

Гришин О.М., Величко О.Г., Надточій А.А., Безшкurenко О.Г.
**Фізико-хімічні основи формування газової фази при
твердофазному відновленні оксидів**

Grishin O.M., Velychko O.G., Nadtochii A.A., Bezshkurenko O.H.
**Physico-chemical basis of gas-phase solution during
solid-phase renewal of oxides**

Мета. Фізико-хімічний аналіз процесів газифікації вуглецевих матеріалів з використанням комплексного окиснювача. **Методика.** Термодинамічне моделювання виконане з використанням програмного комплексу HSC Chemistry 6.1. Кінетичні дослідження проведені з використанням термогравіметричного методу аналізу. Адсорбція газів на поверхні вуглецю вивчена з використанням методу газової хроматографії. **Наукова новизна.** Експериментально підтверджено вплив каталітичних добавок на адсорбційно-хімічну ланку процесу газифікації. Подальший розвиток отримали уявлення про механізм впливу каталітичних добавок на ланку газифікації вуглецевих матеріалів. **Практична значимість.** Отримані результати розширюють практичні можливості інтенсифікації процесу газифікації, що забезпечує підвищення продуктивності твердофазного відновлення агрегатів.

Ключові слова: газифікація, комплексний окисник, каталітичні добавки, адсорбційно-хімічна ланка.

Purpose. Physico-chemical analysis of the gasification processes of carbon materials with complex oxidizing agents. **Methodology.** The thermodynamic model includes the use of the HSC Chemistry 6.1 software package. Kinetic studies were conducted using the thermogravimetric analysis method. Adsorption of gases on the liquid surface occurs using various gas chromatography methods. **Scientific novelty.** The influence of catalytic additives on the adsorption-chemical link of the gasification process has been experimentally confirmed. The understanding of the mechanism of influence of catalytic additives on the gasification link of carbon materials has been further developed. **Practical significance.** The results obtained expand the practical possibilities of intensifying the gasification process, which ensures an increase in the productivity of solid-phase recovery of aggregates.

Keywords: gasification, complex oxidant, catalytic additives, adsorption-chemical link.

Вступ. Розвиток сучасної металургійної технології в більшій мірі орієнтоване на питання економії мінеральних та енергетичних ресурсів, інтенсифікації існуючих технологій вилучення металів із руд. Значна частина технологічних схем прямого отримання металів (DRI) засновані на процесах твердофазного відновлення, найважливішим ланкою яких є формування газової фази за допомогою газифікації вуглецевих матеріалів за участю комплексного окислювача.

Аналіз літературних даних та постановка задачі. Світове виробництво заліза прямого випуску (DRI) у 2021 році зросло на 13,7% порівняно з 2022 роком до 119,2 млн тонн, свідчать дані [1].

Виробництво DRI за технологією MIDREX становить 59,5% від загального річного показника, HYL/Energiron – 12,7%, PERED – 2,2%, Rotary Kiln – 25,4% та інші – 0,1%.

Серед численних технологій безпосереднього отримання металів слід виділити дві групи методів, заснованих на процесах твердофазного відновлення оксидів газами і вуглецем: відновлення газами та відновлення вуглецем.

Загальним фактором в цих технологіях є процес отримання відновних газів. Газова фаза з високим

відновним потенціалом утворюється при газифікації вуглецевих матеріалів або шляхом окислювальної конверсії метану. Таким чином, аналіз фізико-хімічних закономірностей цих процесів є основою для розробки ефективних технологій отримання газової фази із заданими властивостями.

Теоретичні дослідження окислювальної газифікації. Розвиток фізико-хімічних закономірностей твердофазного відновлення оксидної сировини передбачає термодинамічний і кінетичний аналіз ланки газифікації вуглецю і карбідів. Газифікація є невід'ємною і часто провідною ланкою в процесах вилучення ряду металів з руд, зокрема, в вуглецево-термічному і комплексному (газовуглець-термічний) відновленні заліза, оксидів хрому та ін. За результатами термодинамічного аналізу системи С-Н-О визначається рівноважний склад газової фази, а також окислювально-відновний (або кисневий) і вуглецевий потенціали. Розрахунок зводиться до визначення парціальних тисків CO, CO₂, H₂ і H₂O, які пов'язані реакцією водяного газу



Рис. 1 наведено результати розрахунку рівноважного складу газової фази процесу газифікації вуглецю.

