

УДК 669.162.12:622.785

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОБЖИГЕ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ

© Б. П. Юрьев, В. А. Гольцев¹*Статья поступила 1 апреля 2016 г.*

Показано, что обжиг железорудных магнетитовых окатышей сопровождается комплексом физико-химических процессов (главные из них — окисление магнетита и разложение карбонатов), которые протекают с экзо- и эндотермическими эффектами. Установлено, что при разработке оптимальных режимов термообработки окатышей необходимо знать температурные и временные интервалы, а также степень завершенности процессов. Это позволяет рационально распределять газозвушные потоки по длине обжиговой конвейерной машины с учетом внутренних источников теплоты. С помощью экспериментальной гравиметрической установки в заводских условиях изучали кинетические закономерности процессов при обжиге качканарских окатышей и на их основе определяли оптимальные режимы термообработки. Представленная методика может быть использована на различных горно-обогатительных комбинатах страны.

Ключевые слова: обжиг; процесс; магнетитовые окатыши; кинетика; окисление; декарбонизация; магнетит; карбонаты; конвейерная машина; установка; режимы; параметры.

В настоящее время на большинстве горно-обогатительных комбинатов производят железорудные окатыши из магнетитовых концентратов [1 – 5]. Их термообработку, сопровождающуюся комплексом явлений, некоторые из которых протекают с выделением или поглощением теплоты, осуществляют на обжиговых установках конвейерного типа [6]. При эксплуатации таких установок в процессе настройки режимов обжига влияние тепловых эффектов либо не учитывают, либо учитывают весьма ориентировочно.

Отсутствие данных по температурным и временным границам таких превращений не позволяет установить оптимальные тепловые режимы процесса обжига, рационально распределить газозвушные потоки по отдельным зонам обжиговых машин. В результате необоснованно возрастает расход топлива, снижается удельная производительность установок.

Для решения этих проблем в заводских условиях необходимо иметь данные по кинетике процессов, протекающих в обжигаемых окатышах. Так, если

предположить, что окисление магнетита начинается после нагрева материала до 500 °С, то в адиабатических условиях только за счет теплоты, выделившейся от окисления Fe_3O_4 , можно обеспечить повышение температуры смеси Fe_3O_4 и Fe_2O_3 на 472 °С, т.е. нагреть эту смесь до 972 °С без подвода теплоты от внешнего источника [7].

Содержание магнетита в железорудных концентратах всегда меньше 100 %, а реальный процесс нагрева материала сопровождается тепловыми потерями и затратой теплоты на эндотермические реакции. Следовательно, суммарное тепловыделение в условиях обжига окатышей будет меньше, чем при окислении чистого магнетита. Но и в этом случае нельзя пренебрегать тепловыделением от окисления магнетита, которое достаточно ощутимо в общем балансе теплоты. Его правильное использование может дать заметную экономию топлива, расходуемого для отопления технологических зон обжиговых установок. При обжиге офлюсованных магнетитовых окатышей происходит разложение карбонатов с поглощением теплоты, что также необходимо учитывать при определении оптимального расхода топлива.

¹ Институт материаловедения и металлургии Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия;
e-mail: v.a.goltsev@urfu.ru

