**Гришин Олександр Михайлович. Інтенсифікація та механізм твердофазного відновлення оксидів заліза в умовах хіміко-каталітичної дії: дис... канд. техн. наук: 05.16.02 / Національна металургійна академія України. - Д., 2004**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | Гришин О.М. Інтенсифікація і механізм твердофазного відновлення оксидів заліза в умовах хіміко-каталітичної дії. Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за фахом 05.16.02 «Металургія чорних металів». Національна металургійна академія України.  Дніпропетровськ. 2004 р.  Дисертаційна робота присвячена експериментальному і теоретичному дослідженню можливостей інтенсифікації твердофазного відновлення заліза з рудних матеріалів газами і вуглецем роздільно і у комплексі шляхом хіміко-каталітичної дії на реагуючу систему. Розглянуті питання розробки механізму адсорбційно-хімічних взаємодій реакційноспроможних газів з оксидною і вуглецевою фазами і механізму впливу каталізаторів на розвиток цих взаємодій.  Вперше виконано комплекс досліджень різних видів адсорбції СО, СО2, Н2, Н2О на поверхні Fe2O3 і Fe3O4; визначена швидкість поверхневих реакцій відновлення їх СО і Н2. Встановлено характер електронних взаємодій адсорбованих газових молекул з оксидними фазами.  Вивчені інтенсифікуючі можливості малих добавок у шихту солей лужних металів при відновленні оксидів заліза газами. Вперше визначений вплив цих каталітичних добавок на різні види адсорбції газоподібних учасників процесу на поверхні Fe2O3 і Fe3O4 і на швидкість поверхневих реакцій відновлення. Розвинені уявлення про механізм каталітичної дії солей лужних металів у реакціях газового відновлення оксидів заліза. Запропоновані схеми впливу добавок на структурну дефектність і електронний стан оксидних фаз.  Вивчена кінетика газифікації різних форм вуглецю СО2 і Н2О у відсутності каталітичних добавок і в разі їх введення в шихту. Вперше виміряні різні види адсорбції СО2 і Н2О на поверхні зразків Ств.. Поглиблені уявлення про механізм інтенсифікуючої дії каталізаторів у процесі окислювальної газифікації вуглецю.  Досліджена кінетика відновлення оксидів заліза вуглецем самостійно і у комплексі з газами без участі каталітичних добавок і в присутності їх. Встановлена інтенсифікуюча дія випробуваних добавок, а також металевого заліза, що з'являється. Показані значні швидкісні переваги комплексного відновлення в потоці газів, багатих Н2.  На основі виконаних досліджень розроблені рекомендації по вдосконаленню технології отримання залізного порошку методом комплексного відновлення. Запропоновані рекомендації пройшли успішні промислові випробування в умовах Казенного заводу порошкової металургії м. Бровари. | |
| |  | | --- | | 1. Відновлення залізорудних матеріалів при помірних температурах, що виключають розплавлювання шихти, забезпечує можливість створення енергозберігаючих технологій, але одночасно вимагає вживання заходів по інтенсифікації процесу. Ефективним способом такої інтенсифікації можуть служити хіміко-каталітичні впливи на реагуючу систему. В умовах твердофазного відновлення оксидів заліза провідна роль належить гетерогенним реакціям, швидкість яких у великій мері визначається розвитком адсорбційно-хімічних взаємодій у системі «тверде тіло – газ». Однак ці взаємодії вивчені недостатньо, а про розвиток їх у присутності каталізаторів відомості в технічній літературі взагалі відсутні.  2. З застосуванням методів газової хроматографії в роботі вперше здійснений комплекс досліджень різних видів адсорбції (сумарної, оборотної і необоротної) моно- і диоксида вуглецю, водню і водяної пари на поверхні гематиту і магнетиту. Імпульсним хроматографічним методом визначена швидкість поверхневих реакцій відновлення оксидів заліза монооксидом вуглецю і воднем. Шляхом виміру електропровідності в атмосфері аргону і реакційноздатних газів встановлено характер електронних взаємодій адсорбованих газових молекул з оксидними фазами.  