© Гришин О.М. – д.т.н., доц УДУНТ
Величко О.Г. – д.т.н., проф. УДУНТ, академік НАН України

Надточій А.А. – к.т.н., доц. УДУНТ
Безшкurenко О.Г. – к.т.н., УДУНТ

© Grishin O.M. - d.t.s., docent USUST
Velychko O.G. - d.t.s., professor, USUST Academician of the National Academy of Sciences of Ukraine
Nadtochii A.A. – c.t.s., docent USUST
Bezshkurenko O.H. – c.t.s. UDUNT



This is an Open Access article under the CC BY 4.0 license <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

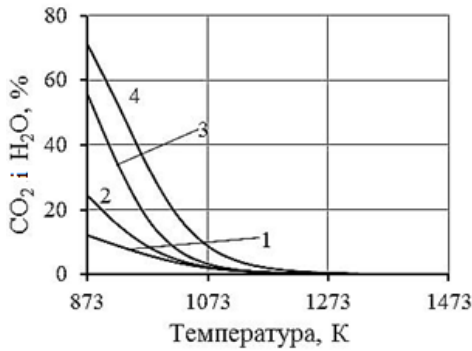
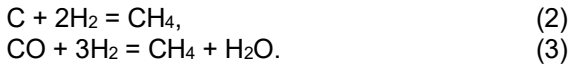


Рис. 1. Рівноважний склад газової фази вуглецевої газифікації становить 1,2 – H₂O, 3,4 – CO₂ при: 1 – α=0,75 і β=0,25; 2 – α=0,25 і β=0,75; 3 – α=0,25; 4 – α=0,75 при цьому α = (P_{CO₂} + P_{CO}); β = (P_{H₂} + P_{H₂O})

Метан може утворюватися в аналізованій системі:

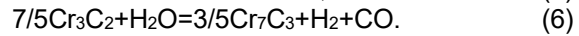
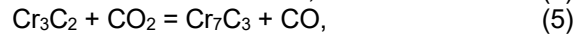


В умовах твердофазного відновлення газифікація відбувається за участю комплексного окислювача H₂O, CO₂, O₂. Процес газифікації вуглецю за участю комплексного окиснювача за термодинамічними перевагами можна умовно розділити на наступні етапи з підвищенням температури:

1. газифікація за участю кисню;
2. Реакція утворення метану;
3. Перетворення метану;
4. Завершення газифікації вуглецю за рахунок H₂O та CO₂;

5. Формування рівноважного складу газової фази шляхом реакції водяного газу.

Різні карбіди, такі як Fe₃C і Cr₃C₂, також можуть піддаватися окислювальній газифікації і таким чином брати участь у процесі відновлення [2]:



На рисунку 2 наведені результати розрахунку рівноважного складу газової фази газифікації карбіду Cr₃C₂.

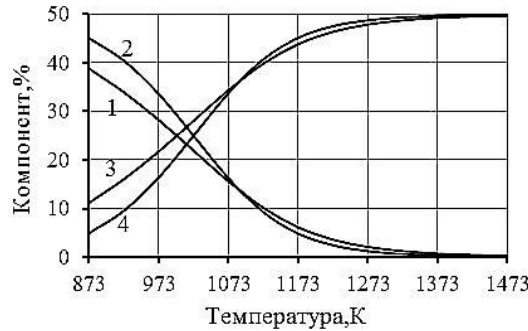


Рис. 2. Рівноважний склад газової фази газифікації Cr₃C₂ водяною парою і CO₂ для реакції 5 і 6: 1 – H₂O, 2 – CO₂, 3 – H₂ і 4 – CO

Менш вивчені процеси газифікації карбідів газовою фазою, що складається з H₂O, CO₂ і O₂. Окислювально-відновні характеристики отриманої газової фази також залежать від T, P_Σ і співвідношень C/O і C/H.

Термодинамічне моделювання, виконане з використанням програмного комплексу HSC Chemistry 6.1, дозволяє аналізувати рівноважний вміст компонентів в заданому температурному діапазоні, результати представлені на рис. 3.

