
Моделювання водневого відновлення тонкодисперсного оксиду заліза**Дмитро Федоров**

ПП Ладотерм, Київ, Україна

ORCID 0009-0004-6289-8060

Для цитування цієї статті:

Федоров Дмитро. Моделювання водневого відновлення тонкодисперсного оксиду заліза. International Science Journal of Engineering & Agriculture. Vol. 3, No.5, 2024, pp. 44-54.

doi: 10.46299/j.isjea.20240305.05.

Надійшла до редакції: 27 липня 2024 р.; **Схвалено:** 29 серпня 2024 р.;**Опубліковано:** 01 жовтня 2024 р.

Анотація: При багатотоннажному виробництві сталі утворюється багато дрібних побічних продуктів, які забруднюють навколишнє середовище. Традиційно, їх збирали у відвали або шламові відстійники. З точки зору збереження довкілля, такі побічні продукти повинні бути очищені та використані шляхом переробки. Одним із таких очищених побічних продуктів є дрібний порошок оксиду заліза. Такий побічний продукт нераціонально повертати для використання в основне виробництво сталі. Як варіант, запропонована переробка такого оксиду заліза у залізний порошок. Відновлення оксиду до тонкодисперсного порошку заліза воднем є екологічним способом переробки. Проблема з дрібними оксидами полягає у відсутності сипучості такого матеріалу. Він має високорозвинену поверхню і може бути легкозаймистим після відновлення. Промислове виробництво залізних порошоків на сьогодні віддає перевагу технології розпилення перегрітої сталі водою високого тиску з наступним відпалом у контрольованій атмосфері, що вміщує водень. Але порошок-сирець після розпиленням вміщує 2-3% залишкового кисню. А отриманий тонкодисперсний оксид має вміст до 29,5% кисню. Тому процеси відпалу та відновлення дуже різні. Для вивчення процесу відновлення воднем тонкодисперсного оксиду заліза із шламових відходів проведені експериментальні дослідження та розроблено математичну модель процесу. Математична модель передбачає ступінь відновлення залежно від трьох факторів контролю процесу, а саме: висоти шару порошку, температури печі та часу витримки в гарячій секції печі. Основна мета отримання математичної моделі полягає в подальшому віртуальному дослідженні процесу для розробки технічного завдання для проектування пілотного проекту із отримання порошку заліза методом відновлення воднем оксиду заліза. Пілотне випробовування технології буде основою для комерційної технології.

Ключові слова: водень, оксид заліза, математична модель, губчастий залізний порошок.

1. Вступ

Металургія заліза має щонайменше три тисячі років практичного досвіду. Порошкова металургія заліза сучасного промислового типу розпочата у Швеції на зламі 19–20 століття [1]. Процес оснований на відновленні концентратів шведської магнетитової руди (Fe_3O_4 , вміст заліза загальний 71,3%) вуглецем у твердій фазі. Недоліком цього процесу є генерація CO_2 , що є неприйнятним для екологічно чистих технологій у поточній парадигмі зеленого Світу. Відповідно, тільки водень є ідеальним газоподібним відновлювачем для ряду оксидів металів, зокрема для оксидів заліза. Тому, не зважаючи на існування давно встановлених законів гетерогених реакцій відновлення оксидів, наприклад, у роботі [2], є нова мода на кинетичні

дослідження відновленням оксидів заліза [3] саме воднем. Автори підтверджують три фази відновлення тривалентного заліза, будують кінетичні залежності ступеня відновлення тощо. Але це приклад віртуального дослідження із залученням сучасних методів аналізу кінетичного відновлення мікроскопічних зразків чистого оксиду заліза (99,9% за даними авторів). Практичного застосування для розробки реальної технології відновлення оксидів заліза воднем у реальному промисловому масштабі такі кінетичні ідеалізовані дослідження не мають.

Крім того, водень не доступний на планеті Земля у вільному вигляді. Водень — дуже легкий газ зі стандартною щільністю лише $0,089 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$. Низька щільність створює проблему для транспортування його на великі відстані. Це головний недолік використання водню в якості енергоносія [4]. Тому у випадку використання водню в якості відновлювача для промислового виробництва його треба виробляти на місці, включаючи у технологічну схему. Незважаючи на 19 методів отримання водню [5, 6], тільки метод електролізу є надійним для виробництва водню на місці для низького та помірного споживання (від $0,5 \text{ м}^3$ до $250 \text{ м}^3\cdot\text{г}^{-1}$ на одну установку). Його недоліком є високі питомі енерговитрати на процес ($4,8\text{--}5,0 \text{ кВт}\cdot\text{г}^{-1}$ на один кубічний метр водню). [7] Отже, витрати водню у процесах відновлення повинні бути оптимізовані з огляду на ефективність його споживання.

Одна із перших публікацій щодо водневого відновлення оксидів заліза воднем була на основі спільних досліджень українських та індійських дослідників [8]. Гематитовий концентрат був відновлений воднем при дослідному центрі ARCI, місто Хайдерабад, Індія. Дослідження показали вперше на той час можливість прямого відновлення гематитового концентрату воднем на печі пілотного типу. Такий процес цілком виключав карботермічне відновлення оксидів заліза по типу широко відомого способу із використанням вуглецю. [9] Це дослідження також показало необхідність зниження питомих витрат водню на процес відновлення для забезпечення його комерційної конкурентоздатності.

