

УДК 669.054

Ю.С. Пройдак, Я.В. Мянновская, Л.В. Камкина

## КРИТЕРИАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИНЕТИКИ И МАССОБМЕНА ПРИ СОВМЕСТНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ МАРГАНЦА И КРЕМНИЯ

*Аннотация. Показано, что при восстановлении элементов из жидких оксидных пленок в жидкие металлические фазы величина чисел Дамкелера имеет порядок  $10^{-7}$ ... $10^{-16}$ , что свидетельствует о высоких возможностях диффузионных процессов по сравнению с кинетическими и чисто кинетическом режиме процесса. Для таких условий восстановления физико-химические критерии равновесия  $Ra = 0$  и контакта  $Ko = 1$ , что указало на полную необратимость процесса и его инвариантность. Такие процессы всегда подобны и не зависят от масштаба модели, а также от преобразования переменных, характеризующих ход процесса (координаты, время).*

*Ключевые слова: моделирование, восстановление, число Дамкелера, критерий, кинетика.*

*Показано, що при відновленні елементів з рідких оксидних плівок у рідкі металеві фази величина чисел Дамкелера має порядок  $10^{-7}$ .. $10^{-16}$ , що свідчить про високі можливості дифузійних процесів в порівнянні з кінетичними і чисто кінетичному режимі процесу. Для таких умов відновлення фізико-хімічні критерії рівноваги  $Ra=0$  і контакту  $Ko=1$ , що вказало на повну незворотність процесу і його інваріантність. Такі процеси завжди подібні і не залежать від масштабу моделі, а також від перетворення змінних, що характеризують хід процесу (координати, час).*

*It is shown that the reduction of the liquid element oxide films in the liquid metal phase Damkohler number value is of the order of  $10^{-7}$ - $10^{-16}$ , reflecting the high possibilities of diffusion processes, as compared to a purely kinetic and kinetic mode process. For these conditions the recovery physicochemical equilibrium criteria  $Ra = 0$  and contact  $Co = 1$ , which indicated the complete irreversibility of the process and its invariance. These processes are always similar and do not depend on scale model, and transformation of the variables characterizing the process (the position, time).*

### Введение

В восстановительных металлургических процессах наиболее широко используется углеродотермическое восстановление. При его проведении в шахтных печах, работающих слоевым процессом, прямое восстановление осуществляется из жидких оксидных пленок, стекающих по кускам углеродистого восстановителя (кокса) [1]. В этом случае определяющее значение имеет поток углерода, расходуемого на восстановление различных элементов.

### Изложение основного материала

В общем виде реакция восстановления элемента твердым углеродом из пленки жидкого оксида с образованием пленки жидкого металла имеет вид



Уравнение гомогенного процесса образования  $i$ -го элемента  $[E]$ , кг/м<sup>3</sup>, в металлической фазе и его диффузионного переноса имеет вид:

$$\frac{\partial E}{\partial \phi} = r_i - D_i \frac{\partial^2 E}{\partial x^2}, \quad (2)$$

где  $r_i$  – скорость образования  $i$ -го элемента, кг/(м<sup>3</sup> с),  $D_i$  – коэффициент его диффузии в металлической фазе, (м<sup>2</sup>/с). Приведение уравнения (2) к безразмерному виду сделано с помощью введения безразмерных величин:

концентрации  $\rho_i = E/E_{\max}$  и координаты  $\eta = \frac{X}{\delta}$ , где  $E_{\max}$  – максимальная концентрация элемента, в качестве которой может быть принята концентрация, равновесная со шлаком,  $\delta$  – толщина пленки металла. Соответственно,  $E_i = \rho_i E_{\max}$  и  $X = \eta \cdot \delta$ . После подстановки и соответствующих преобразований будет

$$\frac{\partial \rho_i}{\text{Fo}_d} = \frac{r_i \delta^2}{D_i E_i} - \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial \eta^2}. \quad (3)$$

Таким образом, получено два критерия: число Фурье диффузионное

$\text{Fo} = \frac{D_i \cdot \tau}{\delta^2}$  и второе число Дамкелера  $\text{Da}_2 = \frac{r_i \cdot \delta^2}{D_i \cdot E_i}$ , которое является мерой отношения изменения числа молей от химической реакции к изменению числа молей от молекулярного переноса.