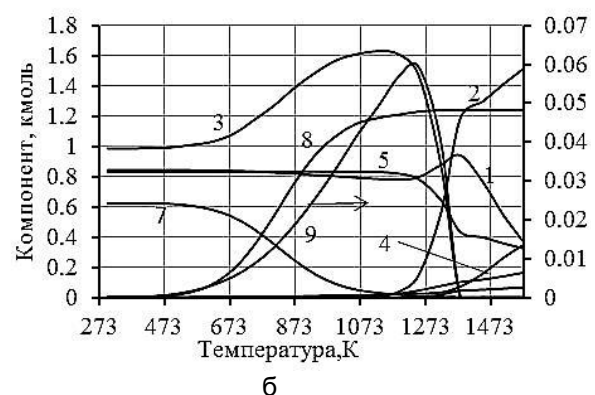
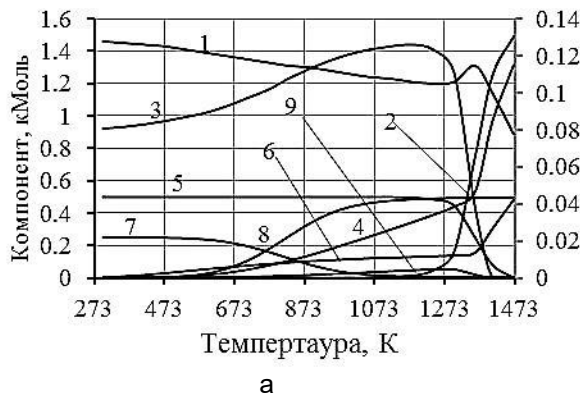


Рис. 3. Термодинамічне моделювання процесу газифікації Cr₃C₂ комплексним окислювачем а) (H₂O+CO₂) і б) (H₂O+CO₂+O₂): 1 – Cr₃C₂; 2 – CO; 3 – C; 4 – Cr₇C₃; 5 – Cr₂O₃; 6 – Cr₂₃C₆; 7 – CH₄; 8 – H₂; 9 – Cr

Моделювання процесу газифікації карбіду Cr_3C_2 (рис. 3) має важливу особливість – появу оксиду хрому Cr_2O_3 . Важко уявити, що утворення Cr_2O_3 пов'язане з появою металевого хрому на початковому етапі і його подальшим окисненням. Ймовірно, існує інша схема – утворення оксикарбіду $\text{Cr}_3\text{O}_n\text{C}_{n-1}$ з його руйнуванням за схемою $\text{Cr}_3\text{O}_n\text{C}_{n-1} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_7\text{C}_3 + 3\text{CO}$. Оксикарбід утворюється шляхом ізоморфного заміщення атомів вуглецю атомами кисню. У досліджуваному температурному діапазоні хром має більш високу спорідненість до кисню, ніж вуглець, що може служити термодинамічним аргументом на користь утворення Cr_2O_3 . Термодинамічний аналіз показує більш високу ймовірність утворення карбіду Cr_{23}C_6 , ніж Cr_7C_3 , незважаючи на те, що ймовірність утворення тригонального карбіду вище. Можна припустити, що газифікація карбіду Cr_3C_2 реалізується за зональною схемою. Варіація співвідношень C/O, а також складу окислювальної фази ($\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$) призводять до зміни складу і відновного і окислювального потенціалу газової фази, але практично не впливають на послідовність перетворень.

Послідовність етапів газифікації карбіду вуглецю комплексним окиснювачем може бути

представлена:

1. утворення оксикарбіду;
2. розкладання оксикарбіду з утворенням $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_7\text{C}_3$;
3. розпад CO з утворенням сажистого вуглецю;
4. утворення метану;
5. перетворення метану;
6. газифікація C та подальша газифікація карбідів;
7. регулювання складу газової фази за допомогою реакції водяного газу.

Результати експериментальних досліджень та їх обговорення. Кінетика процесу газифікації залежить від швидкості перетворення в газовій фазі, вуглецевої поверхні, а також від дифузійних процесів в прикордонному шарі і порах, від теплообміну. Це вносить суттєві корективи в результати термодинамічних розрахунків.

Проведені вимірювання швидкості газифікації вуглецевих матеріалів за участю CO_2 і H_2O , отримані результати представлені на рисунках 4, 5. Вони показують великі переваги парової газифікації твердого вуглецю незалежно від його реакційної здатності.

