

12. Lu B., Chen D., Chen G., Yu W. An energy apportionment model for a reheating furnace in a hot rolling mill – A case study // Applied Thermal Engineering. Vol. 112. 5 February 2017. Pp. 174-183.

13. Dong W., Chen H. Strategy of rolling delay on reheating furnace // Iron and Steel (Peking), 2004. 39 (1). Pp. 55-58.

14. Технический отчет по работе «Проведение балансовых испытаний методической печи ТПЦ№1 для нагрева заготовок из стали 09Г2С. – Екатеринбург: ОАО «Уралэнергочермет». 2014. – 42 с.

15. Китаев Б.И., Зобнин Б.Ф., Ратников В.Ф. [и др.]. Теплотехнические расчеты металлургических печей / Под общей ред. А.С. Телегина. – М: Металлургия, 1970. – 528 с.

16. Зобнин Б.Ф., Казяев М.Д., Китаев Б.И., Лисиенко В.Г., Телегин А.С., Ярошенко Ю.Г. Теплотехнические расчеты металлургических печей / Изд. 2-е. – М.: Металлургия, 1982. – 360 с.

17. Гордон Я.М., Зобнин Б.Ф., Казяев М.Д., Китаев Б.И. [и др.]. Теплотехнические расчеты металлургических печей / Изд. 3-е. – М.: Металлургия, 1993. – 368 с.

18. Гущин С.Н. [и др.]. Теория и практика теплогенерации: учебник / Под ред. В.И. Лобанова и С.Н. Гущина. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2005. – 379 с.

19. Гущин С.Н., Зайнуллин Л.А., Казяев М.Д., Юрьев Б.П., Ярошенко Ю.Г. Топливо и расчеты его горения учебное пособие / Под ред. Ю. Г. Ярошенко. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2007. – 105 с.

20. Расчет нагревательных и термических печей: Справ. изд. / Под ред. Тымчакова В.М. и Гусовского В.Л. Авт.: Василькова С.Б., Генкина М.М., Гусовский В.Л., Лифшиц А.Е., Масалович В.Г., Перимов А.А., Спивак Э.И., Тымчак В.М. – М.: Металлургия, 1983. – 480 с.

УДК 669.162.12:622.782:536.242

**Б. П. Юрьев, В. А. Дудко**

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ ПРИ ОБЖИГЕ СИДЕРИТОВОЙ РУДЫ**

### **Аннотация**

*С использованием дериватографа ОД – 102 проведено изучение процесса диссоциации порошкообразной и кусковой сидеритовой руды в атмосферах гелия, диоксида углерода и воздуха. Получены зависимости степени и скорости диссоциации от температуры путем обработки дериватограмм. С использованием комплексного метода получены кинетические уравнения диссоциации порошков из сидеритовой руды. Установлено, что найденные закономерности сохраняются и для кусковых материалов, но при этом температурные интервалы раз-*

ложения будут различными. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации теплового режима обжига сидеритовой руды в шахтных печах при нагреве которой происходит разложение карбонатов в железосодержащем минерале с эндотермическими эффектами. Они необходимы для составления материального и теплового балансов процесса обжига, позволяющих обосновано определять удельный расход топлива и разрабатывать рекомендации для его снижения. Они необходимы также для оптимизации конструктивных и режимных параметров процесса термообработки сидеритовой руды в шахтных печах, позволяющих получать обожженную сидеритовую руду в соответствии с требованиями, предъявляемыми к качеству сырья доменным производством. В дальнейшем могут быть использованы при разработке способов восстановительного обжига с получением металлизированного продукта с высоким содержанием железа.

**Ключевые слова:** дериватограф, процесс диссоциации, сидеритовая руда, шахтная печь, обжиг, кинетические уравнения, карбонаты, температура, степень и скорость диссоциации, скорость нагрева, газовая фаза, гелий, воздух, диоксид углерода.