Одна із відомих спроб зниження питомих витрат водню на відновлення гематитового концентрату показана в авторефераті [10]. Автор роботи на основі досліджень у лабораторному масштабі стверджує, що використання рециркуляції та регенерації водню забезпечує значення його абсолютного (стехіометричного) коефіцієнта використання (КВ) 90%, проти 29–33% для однопотокових процесів. Переваги процесу відновлення гематитового концентрату воднем із рециркуляцією водню детально розглянуті у статті [11]. На основі цих досліджень запатентовано нову технологічну схему рециркуляції водню для відновлення оксидів заліза [12]. Практичне впровадження даного способу у напівпромисловому масштабі показало недостатність лабораторних досліджень для промислових технологій [13,14]. Причиною тому є фактор масштабування, тому що кожний конкретний початковий матеріал (руда, концентрат, оксиди із процесів рециклінга) має свої особливості, а промисловий процес це не абстрактна кінетика хімічно-чистих оксидів, а реальна динаміка процесів відновлення у реальних промислових агрегатах із певної конкретної сировини. Результати практичного відпрацювання пілотної технології отримання губчастого залізного порошку із індійських гематитових концентратів при Дослідному центрі National Mineral Development Company, місто Хайдерабад, Індія (2006–2012 рр.) стали основою патенту “Спосіб очищення і рециркуляції водню при спеціальній обробці металевих порошків” [15,16].

У межах комерційної угоди між Дослідним Центром TATA STEEL, Джамшедпур, Індія, та приватним консалтинговим підприємством Ладотерм, Україна, поставлена задача розробки напів-промислової технології виробництва залізного порошку із дрібнодисперсного оксиду заліза Fe_2O_3 з розміром частинок 3–10 мкм. Оксид заліза має сильно розвинену поверхню, не має сипучості (дані Дослідного Центру TATASTEEL). Термін нерозголошення результатів дослідження закінчився у липні 2020 р., але джерело і процес попередньої обробки побічного продукту основного сталепрокатного виробництва в цій публікації не розкривають за наполяганням сторони замовника.

2. Мета роботи

Для промислового процесу значення має не кінетика, а динаміка процесу відновлення. Розробка не може брати за основу результати впровадження технології отримання губчастого залізного порошку із індійських гематитових концентратів [13–16], тому що там сировиною був гематитовий концентрат із розміром частинок 45–315 мкм та вмістом заліза 69,25%. Відповідно, динаміка процесів відновлення для обох сировинних матеріалів буде різною. Для розробки необхідного промислового агрегату найкраще побудувати математичну модель динамічного процесу з подальшим віртуальним відтворенням процесу для визначення оптимальних характеристик промислового агрегату. Першим кроком є розробка математичної моделі процесу на основі досліджень, проведених шляхом експериментального динамічного процесу відновлення конкретного типу оксиду заліза (III) воднем. Математична модель повинна передбачити оптимальний режим відновлення воднем конкретної форми тонкодисперсного оксиду заліза(III) для розробки пілотної технології виробництва тонкодисперсного порошку губчастого заліза

3. Перша стадія: Динамічне відновлення методом “Заморожена піч”

Дослідження розпочато з дрібнодисперсного оксиду заліза з розміром частинок 3–10 мкм. Оксид заліза отримано із шламових відходів основного сталепрокатного виробництва замовника. Вміст заліза — 69,36%, вологість оксиду — 0,5% (за даними Дослідного Центру TATASTEEL). Як перший крок, необхідно визначити динаміку процесу відновлення сировинного матеріалу для подальшої побудови математично моделі. Для цього на пілотній печі штовхального типу був проведений експеримент “із замороженою піччю”, який є ноу-хау автора дослідження. Ілюстрація експеримента приведена на рис. 1.