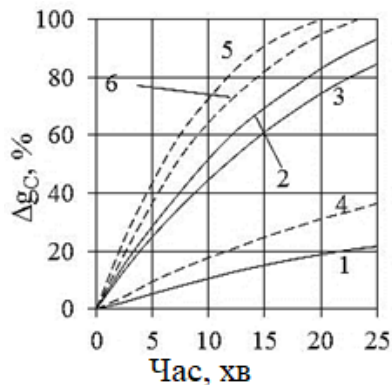


Рис. 4. Кінетика газифікації різних вуглецевих матеріалів вуглекислим газом і водяним паром при 1273К: 1, 2, 3 – CO_2 ; 4, 5, 6 – H_2O : 1, 4 – графіт; 2, 5 – деревне вугілля; 3, 6 – піролігнін

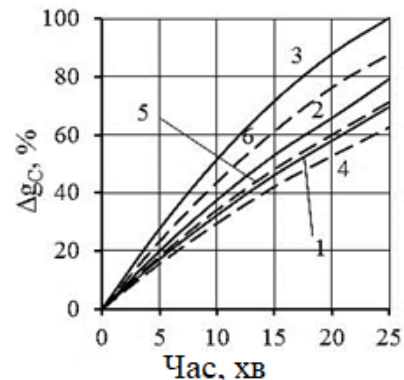


Рис. 5. Вплив газофазного складу на кінетику газифікації різних вуглецевих матеріалів при 1273К: 1, 2, 3 – деревне вугілля; 4, 5, 6 – піролігнін; 1, 4 – 70% $\text{CO}_2 + \text{Ar}$; 2, 5 – 70% $\text{CO}_2 + \text{H}_2$; 3, 6 – 70% $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Результати проведених нами досліджень однозначно свідчать на користь реакції газифікації за рахунок H_2O [3]. Це підтверджується результатами кінетичних досліджень газифікації вуглецевих матеріалів [4]. Додатковим аргументом можуть стати результати експериментів, які показали, що часткове заміщення CO_2 водяною парою не уповільнює, а значно інтенсифікує процес.

Слід пам'ятати, що коефіцієнт вільної дифузії в системі $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ в кілька разів вище, ніж для CO_2 [5]. Тому зовнішній, між- і внутрішній газообмін в досить великих порах в системі $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ протікає швидше, ніж в системі CO-CO_2 . Переваги більш легких газів (H_2 , H_2O) зберігаються в сумішах складного складу за участю моно- і діоксида вуглецю. У тонких порах частинок шихти, які підкоряються

законам кнудсеновського молекулярного потоку, кожен з газів рухається незалежно від інших. При цьому дифузійний коефіцієнт D_k обернено пропорційний квадратному кореню з молекулярної маси газу. Отже, при будь-якому дифузійному механізмі транспорт $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ відбувається швидше.

Проведено детальний аналіз особливостей адсорбційно-хімічних взаємодій CO_2 та H_2O з твердим вуглецевим матеріалом. Закономірності адсорбційно-хімічних взаємодій у процесі газифікації паром та діоксидом вуглецю вивчено шляхом вимірювання швидкості поверхневих реакцій. Ці вимірювання були проведені методом імпульсної газової хроматографії, що дозволило виключити вплив дифузійного газообміну на результати дослідження. Отримані дані наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Швидкість поверхневих реакцій вуглецю з CO₂ і H₂O

Тип вуглецю	Температура, К	Реакційний газ	Швидкість газифікації, %/с
Графіт	1223	CO ₂	0,044
		H ₂ O	0,110
	1273	CO ₂	0,60
		H ₂ O	0,206
Деревне вугілля	1223	CO ₂	0,308
		H ₂ O	0,605
	1273	CO ₂	0,431
		H ₂ O	1,460

Наведені результати досліджень свідчать про значні переваги парової газифікації вуглецю в порівнянні з вуглекислим газом. Ці переваги збільшуються з підвищенням температури.

Проведено розрахунок швидкісних характеристик газифікації вуглецю, результати представлені в таблиці 2.

Таблиця 2. Швидкісні характеристики газифікації вуглецю

Процес	T, К	(%CO ₂) _{РІВН.} ^{ВІДН.}	(%CO ₂) _{РІВН.} ^{ГАЗИФ.}	U _{ГАЗИФ.} , гС/хв
Fe ₃ O ₄ →FeO	1173	77,1208	2,3687	15,8451
	1273	81,7582	0,6135	19,0289
	1373	85,1125	0,1892	21,5949
	1473	87,5862	0,0682	23,9311
Cr ₂ O ₃ →Cr	1173	0,0068	2,3687	0,5006
	1273	0,0178	0,6135	0,1406
	1373	0,0252	0,1892	0,0172
	1473	0,0424	0,0682	0,0070
Cr ₂ O ₃ →Cr ₃ C ₂	1073	0,2104	10,3477	1,8024
	1173	0,2016	2,3687	0,4594
	1273	0,1944	0,6135	0,0927
	1373	0,1885	0,1892	0,0002
	1473	-	0,0682	-

Аналіз даних підтверджує дволанкову модель відновлення, в якій швидкість процесу визначається ланком газифікації вуглецю.