#### **Abstract**

*Using the OD-102 derivatograph, the process of dissociation of powdered and lumpy siderite ore was studied in helium, carbon dioxide and air atmospheres. Dependences of the degree and rate of dissociation on temperature are obtained by processing the derivatograms. Using the complex method, kinetic equations for the dissociation of powders from siderite ore are obtained. It is established that the found regularities remain for the lump materials, but at the same time the temperature intervals for the decomposition will be different. The obtained results can be used to optimize the thermal regime of firing siderite ore in shaft furnaces when it heats up the decomposition of carbonates in an iron-containing mineral with endothermic effects. They are necessary for compiling the material and thermal balances of the firing process, which make it possible to justify the specific fuel consumption and develop recommendations for its reduction. They are also necessary for optimizing the design and operating parameters of the heat treatment process of siderite ore in shaft furnaces that allow to receive fired siderite ore in accordance with the requirements for the quality of raw materials produced by blast-furnace production. In the future, they can be used in the development of reparative-roasting methods to produce a metallized product with a high iron content.*

**Key words:** derivatograph, dissociation process, siderite ore, shaft furnace, calcination, kinetic equations, carbonates, temperature, degree and rate of dissociation, heating rate, gas phase, helium, air, carbon dioxide.

**Введение.** Реакции, протекающие при нагреве сидеритовой руды в разных газовых средах подробно описаны в работах [1-8]. В этих работах показано протекание процессов при диссоциации мелкодисперсной сидеритовой руды в кинетической области. Для кусковых поликристаллических руд, к которым относятся и сидеритовые руды, химические закономерности при обжиге будут отличаться в результате различия условий массопереноса. К настоящему времени информации по этому вопросу недостаточно.

В связи с использованием обожженной кусковой бакальской сидеритовой руды в доменных печах остро встает вопрос не только о скорости протекания процессов декарбонизации, но и о придании обожженным кускам руды определенных механических свойств, обеспечивающих минимальное образование мелочи при транспортировке и загрузке в доменную печь. Для решения этой проблемы важно совмещение макро- и микроструктурных исследований с кинетическим и фазовым анализами.

Так как диссоциация кусковых сидеритовых руд в шахтных печах протекает при непрерывном повышении температуры и меняющемся составе газовой фазы,

то цель данной работы состояла в том, чтобы исследовать этот процесс в неизотермических условиях и в разных газовых средах.

*Экспериментальные исследования процессов декарбонизации.* В данной работе кинетику диссоциации порошкообразной (0–0,05 мм) и кусковой (12x12x12 мм) бакальской сидеритовой руды исследовали на венгерском дериватографе ОД – 102 с увеличенной мощностью блока питания, позволяющего повышать максимальную температуру нагрева до 1220°C. Опыты проводила в газовых средах (He, CO<sub>2</sub>, воздух), состав которых контролировали отбором проб из рабочего пространства. Химический состав средней пробы руды был следующий, мас. %: 33,98 Fe; 40,60 FeO; 3,47 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,27 CaO; 8,94 SiO<sub>2</sub>; 1,30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 9,32 MgO; 1,39 MnO; 0,31 S<sub>общ</sub>; 33,24 ПМПП.

В начале исследовали порошкообразную руду. Получили зависимости степени и скорости диссоциации от температуры путем обработки дериватограмм, снятых в атмосферах гелия, диоксида углерода и воздуха. Типичные зависимости, например, при нагреве в атмосфере воздуха приведены на рис. 1. Диссоциация минерала описывается единой дифференциально-термографической кривой без разделения температурных интервалов разложения карбонатов железа, магния и марганца. Температуры начала и окончания реакции при скорости нагрева 10°C/мин изменялись в зависимости от состава газовой среды: наименьшая термическая устойчивость отмечена в нейтральной среде (табл. 1).

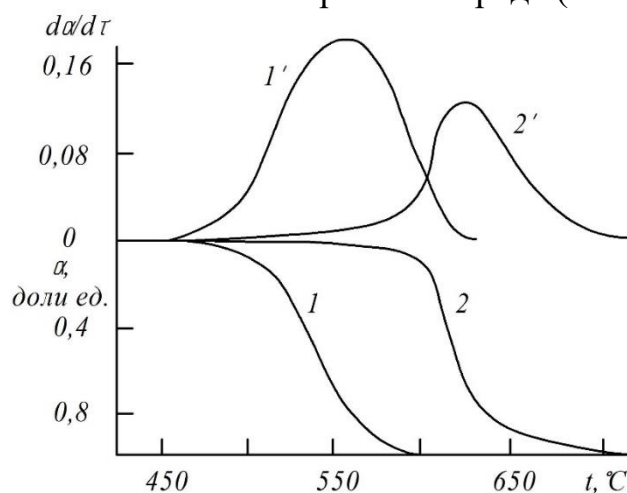


Рис.1. Зависимость степени разложения  $\alpha$  и скорости изменения степени разложения от температуры на воздухе при скорости 10°C/мин:

- 1, 1' – порошок сидеритовой руды и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в соотношении 1:1;  
2, 2' – кусок сидеритовой руды размером 12x12x12 мм

Таблица 1

Зависимость температур диссоциации порошкообразной руды от состава газовой среды

Атмосфера	Температура начала, диссоциации, °C	Температура окончания диссоциации, °C
He	360	600
Воздух	450	630
CO <sub>2</sub>	450	620

Для выявления механизма процесса и получения кинетических параметров разложения при неизотермическом нагреве применили комплексный метод, основанный на допущении, что неизотермическую реакцию в бесконечно малом промежутке времени можно рассматривать как изотермическую. Тогда обобщенное кинетическое уравнение для бесконечно малого промежутка времени имеет вид [9]:

$$d\alpha / d\tau = A \exp(-E / RT) f(\alpha), \quad (1)$$

где  $\alpha$  – степень протекания процесса;  $\tau$  – время;  $E$  – энергия активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $f(\alpha)$  – функция от степени превращения, вид которой определяется механизмом протекания процесса.

Интегрируя выражение (1) при постоянной скорости нагрева  $dT / d\tau = a$ , получим:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{a} \int_{T_0}^T \exp(-\frac{E}{RT}) dT. \quad (2)$$

Обозначив

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha), \quad \int_{T_0}^T \exp(-\frac{E}{RT}) dT = p(T),$$

можно привести соотношение (2) к виду:

$$g(\alpha) = \frac{A}{a} p(T). \quad (3)$$

Интегрируя  $p(T)$  по частям, преобразуем уравнение (3) следующим образом:

$$g(\alpha) = \frac{A E}{a R} p'(T), \quad (4)$$

где

$$p'(T) = \left\{ E_0 \left( \frac{E}{RT} \right) - E_0 \left( \frac{E}{RT_0} \right) - [-E_i \left( -\frac{E}{RT} \right)] + [-E_i \left( \frac{E}{RT_0} \right)] \right\},$$

$E_0$  и  $(-E_i)$  – интегральные показательные функции, значения которых табулированы в справочнике [11].

Логарифмируя выражение (4) получим:

$$\lg g(\alpha) = \lg A - \lg a + \lg(E / RT) + \lg p'(T). \quad (5)$$

При значениях  $E \geq 84$  кДж/моль  $\lg p'(T)$  пропорционален величине  $T^{-1}$  и уравнение (3) принимает вид:

$$\lg g(\alpha) = \lg A - \lg a + \lg(E / R) + K_0 T^{-1}, \quad (6)$$

где  $K_0$  – коэффициент пропорциональности.

Если вид функции  $g(\alpha)$  получен, то в случае соответствия эксперимента и сделанных допущений должна соблюдаться линейная связь в координатах  $\lg g(\alpha) - T^{-1}$ .

Для предварительной оценки величины энергии активации использовали метод Фримена и Кэррола [6], согласно которому для большинства твердофазных процессов выполняется соотношение

$$\frac{(E/2,3R)\Delta T^{-1}}{\Delta \lg W_2} = -n + \frac{\Delta \lg(dW/d\tau)}{\Delta \lg W_2}, \quad (7)$$

где  $W_2 = W_c - W$ ;  $W_c$  – максимальная потеря массы при диссоциации;  $W$  – потеря массы ко времени  $\tau$ ;  $n$  – кажущийся порядок реакции.