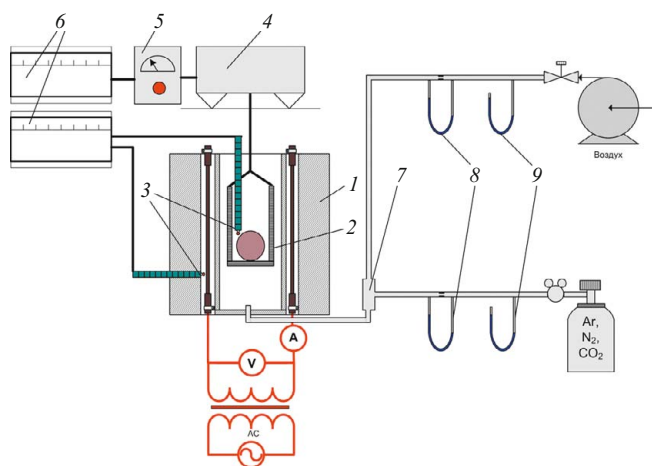


Рис. 1. Схема гравиметрической установки для изучения кинетических закономерностей обжига окатышей: 1 — электрическая силитовая печь; 2 — платиновая корзинка с окатышем; 3 — термопары; 4 — аналитические весы; 5 — усилитель; 6 — вторичный прибор; 7 — смеситель; 8 — реометр; 9 — манометр

Цель работы — разработка методики изучения кинетики процессов при обжиге магнетитовых окатышей и определение на основе полученных данных оптимальных режимов их термообработки.

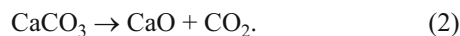
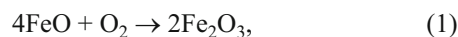
Исследования проводили на гравиметрической установке с непрерывной регистрацией изменения массы окатыша во время обжига (рис. 1). Использовали аналитические весы со встроенным датчиком с дистанционной передачей показаний на вторичный регистрирующий прибор (точность взвешивания составляла $\pm 0,0005$ г). Обжиг окатышей осуществляли в электрической печи с силитовыми нагревателями, позволяющей проводить нагрев до температуры 1400°C . Температуру контролировали двумя платинородиево-платиновыми термопарами градуировки типа S, одну из которых устанавливали стационарно в печи, спай другой (съёмной) — непосредственно у поверхности окатыша (по ней регулировали температуру обжига). Состав атмосферы нагрева: воздух; воздух, обогащенный кислородом; смесь азота и диоксида углерода; смесь кислорода, диоксида углерода и азота. Контроль газового состава в печи осуществляли переносным газоанализатором Lanscom 4 (Великобритания).

Для разделения процессов окисления магнетита и диссоциации карбонатов один окатыш обжигали в потоке воздуха (в этом случае в окатыше протекали процессы окисления и декарбонизации), другой — нагревали в потоке аргона (в нем происходили диссоциа-

ция только карбонатов и удаление летучих веществ). Диаметр окатышей в среднем составлял 12 мм, а скорость фильтрации газа-теплоносителя на свободное сечение — $0,05$ м/с, что позволило пренебречь внешним диффузионным сопротивлением [8–10]. Скорости нагрева, от которых зависели общая продолжительность термообработки, степень завершенности изучаемых процессов, а также конечная прочность окатышей как в холодном состоянии, так и при восстановлении, составляли $25, 50$ и $100^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Использовали кинетику процессов окисления и декарбонизации при обжиге железорудных окатышей из качканарского титаномagnetитового концентрата основностью 0,3, 1,3, 2,0. Химический состав исследуемых исходных образцов приведен в таблице.

Степень окисления и декарбонизации окатышей в процессе термообработки определяли по стехиометрическим уравнениям



Для определения степени окисления α использовали выражение

$$\alpha = \frac{\Delta m_3^0}{\Delta m_T^0}, \quad (3)$$

где Δm_3^0 и Δm_T^0 — экспериментальное и теоретическое увеличение массы окатыша за счет окисления магнетита, мг.

Так как $\Delta m_T^0 = 1,11[\text{FeO}]g$, то

$$\alpha = \frac{\Delta m_3^0}{1,11[\text{FeO}]g}, \quad (4)$$

где g — масса окатыша, г; $[\text{FeO}]$ — начальное содержание монооксида железа в окатыше, %; 1,11 — коэффициент, полученный путем деления молекулярной массы $2\text{Fe}_2\text{O}_3$ на молекулярную массу 4FeO [см. (1)].

