

УДК 669.162.1:622.782

Б.П. Юрьев¹, С.Г. Меламуд², Н.А. Спири¹

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
(филиал в г. Первоуральске)

² ОАО «Уралмеханобр» (Екатеринбург)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДИССОЦИАЦИИ БАКАЛЬСКИХ СИДЕРИТОВЫХ РУД*

Запасы сидеритовых руд Бакальского месторождения оцениваются в 1 млрд. т [1]. Железосодержащие минералы в этих карбонатных рудах представлены изоморфной смесью с разным количественным соотношением карбонатов железа, марганца и магния, а также преимущественно сидероплезитом ($\text{Fe}_{0,72}\text{Mn}_{0,03}\text{Mg}_{0,25}\text{CO}_3$), содержащим 70 – 95 % FeCO_3 .

Известным в настоящее время и широко применяемым способом подготовки сидеритовых руд к доменной плавке является их окислительный обжиг в шахтных печах с последующей магнитной сепарацией. Таким способом удается получить кусковый концентрат с содержанием железа 48 – 50 % [2]. Обжиг сидеритовой руды связан с протеканием сложных физико-химических процессов (с разложением карбонатов железа, магния и марганца, окислением низших оксидов железа и марганца, образованием новых химических соединений типа магнезиоферрита и гематита и др.), сопровождающихся изменением химического, фазового и минерального составов, а также поглощением или выделением теплоты [3].

Для оптимизации конструктивных и режимных параметров обжига необходимо иметь данные по кинетике этих процессов, использование которых позволит рационально распределять тепловые потоки по зонам печи. Эти данные также необходимы для учета влияния температуры нагрева, продолжительности термической обработки, размера куска руды на производительность обжигового агрегата и качество готового продукта [4, 5].

Так как диссоциация кусковых сидеритовых руд в шахтных печах протекает при непрерывном повышении температуры и меняющемся составе газовой фазы, представляет интерес исследовать этот процесс в неизотермических условиях в разных газовых средах.

В настоящей работе кинетику диссоциации порошкообразной (0 – 0,05 мм) и кусковой (12×12×12 мм) бакальской сидеритовой руды исследовали на венгерском дериватографе ОД-102. Опыты проводили в газовых средах (He , CO_2 , воздухе), состав которых контролировали отбором проб из рабочего пространства. Химический состав средней пробы следующий: 33,98 % Fe ; 40,60 % FeO ; 3,47 % Fe_2O_3 ; 1,27 % CaO ; 8,94 % SiO_2 ;

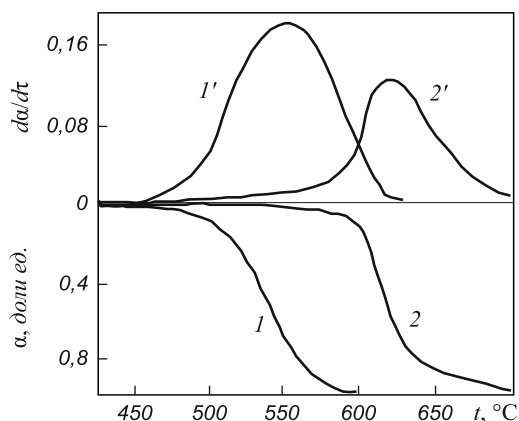
1,30 % Al_2O_3 ; 9,32 % MgO ; 1,39 % MnO ; 0,31 % $\text{S}_{\text{общ}}$; 33,24 % ПМПП.

В результате исследований 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 рисунке. Как видно диссоциация минерала описывается единой дифференциально-термографической кривой без разделения температурных интервалов разложения карбонатов железа, магния и марганца.