Для реализации уравнения (7) термографическую и дифференциально-термографические кривые разбивали на 8 – 10 участков. Для каждого из них по конечным и начальным значениям температуры, потери массы и скорости потери массы определяли величины  $\Delta T^{-1}$ ,  $\Delta \lg W_2$ ,  $\Delta \lg(dW/d\tau)$  и строили зависимости в координатах  $\Delta T^{-1} / \Delta \lg W_2 - \Delta \lg(dW/d\tau) / \Delta \lg W_2$ . По тангенсу угла наклона находили величину энергии активации, а по отрезку, отсекаемому на оси  $\Delta \lg(dW/d\tau) / \Delta \lg W_2$  – значение  $n$ .

Обработка экспериментальных данных показала, что для процесса диссоциации во всех используемых атмосферах зависимости в координатах  $\Delta T^{-1} / \Delta \lg W_2 - \Delta \lg(dW/d\tau) / \Delta \lg W_2$  близки к линейным. Параметры  $E$  и  $n$  для исследованных атмосфер практически не различались и были соответственно равны 125 кДж/моль и 0,5. Независимость энергии активации от вида применяемой атмосферы и ее значение для непосредственно реакции диссоциации ( $E = 130 - 140$  кДж/моль)  $FeCO_3 = FeO + CO_2$ , свидетельствуют о том, что во всех случаях лимитирующей стадией является кристаллохимическое превращение при перестройке решетки карбоната в вюстит. Последующая реакция окисления  $FeO$  и  $Fe_3O_4$  протекает быстро и не оказывает каталитического влияния на декарбонизацию. Эти выводы подтверждаются также анализом уравнения (6), проверка выполнимости которого для разных функций  $g(\alpha)$  проведена в соответствии с модельными кинетическими уравнениями топохимических реакций с газообразным реагентом, заимствованными из работы [9].

Для всех трех атмосфер линейная связь  $\lg g(\alpha) - T^{-1}$  точно соблюдается только в том случае, когда

$$g(\alpha) = A_3 = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}. \quad (8)$$

Уравнение (8) получено автором [6] в предположении, что процессом, определяющим скорость реакции на межфазной границе твердых реагента и продукта реакции, является непосредственно кристаллохимический акт, заключающийся в случайном образовании зародышей. Причем новая фаза формируется не только за счет появления зародышей одинакового размера, но и путем роста имеющихся.

Следовательно, связь степени диссоциации порошкообразной руды со временем и температурой в неизотермическом режиме нагрева описывается уравнением (3) при  $g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$ . Для практического использования формулы (3) необходимо помимо величины  $E$  знать параметр  $A$ . Его нетрудно найти, используя уравнение (5) и строя по экспериментальным данным зависимость в координатах  $\frac{1}{3} \lg[-\ln(1 - \alpha)] - \lg p(T)$ , а также определяя отрезок  $b$ , отсекаемой на оси

$$\frac{1}{3} \lg[-\ln(1 - \alpha)], \text{ т.е.}$$

$$b = \lg A - \lg a + \lg(E / R) . \quad (9)$$

Для уточнения значений энергии активации, определенной ранее по уравнению Фримена–Кэррола, рассмотрим уравнение (5). Из него следует, что  $\lg A(\alpha)$  пропорционален  $\lg p'(T)$ , а тангенс угла наклона соответствующей прямой должен быть равен единице. Это условие выполняется при определенном значении энергии активации. Для атмосфер гелия, диоксида углерода и воздуха найденные значения  $E$  соответственно равны 42,42 и 63 кДж/моль. Зная величины энергии активации и скорости нагрева, используемой в опыте, из уравнения (9) можно найти параметр  $A$ .

Кинетические уравнения диссоциации порошков в разных газовых средах приведены ниже:

– атмосфера гелия

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = (0,5/w)10^6 p'(T) ,$$

$$p'(T) = -0,5 \cdot 10^{-5} + E_0(x) - [-E_i(-x)] \text{ для } x = 5035T^{-1} ;$$

– атмосфера диоксида углерода

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = (0,6/w)10^6 p'(T) ,$$

$$p'(T) = -0,131 \cdot 10^{-4} + E_0(x) - [-E_i(-x)] \text{ для } x = 5035T^{-1} ;$$

– атмосфера воздуха

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = (1,6/w)10^7 p'(T) ,$$

$$p'(T) = -0,01 \cdot 10^{-5} + E_0(x) - [-E_i(-x)] \text{ для } x = 7553T^{-1} ,$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации, доли ед.;  $w$  – скорость нагрева, °С/мин;  $T$  – температура, К;  $E_0(x)$  и  $E_i(-x)$  – интегральные показательные функции.