Степень декарбонизации γ рассчитывали по формуле

$$\gamma = \frac{\Delta m_3^{\text{д}}}{\Delta m_T^{\text{д}}}, \quad (5)$$

где $\Delta m_3^{\text{д}}$ и $\Delta m_T^{\text{д}}$ — экспериментальное и теоретическое уменьшение массы окатыша за счет удаления диоксида углерода при диссоциации карбонатов, мг.

Химический состав исходных образцов окатышей, %

Основность	Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	V ₂ O ₅	S	ПМПП*
0,3	60,11	27,03	0,93	3,08	2,38	2,40	2,40	0,56	0,03	0,99
1,3	55,30	23,40	5,41	4,16	2,26	2,54	2,22	0,52	0,02	4,41
2,0	52,00	20,86	8,22	4,11	2,23	2,26	2,13	0,50	0,02	7,70

* ПМПП — потеря массы при прокаливании.

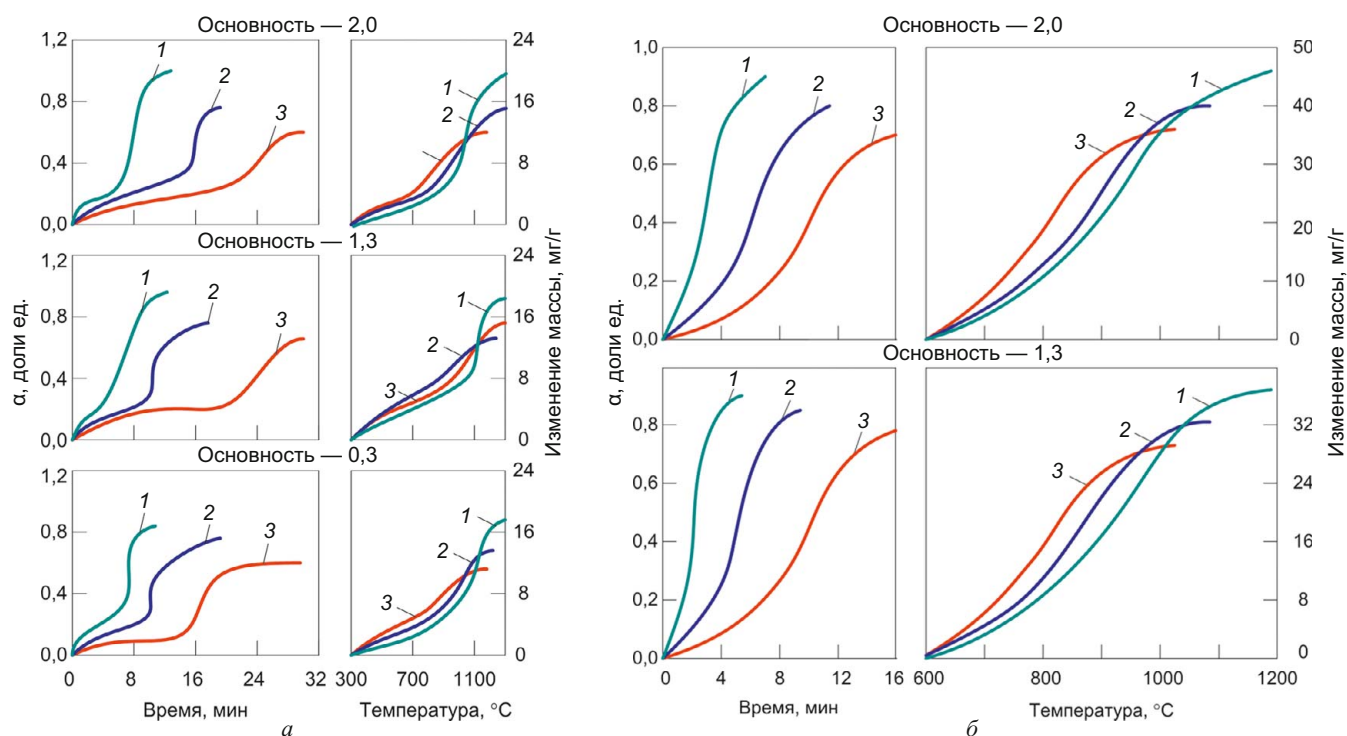


Рис. 2. Зависимости степеней окисления α (а) и декарбонизации γ (б) и изменения массы окатышей от времени и температуры обжига при скоростях нагрева 100 (1), 50 (2) и 25 °C/мин (3)