С целью 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 [6]

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

где α – степень протекания процесса, доли ед.; τ – время, мин; A – кинетическая константа, мин^{-1} ; E – энергия активации, кДж/моль ; R – универсальная газовая постоянная, $\text{кДж/(моль}\cdot\text{K)}$; T – абсолютная температу-



Зависимость параметров α и $d\alpha/dt$ от t на воздухе при скорости нагрева 10 °С/мин:

1 и 1' – порошок сидеритовой руды и Al_2O_3 в соотношении 1:1;
2 и 2' – кусковая сидеритовая руда и Al_2O_3 в том же соотношении
12×12×12 мм

* Работа выполнена в соответствии с государственным контрактом Федерального агентства по науке и инновациям № 02.740.11.0152.

ра, K ; $f(\alpha)$ – функция от степени превращения, вид которой определяется механизмом протекания процесса.

Интегрируя выражение (1) при постоянной скорости нагрева $dT/dt = a$, получим

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

Обозначив $\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha)$, $\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = P(T)$,

можно привести соотношение (2) к виду

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

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

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

где $P'(T) = \left\{ E_0 \left(\frac{E}{RT} \right) - E_0 \left(\frac{E}{RT_0} \right) - \left[-E_i \left(-\frac{E}{RT} \right) \right] + \left[-E_i \left(-\frac{E}{RT_0} \right) \right] \right\}$, E_0 и $(-E_i)$ – интегральные показательные функции, значения которых табулированы в справочнике [7].

Логарифмируя выражение (4), получим

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

При значениях $E \geq 84$ кДж/моль значение $\lg P'(T)$ пропорционально 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 $\lg g(\alpha) - T^{-1}$.

Проведенный анализ выполнимости уравнения (6) для разных функций $g(\alpha)$ в соответствии с модельными кинетическими уравнениями топохимических реакций с газообразным реагентом, заимствованными из работы [6], показал, что лимитирующей стадией непосредственно для реакции диссоциации является кристаллохимическое превращение при перестройке решетки карбоната в вюстит.

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

$$g(\alpha) = A_3 = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}. \quad (7)$$

Уравнение (7) получено автором работы [6] в предположении, что процессом, лимитирующим ско-

рость реакции на межфазной границе твердых реагента и продукта реакции, является непосредственно кристаллохимический акт.

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 $1/3 \lg [-\ln(1 - \alpha)] - \lg P'(T)$, а также определяя отрезок b , отсекаемый на оси $1/3 \lg [-\ln(1 - \alpha)]$, т.е.

$$b = \lg A - \lg a + \lg(E/R). \quad (8)$$

Для нахождения значения энергии активации, рассмотрим уравнение (5). Из него следует, что величина $\lg A(\alpha)$ пропорциональна $\lg P'(T)$, а тангенс угла наклона соответствующей прямой должен быть равен единице. Это условие выполняется при определенном значении энергии активации. Для атмосферы гелия, диоксида углерода и воздуха найденные значения E соответственно равны 42, 42 и 63 кДж/моль. Зная величины энергии активации и скорости нагрева, используемые в опыте, находим из уравнения (8) параметр A .

Кинетические уравнения диссоциации порошков из бакальской сидеритовой руды в разных газовых средах приведены ниже:

– в атмосфере гелия

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

где $P'(T) = -0,5 \cdot 10^{-5} + E_0(x) - [-E_i(-x)]$ для $x = 5035 T^{-1}$;
– в атмосфере диоксида углерода

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

где $P'(T) = -0,131 \cdot 10^{-4} + E_0(x) - [-E_i(-x)]$ для $x = 5035 T^{-1}$;
– в атмосфере воздуха

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

где $P'(T) = -0,01 \cdot 10^{-5} + E_0(x) - [-E_i(-x)]$ для $x = 7553 T^{-1}$;
здесь w – скорость нагрева, °С/мин.

Анализ приведенных уравнений показывает, что процесс диссоциации смещается в сторону более низких температур в нейтральной атмосфере. 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 веществ при скорости нагрева 10 °С/мин (соответствует скорости нагрева руды в шахтных печах) повышается на 100 – 150 °С по сравнению с порошками.

Характерно, что несмотря на более раннее, как и в порошках, начало реакции в нейтральной среде, процесс заканчивается при более высокой температуре. Причина заключается в дополнительном подводе теплоты за счет окисления монооксида железа диоксидом углерода и кислородом.