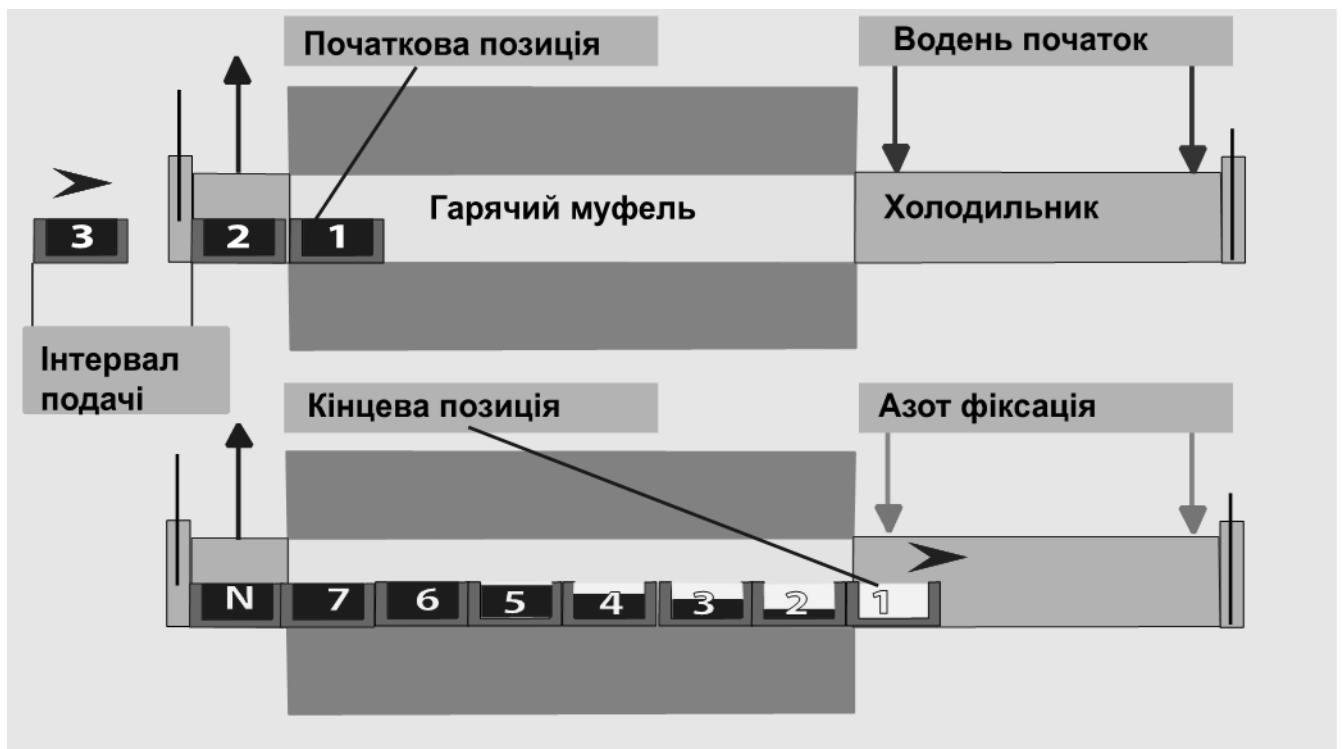


Рис. 1. Схема динамічного відновлення методом “заморожена піч”.

Піч розігріта до попередньо встановленої температури, яку визначають на основі попереднього досвіду та літературних даних [10–13]. Водень подають у піч через дві точки на кінці холодильника і між холодильником і гарячою секцією печі (гарячий муфель). Човни з

певною висотою шару порошку завантажують у піч із визначеним інтервалом подачі. У нашому випадку маса початкового матеріалу на один човник досягала до 0,2 кг, завантаження на всю піч — до 1,6 кг сировини, а висота засипки — до 25 мм. Початкова позиція — човен № 1 входить у гарячу зону (верхня схема). Це нульовий час. Потім завантажують наступний човен і так до того часу, поки перший не зайде в холодильник (нижня схема). Цей момент є часом завершення водневого відновлення в обраних умовах. Тому саме в цей момент водень замінюють чистим інертним газом, у нашому випадку — азотом за індійським стандартом (N2 IS 1747 (1972): Nitrogen), щоб зупинити процес відновлення та запобігти вторинному окисненню.

Потім з використанням порожніх човнів дослідні виштовхують із печі до холодильника й охолоджують до 50°C. Таким чином отримують кілька дискретних зразків порошку. Перший знаходиться під повним часом відновлення, а останній — під нульовим часом відновлення.

Споживання водню. Нижче наведено пояснення споживання водню для процесу відновлення. Підсумкова реакція процесу, починаючи з Fe₂O₃:



Реакція визначає споживання водню лише для масообміну. Це означає, що моль Fe₂O₃ дорівнює 160 кг, потребує 3 моль водню ($3 \times 22,4 \text{ м}^3 = 67,2 \text{ м}^3$).

Результати розрахунку по балансу реакції:

- Витрата водню на відновлення 1 кг вихідного оксиду заліза становить $67,2/160 = 0,42 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ початкового оксиду.
- Витрата водню на 1 кг відновленого заліза $67,2/(2 \cdot 56) = 0,60 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$
- Витрата водню на 1 кг початкового кисню, який зв'язаний із залізом в оксидній формі $67,2/(3 \cdot 16) = 1,4 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$.

Остання витрата на 1 кг початкового кисню є найбільш універсальною, оскільки початковий залізний порошок залежно від його природи може містити різну кількість кисню. Адже це може бути суміш різних оксидів у широкому діапазоні з чистим залізом тощо. Значення початкового вмісту кисню легко визначити методом прокалки у водні, стандарт MPIF Standard 02 – Method for Determination of Loss of Mass in a Reducing Atmosphere for Metal Powders (Hydrogen Loss). Тому найкраще орієнтуватися на початковий вміст кисню у порошку-сирцю для розрахунку потрібної кількості водню.

