.X [in Russian].
5. Using Ellingham diagram, how to determine that in between C and CO which is better reducing agent? URL: <https://socratic.org/questions/using-ellingham-diagram-how-to-determine-that-in-between-c-and-co-which-is-bette> [in English].
6. Panteikov S. P. O priamom y kosvennom vosstanovlenyy zheleza: In Monografia pokonferencyjna “Science, research, development #41. Technics and technology”, Belgrade, Republika Srbija, 30.05.2021–31.05.2021. Eds. Warszawa, Poland: Sp. z o.o. «Diamond trading tour» – 2021. pp. 37–43. URL: http://konferentsyia.com.ua/files/113_07_vi_2021.pdf [in Russian].
7. Panteikov S. P. O temperaturakh protekanyia reaktsyi vosstanovlenyia zheleza yz hematyta tvėrdym uhlerodom s pozytsyi termodynamyky: Presented at the Proceedings of the VI-th International Scientific and Practical Conference “Innovations technologies in science and practice”, Haifa, Israel, February 15–18, 2022. pp. 539–548. DOI:10.46299/ISG.2022.I.VI [in Russian].
8. Panteikov S. P. O vlyiany stepeny khymycheskoho srodstva veshchestv k kyslorodu na vozmozhnost protekanyia reaktsyi vosstanovlenyia zheleza yz hematyta tvėrdym uhlerodom: Presented at the Proceedings of the XIV-th International Scientific and Practical

Conference “Theoretical and science bases of actual tasks” Lisbon, Portugal, April 12–15, 2022. pp. 618–627. DOI:10.46299/ISG.2022.1.14 [in Russian].

9. Panteikov S. P. Opredelenye temperatur protekaniya reaktsyi vosstanovleniya zheleza yz hematyta tvërdym uhlerodom po stepeny khymicheskoho srodstva veshchestv k kyslorodu: Presented at the Proceedings of the XVIII-th International Scientific and Practical Conference “Advancing in research, practice and education”, Florence, Italy, May 10–13, 2022. pp. 634–644. DOI:10.46299/ISG.2022.1.18 [in Russian].

10. Panteikov S. P. O vozmozhnomy vosstanovleniya viustyta monooksydom uhleroda: In Monografia pokonferencyjna “Science, research, development #31. Technics and technology”, Rotterdam, Koninkrijk der Nederlanden, 30.07.2020–31.07.2020. Eds. Warszawa, Poland: Sp. z o.o. «Diamond trading tour». – 2020. pp.8–11. URL: http://konferentsiya.com.ua/files/7_viii_2020s.pdf [in Russian].

11. Panteikov S. P. Termodynamichniy analiz umov perebihu khimichnykh reaktsii navuhletsivannia zaliza hazom CO pry vidnovlenni z viustytu. Visnyk Pryazovskoho derzhavnoho tekhnichnoho universytetu: zb. nauk. prats. Seriya: Tekhnichni nauky. Dnipro: DVNZ «Pryazov. derzh. tekhn. un-t» – 2024. Vyp. 49, Tom 1. S. 175–183. DOI:10.31498/2225-6733.49.1.2024.321243 [in Ukrainian].

12. Panteikov S. P. Matematychni modeliuvannia tekhnolohichnykh ta fizychnykh protsesiv v metalurhii: Laboratornyi praktykum. Kamianske: DDTU. – 2022. 156 c. ISBN 978-966-175-228-2 [in Ukrainian].

13. Panteikov S. P. Matematychni modeliuvannia kinetyky stupinchastoho protsesu nepriamoho vidnovlennia viustytu z hematytu hazom CO // «Informatsiini tekhnolohii i avtomatyzatsiia – 2024»: Materialy XVII Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii (31 zhovtnia – 1 lystopada 2024 r., m. Odesa, Ukraina). – Odesa, 2024. S. 86–88. URL: <https://ontu.edu.ua/itia> <https://ontu.edu.ua/download/konfi/2024/Collection-of-abstracts-of-the-conference-ITIA-2024.pdf> [in Ukrainian].