Можно считать, что скорость реакции с образованием металлической пленки пропорциональна произведению константы скорости реакции  $k_i$ , кг/(м<sup>3</sup> с), на концентрацию углерода и разность равновесной и текущей концентраций восстанавливаемого элемента. В начальный момент образования пленки  $[E]=0$ , при взаимодействии пленки оксида с твердым углеродом  $a_c = 1$ , то при  $P_{CO}=1$  равновесная со шлаком концентрация элемента

$$X_{[E]} = \frac{K_{P_i} \cdot X_{(EO_n)} \cdot \gamma_{(EO_n)}}{\gamma_{[E]}}. \quad (4)$$

где  $K_{P_i}$  – константа равновесия реакции восстановления (1).

Скорость реакции восстановления равна потоку углерода на поверхности контакта куска восстановителя с оксидной пленкой

$$I_{C_i} = \frac{k_i \cdot X_{(EO_n)} \cdot \gamma_{(EO_n)} \cdot K_{P_i}}{\delta_{[E]}} \text{ кг/(м}^2 \text{ с)}, \quad (5)$$

откуда  $r_i = \frac{n \cdot I_{C_i}}{\delta}$  или

$$r_i = \frac{n \cdot k_i \cdot X_{(EO_n)} \cdot \gamma_{(EO_n)} \cdot K_{P_i}}{\delta_{[E]}}. \quad (6)$$

Величина  $K_{P_i}$  введена в выражение для  $r_i$  с целью пересчета поверхностной константы скорости в объемную; принято, что реакция протекает в объеме металлической пленки.

После подстановки соответствующих величин в выражение для числа Дамкелера получено

$$Da = \frac{nk_i X_{(Si)} Y_{(Si)} K_{pi}}{D_E [E]_i \gamma_{Ei}} \quad (7)$$

На основании данных по кинетике совместного восстановления Mn и Si [2, 3] рассчитаны основные отношения кинетических и массообменных характеристик процессов при совместном восстановлении Mn и Si из оксидного расплава: на кусках углеродистого восстановителя при  $\delta_1 = 7 \cdot 10^{-8}$  м и пленках жидкого металла, насыщенных углеродом, при  $\delta_1 = 4 \cdot 10^{-4}$  м, которые приведены в таблице.

Таблица

Относительные характеристики кинетики и массообмена при совместном восстановлении Si и Mn

Величина	Единица измерения	Значения при температуре, °C			
		1400	1500	1600	1650
$I_C^{Mn}$	кг/(м <sup>2</sup> с)	1,65 10 <sup>-6</sup>	2,63 10 <sup>-6</sup>	5,68 10 <sup>-6</sup>	8,24 10 <sup>-6</sup>
$I_C^{Si}$	кг/(м <sup>2</sup> с)	5,4 10 <sup>-8</sup>	2,7 10 <sup>-7</sup>	1,65 10 <sup>-6</sup>	1,65 10 <sup>-6</sup>
[Mn]	кг/м <sup>3</sup>	6540	6470	6130	5870
[Si]	кг/м <sup>3</sup>	55	170	550	860
$D_{Mn}$	м <sup>2</sup> /с	3,62 10 <sup>-9</sup>	4,52 10 <sup>-9</sup>	5,5 10 <sup>-9</sup>	6,03 10 <sup>-9</sup>
$D_{Si}$	м <sup>2</sup> /с	2 10 <sup>-9</sup>	2,29 10 <sup>-9</sup>	2,6 10 <sup>-9</sup>	2,76 10 <sup>-9</sup>
$\delta_1$	м	7 10 <sup>-8</sup>	7 10 <sup>-8</sup>	7 10 <sup>-8</sup>	7 10 <sup>-8</sup>
$k_{Mn}$	кг/(м <sup>3</sup> с)	2,38 10 <sup>-13</sup>	1,29 10 <sup>-13</sup>	1,06 10 <sup>-13</sup>	1,02 10 <sup>-13</sup>
$k_{Si}$	кг/(м <sup>3</sup> с)	6,43 10 <sup>-12</sup>	2,38 10 <sup>-12</sup>	1,22 10 <sup>-12</sup>	9,2 10 <sup>-13</sup>
$Da_{Mn}$		2 10 <sup>-16</sup>	4,47 10 <sup>-16</sup>	8,33 10 <sup>-16</sup>	1,07 10 <sup>-15</sup>
$Da_{Si}$		2,42 10 <sup>-15</sup>	3,14 10 <sup>-15</sup>	6,83 10 <sup>-15</sup>	9,8 10 <sup>-15</sup>
$\delta_2$	м	4 10 <sup>-4</sup>	4 10 <sup>-4</sup>	4 10 <sup>-4</sup>	4 10 <sup>-4</sup>
$k_{Mn}$	кг/(м <sup>3</sup> с)	1,32 10 <sup>-9</sup>	7,37 10 <sup>-9</sup>	6,05 10 <sup>-10</sup>	5,8 10 <sup>-10</sup>
$k_{Si}$	кг/(м <sup>3</sup> с)	3,67 10 <sup>-8</sup>	1,36 10 <sup>-8</sup>	6,97 10 <sup>-9</sup>	5,25 10 <sup>-10</sup>
$Da_{Mn}$		6,56 10 <sup>-9</sup>	1,46 10 <sup>-8</sup>	2,72 10 <sup>-8</sup>	3,49 10 <sup>-8</sup>
$Da_{Si}$		7,9 10 <sup>-8</sup>	1,02 10 <sup>-7</sup>	2,32 10 <sup>-7</sup>	3,2 10 <sup>-7</sup>