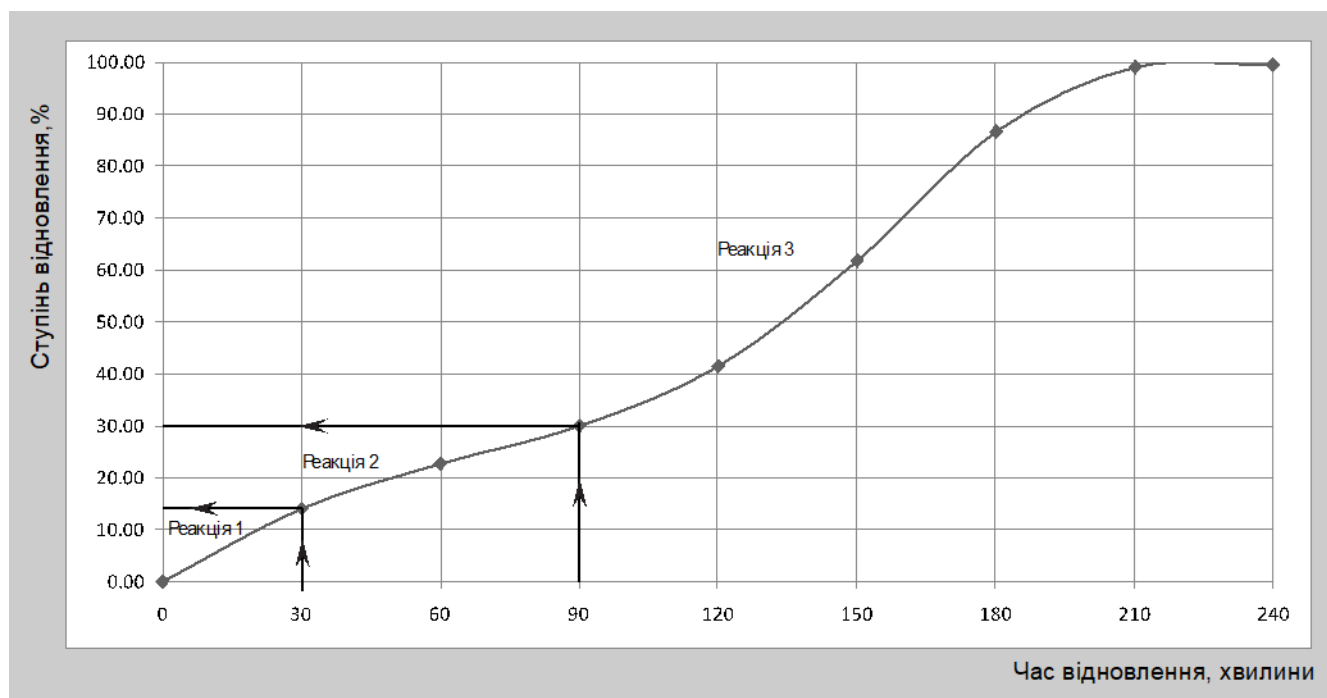
Але відповідно до рівноваги процесу реакції необхідно забезпечити додаткову кількість водню для зміщення процесу у бік відновлення. І більш того, виходячи з практичних даних, щоб забезпечити швидкість потоку водню вище дифузійного обмеження, подача водню повинна бути в середньому вп'ятеро більшою, ніж його споживання на реакцію: $7 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ початкового кисню [10–13]. На основі цих даних була розрахована подача водню в експериментальну піч. У процесі експериментів використовували балоний водень місцевого постачальника за індійським стандартом (IS 1090: Compressed Hydrogen).

Проби на аналіз відбирали згідно стандарту 01 “Метод відбору проб порошкових металів” (MPIF Standard 01 — Method for Sampling Metal Powders). Ступінь відновлення визначали за результатами хімічного аналізу на залізо загальне, залізо двовалентне, залізо металеве (забезпечено Дослідним Центром при TATA STEEL).

Таблиця 1. Результат експерименту з динамічного відновлення порошкових оксидів заліза

Час відновлення, хв	Початкова маса залізо+ оксиди заліза, г	Загальні втрати маси, г	Початковий вміст кисню, г	Кількість кисню, що видалено, г	Ступінь відновлення, %	Залізо металічне, %
240	197,94	69,00	58,77	58,43	99,42	98,20
210	198,11	67,00	58,87	58,29	99,00	98,00
180	197,56	62,00	58,55	50,70	86,60	81,80
150	197,37	50,00	58,43	36,14	61,85	48,80
120	197,26	40,00	58,37	24,26	41,56	22,40
90	197,22	33,00	58,35	17,48	29,96	8,00
60	197,22	30,00	58,35	13,30	22,79	0,80
30	197,45	25,00	58,48	8,32	14,22	1,00
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0

Останній рядок доданий для фіксації початкової точки та зручності розрахунків — нульовий рівень відновлення.

**Рис. 2.** Графік процесу динамічного відновлення для графічного визначення ступеня відновлення від часу.

На основі даних табл.1 побудовано графік залежності ступеня відновлення від часу (рис. 2). На графіку точки є фактичними дискретними даними, а вигнута лінія сполучення — графічною апроксимацією процесу.

Рівняння процесу відновлення:



Для реакції (2) максимум може бути видалено лише 11,11%; для реакції (3) — 22,22% і для реакції (4) — 66,67% від початкового вмісту кисню.
За даними хімічного аналізу три стадії фактичного відновлення наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Стадії реакції за даними хімічного аналізу та рівнянням процесу відновлення

Час, хв	Fe(II)	Fe(III)	Ступінь відновлення, %	Стадія реакцій
240	0,60	0,00	99,42	Реакція (4) у процесі
210	0,20	0,56	99,00	
180	11,24	1,77	86,60	
150	36,72	1,87	61,85	
120	55,78	3,16	41,56	
90	64,62	5,27	29,96	Домінує реакція (3) до завершення
60	65,01	9,96	22,79	
30	39,13	33,19	14,22	Завершена реакція (2) та перехід до реакції (3)

Таким чином, експериментальне дослідження динамічного відновлення оксиду залізу із шламових відходів надає інформацію щодо часу та стадій відновлення для подальшої постановки експериментальних досліджень у більш широкому діапазоні контрольованих факторів для побудови математичної моделі відновлення.