Анализ приведенных уравнений показывает, что существенных различий в скорости диссоциации в атмосферах воздуха и диоксида углерода не выявлено.

Полученные закономерности диссоциации тонкодисперсных порошков во многом сохраняются для кусковых материалов. С помощью дериватограмм, снятых в атмосфере гелия, диоксида углерода и воздуха, установлено, что декарбонизация изоморфной смеси железа, магния и марганца протекает также одновременно. Однако температурный интервал разложения при скорости нагрева 10 °С/мин повышается по сравнению с порошками на 100–150 °С, что видно из данных табл. 2.

Таблица 2

Зависимость температур диссоциации кусковой руды от состава газовой среды

Атмосфера	Температура начала, диссоциации, °С	Температура окончания диссоциации, °С
He	500	750
Воздух	520	720
CO <sub>2</sub>	530	720

Необходимо отметить, что потери массы при обжиге кусков в атмосферах воздуха и CO<sub>2</sub> до начала окисления были одинаковыми и составили 35 мас. % для скоростей нагрева 4 и 10 °С/мин. Для атмосферы гелия и тех же скоростей нагрева потери массы были несколько выше – 37 – 40 %.

Таким образом, во время декарбонизации доступ кислорода и  $\text{CO}_2$  из атмосферы печи во внутренние области куска затруднен из-за газодинамического подпора выделяющихся продуктов реакции. Следовательно, в обоих случаях реакцию надо рассматривать как протекающую в одинаковой атмосфере, близкой по составу к  $\text{CO}_2$  с небольшими примесями  $\text{CO}$ , образующегося по реакции  $3\text{FeO} + \text{CO}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}$ .

*Заключение.* С использованием дериватографического метода проведено изучение процесса диссоциации сидеритовой руды разной крупности и в различных газовых средах. Получены данные о кинетике процесса разложения карбонатов в железосодержащем минерале и на основании использования комплексного метода выведены кинетические уравнения, связывающие степень диссоциации карбонатов с температурой. Полученные данные могут быть использованы при оптимизации режимных параметров обжига сидеритовой руды в шахтных печах.

### Список использованных источников

1. Yur'ev B.P., Melamud S.G. The study of mechanism and kinetics of bakal siderite ores dissociation during thermal treatment // *Izvestiya VUZ: Radioelektronika*, 41 (1998, June). Pp. 3-9.
2. Xing B., Chen T., Qing C., Liu H., Xie Q., Xie J. Structural characteristic of natural siderite during thermal treatment, Kuei Suan Jen Hsueh Pao // *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 44 (2016, 1 August). Pp. 1207-1212.
3. Dilek Alkaç, Ümit Atalay, Kinetics of thermal decomposition of Hekimhan–Deveci siderite ore samples, *International Journal of Mineral Processing*, 87 (2008, Jule). Pp. 120-128.
4. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. – М.: Metallurgy, 1997. – 432 с.
5. Юрьев Б.П., Меламуд С.Г., Спириин Н.А. Исследование кинетики диссоциации бакальских сидеритовых руд // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2012. №10. С. 12 – 14.
6. Kubas Z., Szatkonicz M. Kompleksour badania kinetyki procesu termicznego gorosktadu rudy Syderytowy // *Zeszyty nauk. AGH*. 1973. №367. Pp. 123-136.
7. Белоусова М.И. Исследование термической диссоциации карбонатов железа Бакальского месторождения и свойств продуктов, получающихся в результате этого процесса / В кн.: Сб. научных работ ин-та «Уралмеханобр». Свердловск: Уралмеханобр, 1962. Вып. 9. С. 68 – 84.
8. Поведение сидерита в процессе обжига / М.М. Гольдман, Л.П. Ни, А.И. Ардашева, Т.Б. Гурсунбаев // *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1977. №3. С. 41-44.
9. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 528 с.