Как видно, во всех случаях значения числа Da на много десятичных порядков ниже единицы. Это свидетельствует о высоких возможностях диффузионных процессов по сравнению с кинетическими в объемах жидких металлических пленок как образующихся на кусках твердого восстановителя, так и на стекающих пленках жидкого металла, насыщенного углеродом. Следовательно, при существующих условиях восстановления скорости массообменных процессов равны скорости прямой реакции –  $U_{пр}$  [4]:

$$U_{пр} = U_{обм}, \quad U_{обр} = 0, \quad (8)$$

где – скорость процессов массообмена,  $U_{обр}$  – скорость обратной реакции.

Для характеристики отношения скорости реакции  $U_{пр}$   $n \cdot r$  к скорости обмена в теории физико-химического подобия [4] существуют критерии равновесия  $Pa = U_{обр} / U_{пр}$  и контакта  $Ko = U_{пр} / U_{обм}$ . Для условий восстановления Si и Mn в жидкие металлические пленки  $Pa = 0$ ,  $Ko = 1$ . Такие значения критериев свидетельствуют, что эти процессы полностью необратимы и инвариантны в кинетическом отношении, т.е. всегда подобны

и не зависят от масштаба модели, а также не зависят от преобразования переменных, связанных с этими выражениями, в частности при переходе от временных координат к линейным.

При восстановлении элемента углеродом, растворенным в металле, уравнение для углерода может быть записано как:

$$\frac{\partial [C]}{\partial \tau} = \sum n r_i + D_C \frac{\partial^2 [C]}{\partial x^2}, \quad (8)$$

где  $r_i$  – скорость реакции восстановления  $i$ -го элемента.

В свою очередь  $r_i = k \cdot ([E]_P - [E]_H)$ , при  $[E]_H = 0$ ,  $r_i = k_i \cdot [E]_P$ , где  $[E]_P$  – равновесная со шлаком и  $[E]_H$  – начальная концентрация восстанавливаемого элемента. Равновесная концентрация восстанавливаемого элемента при  $a_{[C]} = 1$  и  $P_{CO} = 1$  будет такой же, как (3).

В этом случае скорость реакции может быть записана

$$r_i = k_i' \cdot K_{P_i} \cdot X_{(EO_n)}, \quad (9)$$

где  $k_i' = \frac{k_i Y_{(EO_n)}}{Y_{[E]}}$ .

Скорость изменения концентрации углерода, кг/(м<sup>3</sup>·с) может быть заменена потоком углерода –  $I_C$ , но в связи с тем, что этот поток имеет единицу измерения кг/(м<sup>2</sup>·с), все члены уравнения (8) должны быть умножены на характерный размер, в качестве которого выбрана толщина пленки металла –  $\delta$ . Приведение уравнения к безразмерному виду может

быть сделано также вводом безразмерной координаты  $\eta = \frac{x}{\delta}$  и безразмерной концентрации  $\rho_c = \frac{C}{C_{\max}}$ :

$$\frac{I_C \delta^2}{C_{\max} D_C} = \sum \frac{k_i' K_{P_i} X_{(EO_n)} \delta^2}{D_C C_{\max}} + \frac{\partial^2 \rho_c}{\partial \eta^2}. \quad (10)$$

Выражение под знаком  $\sum$  есть число Дамкелера, т.е. безразмерный поток углерода на восстановление равен сумме чисел Дамкелера по углероду.