4. Друга стадія трифакторний експеримент “чорна скринька”

Пілотна піч відновлення представляє собою динамічний реактор, обмежений у часі та просторі. Отже, продуктивність печі залежить від швидкості відновлення за умови відкритого динамічного реактора. Темп відновлення залежить від швидкості дифузії та швидкості реакції відновлення. А продуктивність печі залежить від маси обробленого матеріалу в одиницю часу. Маса порошкового матеріалу залежить від висоти його шару та ступені ущільнення. Очевидно, що є оптимальна величина висоти засипки шару порошку для найбільшої продуктивності. Як правило, при підвищеній температурі швидкість реакції досить висока. Таким чином, обмежуючим фактором є швидкість дифузії водню до шару порошку та через шар порошку. А також дифузія газоподібного продукту відновлення (водяної пари) із області (фронту) реакції в потік газу через простір печі. Час також включає попереднє нагрівання матеріалу до температури активації реакції. Дослідження процесів дифузії при підвищених температурах в реальній печі справа дуже складна, тому раціонально розглядати піч і процес в печі як «чорну скриньку». Пілотна піч дозволяє обробляти сировинний матеріал із висотою засипки до 25 мм, що відповідає реальним умовам промислового виробництва. Тому умови такого пілотного експерименту максимально наближені до промислових. Можна впливати на «чорну скриньку» контрольованими факторами, такими як температура, час витримки, висота шару засипки оксидів тощо. Параметри порошку після експерименту методом статистичного аналізу зв'язують із факторами контролю. Математичний опис залежності параметрів губчастого залізного порошку від контрольованих факторів і буде математичною моделю процесу. Обрані наступні фактори контролю за процесом у «чорній скринці»:

X0 – кодова величина для розрахунку першого вільного коефіцієнту **B0**

X1 – кодова величина для висоти шару порошку. Коефіцієнт **B1**

X2 – кодова величина для температури процесу. Коефіцієнт **B2**

X3 – кодова величина для часу в гарячій секції печі (інтервал подачі). Коефіцієнт **B3**

Середній рівень кодівих значень для всіх контрольованих факторів 0 визначений на основі попереднього експерименту із встановлення динаміки відновлення цього конкретного сировинного матеріалу. Фактори змінюють на двох рівнях. У кодовому значенні це рівень – 1 та +1. Фізичне значення факторів в цій роботі не розкривають. Для встановлення всіх

можливих варіацій трьох факторів на двох рівнях необхідно провести 8 експериментів. Схема експерименту «чорна скринька» показана на Рис. 3.

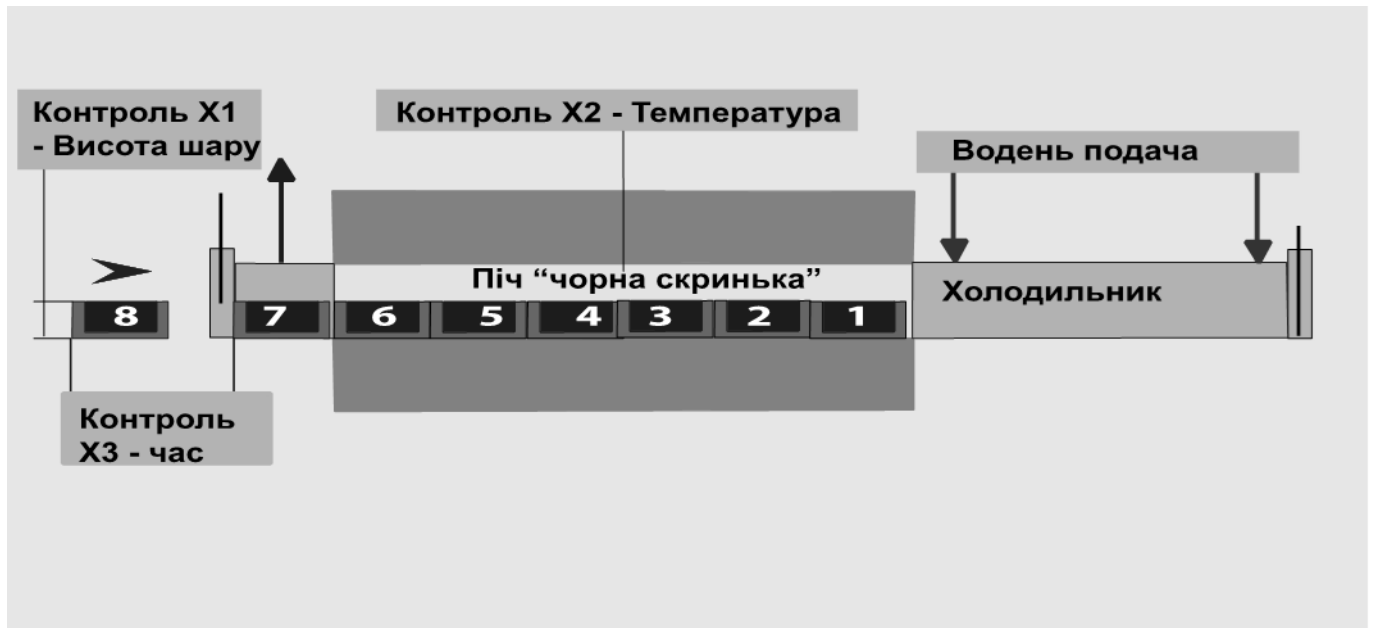


Рис.3. Схема експерименту «чорна скринька».

Для уникнення похибки було проведено три серії експериментів по вісім дослідів у кожній. За вихідний параметр обрана ступінь відновлення порошку після обробки в печі. Ступінь відновлення була усереднена для трьох експериментів.