Во время декарбонизации доступ кислорода и диоксида углерода из атмосферы печи во внутренние области куска затруднен из-за газодинамического подпора выделяющихся продуктов реакции. Следовательно, в обоих случаях реакцию необходимо рассматривать как протекающую в одинаковой атмосфере, близкой по составу к диоксиду углерода с небольшими примесями оксида углерода, образующегося по реакции



Этот вывод подтверждается идентичными кинетическими закономерностями декарбонизации в атмосферах воздуха, He и CO_2 . Как и для порошков, закономерности во всех случаях описываются кристаллохимическими уравнениями Авраама (функция A_3 в работе [6]), о чем свидетельствует линеаризация термогравиметрических кривых в координатах $\lg A_3 - T^{-1}$. Количественный расчет кинетических параметров – энергии активации и предэкспоненциального множителя (A) по дериватограммам в случае кусковых образцов значительно затруднен по двум причинам. Во-первых, большая (6 – 8 г) навеска вызывает сильную асимметрию теплового поля внутри куска вследствие поглощения теплоты при эндотермической реакции и тепловой инерции материала. Это приводит к нелинейной зависимости температуры от времени в области протекания диссоциации. Во-вторых, в отличие от порошка при исследовании кускового материала невозможно проконтролировать величину поверхности, на которой протекает реакция в рассматриваемый момент времени.

УДК 669.14.018.8

Г.В. Оглоблин¹, В.В. Стулов²

¹ Амурский гуманитарно-педагогический государственный университет (г. Комсомольск-на-Амуре)

² Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН (г. Комсомольск-на-Амуре)

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕПЛООБМЕНА РАСПЛАВА СО СТЕНКОЙ КРИСТАЛЛИЗАТОРА

В существующих установках непрерывной разливки стали жидкий металл подается в кристаллизатор через погружной разливочный стакан. В работах [1, 2] приведены результаты моделирования на воде гидродина-

мики жидкой стали, истекающей из выходных каналов погружных разливочных стаканов, установлены картины течения жидкости в плоскостях кристаллизатора и скорости потоков. Недостатком этих работ является

В процессе разложения поликристаллических кусков величина реакционной поверхности зависит от глубины частично диссоциированной зоны и меняется в зависимости от изменения микроструктуры куска. Поэтому используемое для описания термогравиметрических кривых уравнение типа (3) при $g(\alpha) = A_3 = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ имеет сугубо формальный характер, а параметры A и E нельзя использовать для расчета степени диссоциации кусков другого размера.

Количественно описать кинетику диссоциации кусковых материалов с использованием данных по порошкам можно только при раскрытии физической сущности макроструктурных изменений в ходе декарбонизации.

Выводы. Изучен механизм процесса диссоциации сидеритовой руды и определены кинетические параметры разложения при неизотермическом нагреве с использованием комплексного метода. Получены кинетические уравнения диссоциации порошков из бакальской сидеритовой руды в разных газовых атмосферах. Рассмотрены закономерности декарбонизации кусковой сидеритовой руды.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
2. Юрьев Б.П., Меламуд С.Г., Шацилло В.В. // Черная металлургия: Бюл. ин-та «Черметинформация». 2007. Вып. 7. С. 7 – 13.
3. Юрьев Б.П., Костоусова Т.И. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1999. № 3. С. 17 – 23.
4. Юрьев Б.П. // Черная металлургия: Бюл. ин-та «Черметинформация». 2007. Вып. 6. С. 25 – 29.
5. Юрьев Б.П., Меламуд С.Г., Шацилло В.В. // Черная металлургия: Бюл. ин-та «Черметинформация». 2006. Вып. 9. С. 16 – 33.
6. Уэндлант У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
7. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. – М.: Наука, 1970. – 832 с.

© 2012 г. Б.П. Юрьев, С.Г. Меламуд, Н.А. Спирин

Поступила 13 декабря 2011 г.