С учетом $\Delta m_T^d = 7,85[\text{CaO}]g$ запишем

$$\gamma = \frac{\Delta m_3^d}{7,85[\text{CaO}]g}, \quad (6)$$

где $[\text{CaO}]$ — начальное содержание оксида кальция в окатыше, %; 0,785 — коэффициент, полученный путем деления молекулярной массы CO_2 на молекулярную массу CaO (см. (2)).

Химическим анализом определяли также остаточное содержание оксидов FeO и $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в обожженных окатышах.

На рис. 2 и 3 представлены кинетические кривые процессов окисления и декарбонизации. Видно, что увеличение скорости нагрева от 25 до 100 °C/мин приводит к значительной интенсификации процессов (степени и скорости окисления и декарбонизации растут). Скорость окисления растет и с увеличением основности окатышей (для скоростей нагрева примерно выше 50 °C/мин).

При этом с уменьшением основности (степени офлюсования) температурные интервалы стадий процессов смещаются в область более высоких температур.

На кривых рис. 3, а можно отметить два экстремума, один из которых (минимум) вызван сменой механизма окисления с кинетического на кинетико-диффузионный и началом декарбонизации, а второй (максимум) — возникновением диффузионного сопротивления в виде образовавшегося слоя гематита вокруг зерен магнетита [11]. Максимум скорости

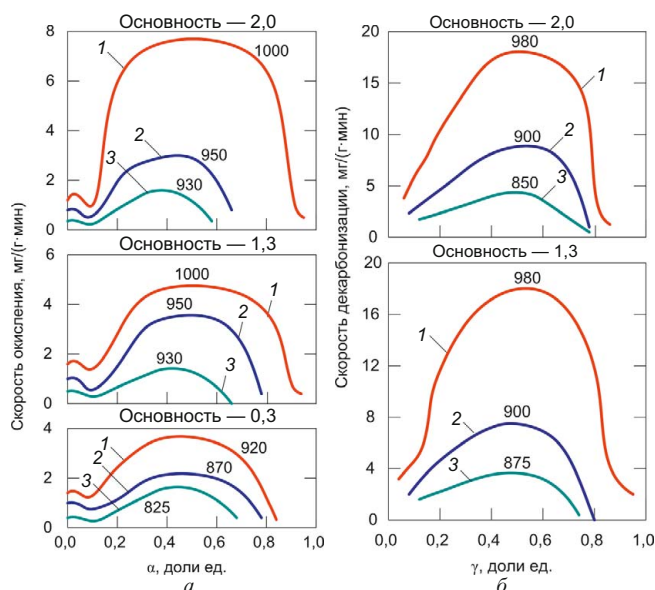


Рис. 3. Зависимости скоростей окисления (а) и декарбонизации (б) от степеней окисления и декарбонизации при скоростях нагрева 100 (1), 50 (2) и 25 °C (3) (цифры на кривых — температуры (°C) максимума скорости процесса)

окисления достигается примерно при степени окисления 0,5 (для всех скоростей нагрева).

Для процесса декарбонизации (см. рис. 3, б) экстремум (максимум скорости декарбонизации) на кинетических кривых, соответствующий примерно степени декарбонизации, равной 0,5, обусловлен уменьшением реакционной поверхности окатыша. В конце диссоциации карбонатов скорость декарбонизации

резко падает в связи с развитием процесса спекания: увеличения парциального давления CO_2 (особенно в закрытых мелких порах, образующихся при спекании гематита) и уменьшения реакционной поверхности.