Ступінь відновлення визначали за результатами хімічного аналізу на залізо загальне, залізо двовалентне, залізо металеве (забезпечено Дослідним Центром при TATA STEEL). Експериментальні дані 24 експериментів використали для побудови математичної моделі у вигляді поліноміального рівняння наступного типу:

$$R = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_3 + B_{12}X_1X_2 + B_{13}X_1X_3 + B_{23}X_2X_3 + B_{123}X_1X_2X_3 \quad (5)$$

Таблиця 3. Експериментальні дані для математичного моделювання

N	X0	X1	X2	X3	Ступінь відновлення для трьох паралельних експериментів, R, %			Середня ступінь відновлення, %
					6	7	8	
1	1	-1	-1	-1	85,54	97,79	95,34	92,89
2	1	1	-1	-1	81,99	92,84	92,84	89,23
3	1	-1	1	-1	97,56	99,94	99,94	99,15
4	1	1	1	-1	97,23	97,23	97,23	97,23
5	1	-1	-1	1	98,05	98,05	98,05	98,05
6	1	1	-1	1	98,00	98,00	98,00	98,00
7	1	-1	1	1	99,15	99,15	99,15	99,15
8	1	1	1	1	98,86	98,86	98,86	98,86

Кодові величини: X0 — для розрахунку першого коефіцієнту B_0 ; X1 — для розрахунку впливу на процес відновлення висоти шару порошку, коефіцієнт B_1 ; X2 — для розрахунку впливу на процес відновлення температури печі, коефіцієнт B_2 ; X3 — для розрахунку впливу на процес відновлення інтервалу подачі човників, коефіцієнт B_3 .

Статистичне рівняння наступне:

$$R = 96,57 - 0,74X_1 + 2,03X_2 + 1,95X_3 + 0,19 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,65X_1X_3 - 1,54X_2X_3 - 0,25X_1X_2X_3.$$

Рівняння отримано методом регресійного аналізу (найменших квадратів) за допомогою Таблиць програми Excel. Це математичний вираз ступеню відновлення, який залежить від трьох змінних факторів керування, а саме: висоти шару порошку, температури процесу та часу відновлення. Задаючи віртуальні довільні значення цих факторів, можна знайти оптимальні технічні вимоги для розробки промислової печі для технології виробництва губчастого залізного порошку із оксиду заліза (III), отриманого рециклінгом відходів сталепрокатного виробництва.

ПОЯСНЕННЯ КОЕФІЦІЕНТІВ РІВНЯННЯ.

- Коефіцієнт **B1= -0,74**— вказує на те, що зі збільшенням висоти шару порошку ступінь відновлення зменшуватиметься. Дифузія водню через шар триватиме більше часу, тому доцільно обмежити висоту шару порошку.

- Коефіцієнт **B2= +2,03**— вказує на те, що підвищення температури призводить до зростання ступеня відновлення. За величиною це найпотужніший фактор впливу на процес в експериментальному діапазоні. Позитивний ефект зумовлений вищою швидкістю нагрівання та інтенсифікацією дифузії водню крізь шар порошку.

- Коефіцієнт **B3= +1,95**— вказує на те, що збільшення часу інтервалу подачі човнів з порошком у піч, іншими словами, збільшення часу відновлення, ступінь відновлення також зростає завдяки більш повному завершенню реакції відновлення. Але для промислового застосування необхідно вибрати оптимальний час відновлення, щоб забезпечити продуктивність печі.

- Коефіцієнт взаємодії між висотою шару порошку та температурою **B12= +0,19**— вказує на те, що позитивний вплив температури долає негативний вплив висоти шару порошку. Значення коефіцієнта не дуже високе, все ж висновок полягає в тому, що більш високі шари порошку потрібно обробляти при більш високих температурах.

- Коефіцієнт взаємодії між висотою шару порошку та часом інтервалу подачі **B13= +0,65** вказує на те, що позитивний ефект довшого часу інтервалу подачі долає негативний ефект висоти порошкового шару. Висновок полягає в обробці вищого шару порошку з довшим інтервалом подачі (часом витримки).

- Коефіцієнт взаємодії між часом інтервалу подачі та температурою процесу **B23= -1,54**— є негативним. Обидва керуючі фактори окремо мають позитивний вплив, але їх взаємодія має негативний ефект. Це означає, що інтервал підвищення температури та збільшення часу інтервалу подачі для одного й того ж самого шару порошку є негативним, тому існує оптимальна комбінація для цих факторів або не можна збільшувати значення цих факторів одночасно. Тобто, якщо збільшуємо температуру процесу, то слід зменшити час інтервалу подачі для більш позитивного ефекту в цілому. Пояснити такий ефект можна тим, що при підвищенні температури процесу та збільшенні часу витримки верхні шари порошку схильні до швидкого відновлення та спікання із утворенням щільної скоринки на поверхні, яка гальмує дифузію водню до нижчих шарів невідновленого порошку. Результат буде невідновлення нижчих шарів порошку та зменшення середньої ступені відновлення.

- Коефіцієнт взаємодії всіх трьох керуючих факторів **B123= -0,25**— також є негативним із відносно низьким значенням. Це вказує на те, що підвищення всіх контрольних факторів одночасно негативно впливає на кінцеву ступінь відновлення. Це також вказує на наявність оптимальної комбінації всіх трьох факторів для найкращої ступені відновлення для промислового застосування.