Для інтенсифікації процесу газифікації необхідно використовувати методи, що прискорюють хімічну реакцію: температуру, зовнішній тиск, розмір наявної реакційної поверхні, хіміко-каталітичні та інші дії на реагуючу систему. Найбільш прийнятним методом інтенсифікації процесу газифікації є хіміко-каталітичний вплив на реагуючу систему, тобто введення каталітичних добавок.

Експериментально встановлено, що введення в систему металевго заліза значно прискорює процес газифікації вуглецю, але єдиного погляду на механізм такого ефекту немає [6, 7]. Найбільш тісний зв'язок між каталітичною дією металевго заліза і досконалістю його контакту з твердими вуглецькими була показана в дослідженнях [8]. Шарувата структура графіту сприяє хорошему контакту твердих реагентів і прояву автокаталізу на початковому етапі взаємодії. Підтримці цього контакту сприяє

сильне усадження порошку шихти в процесі відновлення. Перетворені при кристалохімічних перетвореннях оксидні фази як би тягнуться до центрів, розташованих всередині реакційного об'єму суміші. Це отримало назву «колективна кристалізація» нових фаз. Найбільш успішно він розвивається поблизу зерен графіту, забезпечуючи ідеальний контакт з металевим залізом, що формується. Результати досліджень свідчать про те, що металеве залізо прискорює газифікацію різних типів вуглецевих відновників, але ступінь досягнутого прискорення неоднакова. Вона сильно залежить від властивостей твердого вуглецю і досконалісті контакту вуглецевої і металевгої фаз.

Ефективним способом інтенсифікації окислювальної газифікації твердого вуглецю, а також вуглецево-термічного і комплексного відновлення в цілому є введення в шихту невеликих кількостей сполук лужних металів. На рисунку 6 представлені деякі результати дослідження.

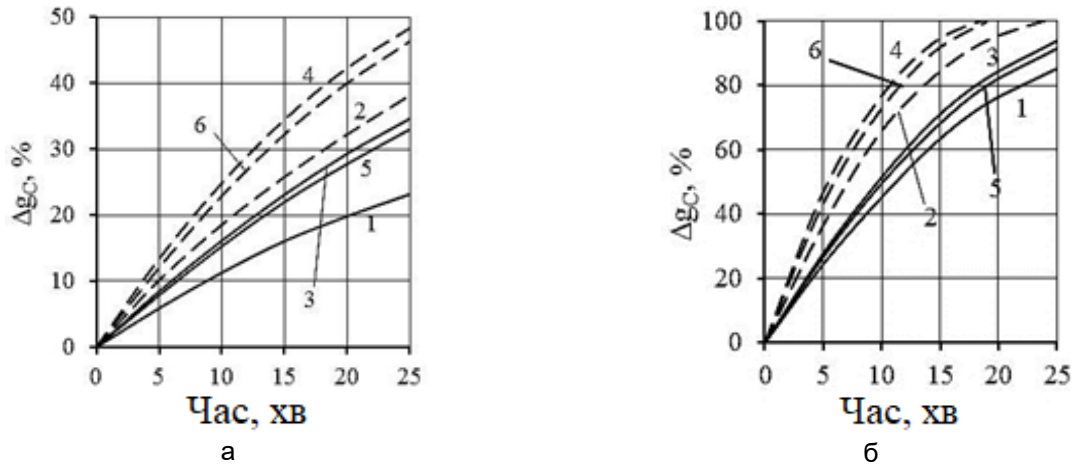
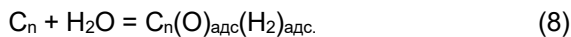
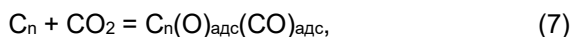


Рис. 6. Вплив добавок на кінетику газифікації графіту (а) і піролігініну при 1273 К різними газами: 1, 3, 5 – CO₂; 2, 4, 6 – H₂O; 1, 2 – без добавок; 3, 4 – 1% Na₂CO₃; 5, 6 – 1% KCl

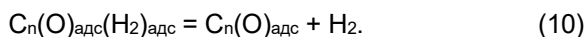
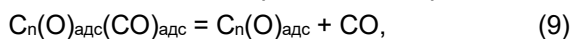
Експериментально встановлено, що інтенсифікація реалізується за рахунок впливу на адсорбційно-хімічну ланку. Сумарна адсорбція CO₂ на поверхні вуглецю в присутності Na₂CO₃ збільшувалася в 4-5 разів.