3. Поглиблено уявлення про роль адсорбційно-хімічних процесів і причинах розходжень у співвідношенні швидкостей відновлення оксидів заліза Н2 і СО в області низьких і підвищених температур, що спираються на сучасну дифузійно-хімічну теорію твердофазного відновлення оксидів металів газами.  4. Здійснено інтенсифікацію відновлення оксидів заліза шляхом введення в шихту малих добавок солей лужних металів. Уперше встановлений вплив цих каталітичних добавок на різні види адсорбції всіх газоподібних учасників відновлення на поверхні Fe2O3 і Fe3O4 і швидкість поверхневих реакцій відновлення. Дослідження показали, що випробувані каталізатори підсилюють донорну адсорбцію Н2, СО і знижують акцепторну адсорбцію Н2О, СО2 на поверхні обох оксидних фаз.  5. Одержали подальший розвиток уявлення про механізм каталітичної дії солей лужних металів у гетерогенних реакціях газового відновлення залізорудних матеріалів, які засновані на сучасних уявленнях фізики твердого тіла, теорії адсорбції і каталізу на оксидах-напівпровідниках, до числа яких належать оксиди заліза. Запропоновано оригінальні схеми впливу інтенсифікуючих добавок на електронний стан і структурну дефектність оксидних фаз.  6. Досліджено кінетичні закономірності вуглецевотермічного відновлення оксидів заліза й особливості розвитку ланки газифікації твердого вуглецю на різних етапах процесу. Виявлено каталітичний ефект появи металевого заліза при взаємодії СО2 як з низько-, так і з високореакційними формами Ств. Поглиблено існуючі уявлення про механізм каталітичної дії металевої фази, яка зв'язана з розчиненням атомів Fe у кристалічних ґратках вуглецю, а також з переносом атомів кисню с поверхні Feмет на поверхню Ств із розчиненням їх у ґратках останнього.  7. Підтверджено інтенсифікуючу дію малих добавок солей лужних металів при відновленні оксидів заліза вуглецем самостійно й у комплексі з газами. Установлено значні кінетичні переваги комплексного відновлення залізорудних матеріалів у потоці газів, багатих воднем. Так, заміна СО сумішшю типу продуктів парової конверсії природного газу з одночасним введенням у шихту 1% Na2CO3 дозволила скоротити вдвічі при 1000С тривалість повної металізації прокатної окалини в процесі за участю деревного вугілля.  8. Вивчено кінетику газифікації різних форм твердого вуглецю його диоксидом і водяними парами під час відсутності каталітичних добавок і у випадку введення їх у шихту, що забезпечило значну інтенсифікацію процесу. Встановлено швидкісні переваги окислювальної газифікації Ств водяними парами перед реакцією в потоці СО2.  9. Вперше виміряні різні види адсорбції СО2 і Н2О на поверхні зразків низько- і високореакційного вуглецю, не промотованих добавкою каталізатора й у його присутності. Встановлено, що адсорбція Н2О перевершує адсорбцію СО2і обидві величинизростають при введенні в шихту малих кількостей солей лужних металів. Поглиблені уявлення про механізм інтенсифікуючої дії каталізаторів, що пов'язане з розчиненням чужорідних часток у кристалічних ґратках Ств. Це приводить до ослаблення й обриву частини міжвуглецевих зв'язків, росту адсорбційної здатності вуглецю і полегшує виділення в газову фазу СО за рахунок руйнування поверхневих кето-комплексів.  10. На основі проведених досліджень розроблені рекомендації з удосконалення технології одержання залізних порошків методом комплексного відновлення в умовах Казенного заводу порошкової металургії м. Бровари. Запропонована технологія пройшла успішне промислове випробування в цеху № 1 заводу і показала значне прискорення процесу відновлення, що дозволило підвищити продуктивність установки, оптимізувати тепловий і газовий режими її роботи. | |