5. Суть рециркуляції та регенерації водню

З $7 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ на початкового кисню на незворотне споживання водню буде витрачено лише $1,4 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ (20%), а все інше є баластом для забезпечення оптимальних умов реакції. Оптимальні умови можна забезпечити рециркуляцією відпрацьованого баластного водню для процесу відновлення оксиду заліза [15-16]. Відпрацьований водень вміщує 20–30% водяної пари як продукту реакції та 70–80% баластного водню, що забезпечує лише умови рівноваги та дифузії. У сучасних промислових печах відпрацьований водень з метою безпеки просто допалюють на виході із труби. З точки зору оптимізації споживання відпрацьований водень слід спрямувати до системи рециркуляції для охолодження та конденсації водяної пари. Далі направляти на адсорбери для збору незконденсованої вологи на цеолітах, а очищений баластний водень повертати у піч. Для підтримки кількості водню у всій системі до неї подають 20–30% чистого водню із джерела його постачання. Принципова схема рециркуляції та регенерації водню для процесу відновлення оксидів заліза у промисловій печі наведена на рис. 4.

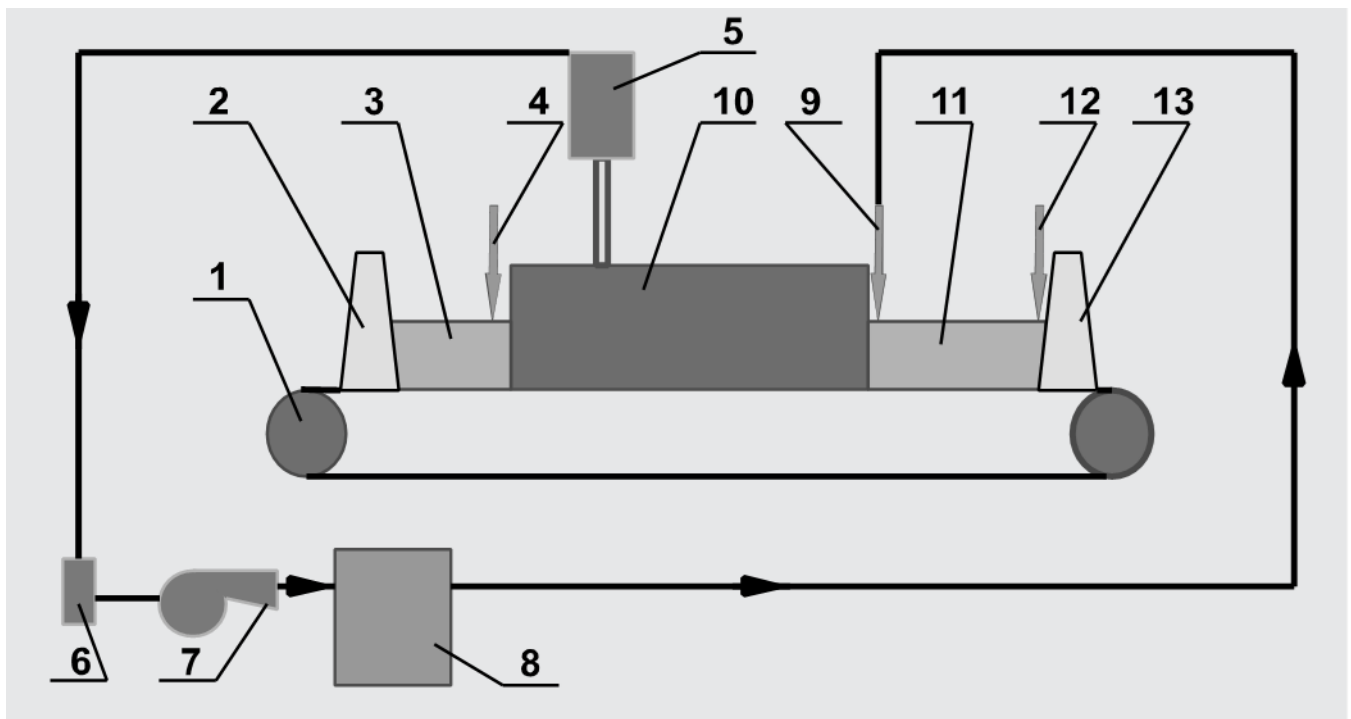


Рис. 4. Схема рециркуляції та регенерації водню для промислової печі: 1 — привід печі; 2 — ущільнення на вході печі; 3 — вхідна секція печі; 4 — подача свіжого водню на вхід муфелю печі (10–15%); 5 — вихлопна труба з первинним охолодженням відпрацьованого водню; 6 — фільтр для уловлювання крапель вологи; 7 — рециркуляційний компресор; 8 — блок адсорберів для осушення водню; 9 — подача рециркуляційного водню в гарячу секцію печі (70–80%); 10 — гаряча секція печі; 11 — холодильник печі; 12 — подача свіжого водню на холодильник печі (10–15%); 13 — ущільнення на виході печі.

6. Подяка

Dr. Srinivas Dwarapudi та його команді із Дослідного Центру при “TataSteel”, Джамшедпур, Індія, за ефективну та щирю співпрацю під час проведення експериментальних досліджень на їхній експериментальній базі.

7. Висновки

Для широкого діапазону початкових умов відновлення було проведено статистичний експеримент шляхом варіювання на двох рівнях трьох керуючих факторів: висоти шару порошку, температури відновлення та часу інтервалу подачі човнів у піч.

Статистичний метод визначає математичну модель процесу відновлення тонкодисперсних оксидів заліза воднем у вигляді поліноміального рівняння.

Віртуальне використання математичної моделі є основою для розробки пілотних технологій та печей відновлення для них.

Запропонована рециркуляція та регенерація відпрацьованого водню для значного зниження питомої витрати водню на відновлений губчастий порошок тонкодисперсного заліза.