Результати досліджень [7] свідчать про перевагу парової газифікації вуглецю в порівнянні з вуглекислим газом, яка збільшується з підвищенням температури. Швидкісні переваги перетворення пари обумовлені поєднанням дифузійного і адсорбційно-хімічного процесів.

Схема механізму газифікації може бути описана на основі ідей, розроблених авторами [9, 10]. Обидві гетерогенні реакції газифікації починаються з утворення поверхневих адсорбційних комплексів:



Як вже говорилося вище, утворення воднево-вуглецевих комплексів має певні переваги. Вони ростуть за рахунок великої різниці в енергії хімічних зв'язків в молекулах H₂O і CO₂, які складають 467,60 і 707,79 кДж/моль в зв'язках O-H і C-O відповідно [11]. Наступний етап газифікації вуглецю включає в себе десорбцію CO і H₂, що не пов'язано з руйнуванням структури вуглецевого матеріалу і не вимагає великих енергетичних витрат:



Завершальний етап розглянутих реакцій має ідентичні умови – він вимагає значних енергетичних витрат, оскільки пов'язаний з вилученням атомів вуглецю з кристалічної решітки вуглецю:



Отже, підвищені швидкості адсорбційно-хімічних взаємодій реакції (1) в основному пов'язані з умовами розвитку першої стадії газифікації твердого вуглецю.

Значний інтерес представляє вивчення особливостей газифікації вуглецевих матеріалів за участю

сумішей CO₂-H₂O. Результати деяких проведених нами досліджень показані на рисунку 5. Порівняння експериментальних даних показує, що сума швидкостей газифікації вуглецю CO₂ і H₂O, здійснюваних кожним з окиснювачів окремо, поступається швидкості процесу в протіканні суміші цих газів. Така неадитивність отриманих результатів ґрунтується на наступних причинах. Вище ~ 1073 К спорідненість H₂ до кисню більше, ніж до CO. Разом з високою концентрацією вуглекислого газу в газовій фазі це забезпечує хід реакції (1). Водяний пар, що регенерується, інтенсифікує газифікацію вуглецю, забезпечуючи неадитивність результатів процесу з роздільною і загальною подачею в реактор CO₂ і H₂O. Діоксид вуглецю бере участь в газифікації вуглецю не тільки безпосередньо, але і опосередковано, тому що окислювальний потенціал CO₂ додатково використовується за рахунок посередництва водню шляхом реакції (1).

Представлені результати досліджень розкривають причини розбіжності між термодинамічними можливостями і реальним співвідношенням швидкостей реакцій газифікації твердого вуглецю за участю H₂O і CO₂. Переваги останніх визначаються більш інтенсивним розвитком дифузійного газообміну і адсорбційно-хімічних взаємодій за участю H₂O-H₂.

Висновки

Виконано термодинамічно та кінетичний аналіз процесу окисної газифікації вуглецю та карбиду хрому різними газовими окислювачами.

Адсорбційно-хімічні закономірності у процесі газифікації за участю H₂O та CO₂ вивчено шляхом вимірювання швидкості поверхневих реакцій, вони свідчать про переваги газифікації водяної пари.

Експериментально підтверджено вплив на процес газифікації різних форм вуглецевих матеріалів, каталітичних добавок, що інтенсифікують. Показано, що каталітичні добавки інтенсифікують адсорбційно-хімічну ланку.