Для стационарного процесса изменение градиента концентрации  $\frac{\partial^2 \rho}{\partial \eta^2} = 0$  и уравнение (10) примет вид

$$I_C = \sum n k_i' K_{P_i} X_{(EO_n)}. \quad (11)$$

Для случая восстановления, например, Si, Mn и Fe уравнение (11) будет

$$I_C = n_1 k'_{Mn} K_{Mn} X_{(MnO)} + n_2 k'_{Si} K_{Si} X_{(SiO_2)} + n_3 k'_{Fe} K_{Fe} X_{(FeO)}, \quad (12)$$

где  $k'_{Mn}$ ,  $k'_{Si}$ ,  $k'_{Fe}$  – относительные константы скоростей реакций восстановления кг/(м<sup>2</sup>·с);  $K_{Mn}$ ,  $K_{Si}$ ,  $K_{Fe}$  – константы равновесия реакций восстановления. Распределение потока углерода между восстанавливаемыми элементами может быть найдено определением

относительных констант скоростей на основании экспериментальных данных, например, методами множественной корреляции.

Значительно более сложным является расчет углерода на восстановление отдельных элементов. При расчетах взаимодействия металла со шлаком могут быть случаи, когда концентрация одних элементов в металле ниже, а других выше, равновесных со шлаком. Однако в процессах совместного восстановления элементов твердым углеродом из одного и того же шлакового расплава, когда только начинает образовываться пленка металлического расплава трудно предположить, что концентрация элемента в металле может быть выше равновесной с оксидным расплавом. Наиболее вероятным следует считать образование металлического расплава с содержанием элементов, равновесным со шлаковым расплавом. При известной величине потока углерода масса восстановленного металла для трех вышеупомянутых элементов будет

$$M_{\text{мет}} = I_C / (0,00218[\text{Mn}]_P + 0,00857[\text{Si}]_P + 0,00214[\text{Fe}]_P) / (1 - 0,01[\text{C}]_H), \quad (13)$$

где  $[\text{Mn}]_P$ ,  $[\text{Si}]_P$ ,  $[\text{Fe}]_P$  – равновесные со шлаком концентрации элементов,  $[\text{C}]_H$  – концентрация углерода насыщения.

#### Выводы

При углеродотермическом восстановлении марганца и кремния из жидких оксидных пленок скорость реакции равна потоку углерода на поверхности контакта куска восстановителя с оксидной пленкой. Величина критерия Дамкелера для этих реакций имеет порядок  $10^{-7} - 10^{-16}$ , что свидетельствует о высоких возможностях диффузионных процессов по сравнению с кинетическими в объемах жидких металлических пленок.

Скорость реакции восстановления элементов будет определяться потоком углерода на поверхности контакта куска восстановителя с оксидной пленкой, а распределение потока углерода между восстанавливаемыми элементами может быть найдено определением относительных констант скоростей на основании экспериментальных данных, например, методами множественной корреляции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлев Ю.Н., Камкина Л.В. Эффективность различных видов массообмена между твердыми и жидкими фазами в шахтных плавильных печах // Труды международной конференции “Экология и теплотехника – 1996”. Днепропетровск, ГМетАУ, 2 – 5 июля. – С. 308 – 309.
2. Кухтин Б.А. Кинетика восстановления марганца из расплавленных шлаков твердым углеродом [Текст] / Б.А. Кухтин, В.Н. Бороненков, О.А. Есин, Г.А. Топорищев // Изв. АН СССР. Металлы. – 1969. – № 1. – С. 119 – 124.
3. Бороненков В. Н. Кинетика восстановления металлов из жидких шлаков твердым углеродом / В.Н. Бороненков, О.А. Есин, С.Н. Лямкин // Изв. АН СССР. Металлы. – 1972. – № 1. – С. 23 – 30.
4. Брайнес Я.М. Подобие и моделирование в химической и нефтехимической технологии. / Я.М. Брайнес. – М.: Гостопиздат, 1961. – 220 с.