Список літератури:

- 1) <https://www.pm-review.com/introduction-to-powder-metallurgy/powder-production-technologies/>
- 2) Барпе П. Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976. 399 с.
- 3) HOU Baolin, ZHANG Haiying, LI Hongzhong, ZHU Qingshan. Study on kinetics of iron oxide reduction by hydrogen. Chinese J. Chem. Eng. 2012. Vol. 20, No. 1. P. 10–17.
- 4) Ulf Bossel, Baldur Eliasson, Gordon Taylor. The future of the hydrogen economy: bright or bleak/ Journal of KONES Internal Combustion Engines. 2004. Vol. 11, No. 1-2. P. 8–111.
- 5) Ibrahim Dincer, Canan Acar. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. Int. J. Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40, Issue 34. P. 11094–11111.
- 6) Водневі ехнології зберігання енергії: Стан та перспективи розвитку. Під редакцією В. А. Яртия, Ю. М. Солоніна та І. Ю. Завалія. // Львів, Видавництво «Простір-М» 2021, - 268 с.
- 7) Kai Zeng, Dongke Zhang. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. Progress Energy Combustion Sci. 2010. Vol. 36. P. 307–326.
- 8) D. Fedorov, Malobika Karanjai, A. Sivakumar. Development of technologies to produce iron-based powders from indian “blue dust”. – PM2004 World Congress Conference Proceedings. Volume 1 Powder Manufacturing and Processing. – Austria, Vienna. – 2004. – p. 105-110.
- 9) Introduction to powder metallurgy. The process and its products. EPMA/ - Shrewsbury. UK. – 1998. – 32 p.
- 10) Ховавко О.І. Розробка теплофізичних і технологічних засад рециркуляції та регенерації водню при відновленні залізних порошків: автореф. дис... канд. техн. наук; К.: Ін-т газу, 2007. 20 с.
- 11) V.I. Bondarenko, Dr. D. Fedorov, N. Gopinath, K.C. Sahoo. Production of carbon Free Sponge Iron Powder from Blue Dust. Powder Metallurgy for Automotive and Engineering Industry. Editor P. Ramakrishnan. - Naros Publish House. New Delhi- Chennai - Mumbai - Kolkata. - 2009.- p. 131-136. ISBN-978-81-7319-934-9.- p. 123-129.
- 12) Спосіб отримання порошку заліза в агрегатах безперервної дії: пат. 65632 Україна: МКИ B22F9/22, 9/18,1/00. Покотило Є.П., Бондаренко Б.І., Святенко О.М., Федоров Д.М., Ховавко О.І., Трофімець М. В. № 2001031424; заявл. 01.03.2001; опубл. 15.04.2004. Бюл. № 4. – 5 с.
- 13) Fedorov D. Background studies and implementation of iron powder production from blue dust. PM World Congress Proceedings Volume 1 Powder Manufacturing and Processing. Italy, Florence. 2010. CD-Version 6 pages.
- 14) Fedorov D. Hydrogen recirculation effects on reduction process and properties of the sponge iron powder of BDP-18 grade. Transaction of PMAI. December 2011. Vol 37. P. 1–7.
- 15) Патент № 67933, Україна МПК F02C 7/00, F23D 17/00 Система керування процесом очищення і рециркуляції водню при спеціальній обробці металевих порошків/ Гліке А.П., Федоров Д.М., та інші Опубл. 12.03.2012; Бюл. № 5.

16) Спосіб очищення і рециркуляції водню при спеціальній обробці металевих порошків: пат. № 69933, Україна МПК В22F 9/22, В22F 9/18, В22F 1/00, В02С 7/00. Грищенко С. А., Трухан С. П., Федоров Д. М., Святенко О. М., Небесний А. А., Гліке А. П., Кураж С. В.; опубл. 25.05.2012; Бюл. № 10. – 5 с.

Modeling of hydrogen reduction of fine iron oxide

Dmytro Fedorov

PE Ladotherm, Kyiv, Ukraine

Abstract: During the multi-ton production of steel, a lot of fine by-products are formed as contamination of the environment. Traditionally, they were collected in dumps or sludge tanks. From the point of view of environmental protection, such by-products should be purified and utilized by recycling. One such refined by-product is fine iron oxide powder. It is irrational to return such the by-product for utilization in the main production of steel. As an option, processing of such iron oxide into iron powder is proposed. Reduction of the oxide to fine iron powder with hydrogen is an ecological method of processing. The problem with fine oxides is the lack of flowability of such material. It has a highly developed surface and can be highly flammable after reduction. The industrial production of iron powders today prefers the technology of atomization of overheated steel with high-pressure water, followed by annealing in a controlled atmosphere containing hydrogen. But the raw powder after atomization contains 2-3% of residual oxygen. And the fine iron oxide obtained as the by-product has a content of oxygen up to 29.5%. Therefore, the processes of annealing and reduction are very different. To study the process of hydrogen reduction of the fine iron oxide from sludge waste, experimental studies were conducted and a mathematical model of the process was developed. The mathematical model predicts the degree of reduction depending on three process control factors, namely: powder layer height, furnace temperature, and time within the hot furnace section. The main purpose of obtaining a mathematical model is the further virtual study of the process for the development of a technical task for the design of a pilot project for the production of iron powder by the method of hydrogen reduction of iron oxide. The pilot trials of the technology will be the basis for the commercial technology.

Keywords: hydrogen, iron oxide, mathematic model, sponge iron powder.