Перелік посилань

1. Колісниченко В. Світове виробництво заліза прямого відновлення у 2021 році зросло на 14%. Режим доступу: <https://surl.li/kcxfro> (Дата звернення 13.10.2023 р.)
2. Гришин А.М. О роли карбидной фазы в процессе углеродотермического восстановления хрома в сложных системах. Всеукраїнська н.-т. конференція «Актуальні проблеми розвитку металургійної освіти і науки», 4-5 квітня 2017 р, Дніпро: НМетАУ. С. 263-270.
3. Hüttinger, K.J. (1988). Kinetics of Coal Gasification. In: Yürüm, Y. (eds) *New Trends in Coal Science*. NATO ASI Series, vol 244. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-009-3045-2_20
4. Гришин А.М., Симонов В.К., Власенко В.Н. (2010). Кинетические характеристики и механизм газификации твердого углерода его оксидом и водяным паром. *Новини науки Придніпров'я*. Травень. С. 129-131.
5. Богданди Л., Энгель Г.-Ю. Восстановление железных руд. Пер. с нем. М.: Металлургия. 1971. 519 с.
6. Bohn C. D., Cleeton J. P., Müller C. R., Davidson J. F. (2010). The kinetics of the reduction of iron oxide by carbon monoxide mixed with carbon dioxide. *AIChE Journal*, Vol. 56 (4). P.1016-1029. <https://doi.org/10.1002/aic.12084>
7. Гришин А.М., Симонов В.К., Власенко В.Н. (2000). О механизме влияния некоторых катализаторов в процессах восстановления оксидов железа. *Теория и практика металлургии*. №5. С. 44-48.
8. Симонов В.К. Механизм и кинетика восстановления окислов железа твердым углеродом: Дис. канд. техн. наук: 05.16.02. Защищена 22.1.1965г.
9. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. М., Металлургиздат, 1956. 515с.
10. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч.1. Свердловск: Металлургиздат, 1962. 671 с.
11. Gyul'maliev A. M., Gagarin S. G. (2009). Theoretical principles of the use of coal fractions with different densities for pyrolysis. *Soil Fuel Chem*. 43, 208-214. <https://doi.org/10.3103/S0361521909040041>

References

1. Kolisnichenko, V. (2022). Svitove vyrobnytstvo zaliza priamoho vidnovlennia u 2021 rotsi zroslo na 14%. <https://surl.li/kcxfro>
2. Grishin, A. M. (2017). O roli karbidnoi fazy v protsesse uglerodotermicheskogo vosstanovleniia khroma v slozhnykh sistemakh. In *Vseukrainska n.-t. konferentsiia "Aktualni problemy rozvytku metalurhiinoi osvity i nau-ky"*, 4-5 April 2017, Dnipro. NMetAU. pp. 263-270
3. Hüttinger, K. J. (1988). Kinetics of Coal Gasification. In Yürüm, Y. (Eds.) *New Trends in Coal Science*. NATO Science Series C: (ASIC, vol. 244), 433-452. https://doi.org/10.1007/978-94-009-3045-2_20
4. Grishin, A. M., Simonov, V. K., & Vlasenko, V. N. (2010). Kineticheskie kharakteristiki i mekhanizm gazifikatsii tverdogo ugleroda ego oksidom i vodianyym parom. *Novyny nauky Prydniprovia*. Traven. pp. 129-131.
5. Bogdandi, L., & Engel, G.-IU. (1971). *Vosstanovlenie zheleznykh rud*. Metallurgiiia
6. Bohn, C. D., Cleeton, J. P., Müller, C. R., & Davidson, J. F. (2010). The kinetics of the reduction of iron oxide by carbon monoxide mixed with carbon dioxide. *AIChE Journal*, 56(4), 1016-1029. <https://doi.org/10.1002/aic.12084>
7. Grishin, A. M., Simonov, V. K., & Vlasenko, V. N. (2000). O mekhanizme vliianiia nekotorykh katalizatorov v protsessakh vosstanovleniia oksidov zheleza. *Teoriia i praktika metallurgii*, (5), 44-48
8. Simonov, V. K. (1965). *Mekhanizm i kinetika vosstanovleniia okislov zheleza tverdym uglerodom*. (Dissertation of the candidate of technical sciences. Specialty 05.16.02.)
9. Rostovtsev, S. T. (1956). *Teoriia metallurgicheskikh protsessov*. Metallurgizdat
10. Esin, O. A., & Geld, P. V. (1962). *Fizicheskaiia khimiiia pirometallurgicheskikh protsessov*. Part 1. Metallurgizdat
11. Gyul'maliev A. M., & Gagarin S. G. (2009). Theoretical principles of the use of coal fractions with different densities for pyrolysis. *Soil Fuel Chem*. 43, 208-214. <https://doi.org/10.3103/S0361521909040041>

Надійшла до редколегії / Received by the editorial board: 27.08.2024

Прийнята до друку / Accepted for publication: 20.11.2024