Следует отметить, что с увеличением скорости нагрева экстремальные точки смещаются в область повышенных температур.

Быстрый нагрев способствует увеличению скорости процессов окисления и декарбонизации. При этом интенсивно протекающая декарбонизация опережает окисление магнетита окатышей, увеличивает пористость и тем самым улучшает условия для окислительного процесса, позволяя завершиться ему при более высоких температурах и с большей скоростью. Следовательно, обжиг окатышей необходимо проводить так, чтобы сначала шел процесс декарбонизации, а затем с максимальной скоростью — окисление. [Высокая (100 °С/мин) скорость нагрева до температуры обжига 1200 °С (для неофлюсованных окатышей — 1100 °С) этому способствует.]

Для процесса декарбонизации окатышей основной 1,3 получили следующие эмпирические зависимости в пределах изменения скорости нагрева 25 – 100 °С/мин:

$$\gamma_1 = 70 \left(\frac{v}{100} \right)^{0,3} \left(\frac{t}{1000} \right)^{7,5} \quad (\text{для } \gamma < 70 \%), \quad (7)$$

$$\gamma_2 = (90 - 0,2v) \left(\frac{t}{1000} \right)^3 \left(\frac{v}{100} \right)^{0,8} \quad (\text{для } \gamma > 70 \%), \quad (8)$$

где v — скорость нагрева, °С/мин; t — температура, °С.

Таким образом, предложена методика изучения процессов при термообработке железорудных магнетитовых окатышей, реализованная с помощью экспериментальной установки и позволяющая в заводских условиях определять оптимальные режимы обжига окатышей с учетом степени завершенности физико-химических процессов, протекающих при их нагреве, основность, скорость нагрева и температуру обжига. Полученные зависимости можно использовать для расчета степени завершенности процесса декарбонизации в зонах подогрева и обжига конвейерных машин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малышева Т. Я., Юсфин Ю. С., Плотников С. В. Технологические аспекты производства окатышей из магнетитовых руд / Изв. вузов. Черная металлургия. 2011. № 9. С. 3 – 5.
2. Юсфин Ю. С., Малышева Т. Я., Плотников С. В. Критерии качества железорудных окатышей из концентратов руд магнетитовых кварцитов / Изв. вузов. Черная металлургия. 2009. № 5. С. 7 – 10.

3. Кокорин Л. К., Лелеко С. Н. Производство окисленных окатышей. — Екатеринбург: Уральский центр ПФ и рекламы «Марат», 2004. — 280 с.
4. Yur'ev B. P., Spirin N. A. Oxidation of iron — ore pellets / Steel in Translation. 2011. Vol. 41.1.5. P. 400 – 403.
5. Абзалов В. М., Горбачев В. А., Евстюгин С. Н. и др. Физико-химические и теплотехнические основы производства железорудных окатышей. — Екатеринбург: МИЦ, 2015. — 335 с.
6. Абзалов В. М., Евстюгин С. Н., Клейн В. И. Тепловая работа обжиговых конвейерных машин. — Екатеринбург: НПВП «ТОРЭКС», 2012. — 248 с.
7. Юрьев Б. П., Гольцев В. А., Матюхин В. И. и др. Определение теплотехнических свойств материалов металлургического производства. — Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2014. — 180 с.
8. Горбачев В. А., Абзалов В. М., Юрьев Б. П. Поведение реакционной зоны при окислительном обжиге железорудных окатышей / Изв. вузов. Черная металлургия. 2007. № 6. С. 11 – 13.
9. Мерер Х. Диффузия в твердых телах. — М.: Интеллект, 2011. — 536 с.
10. Абзалов В. М., Клейн В. И., Юрьев Б. П. Диффузия кислорода в порах железорудного окатыша / Изв. вузов. Черная металлургия. 2008. № 6. С. 7 – 9.
11. Горбачев В. А., Абзалов В. М., Юрьев Б. П. Кристаллохимическое превращение магнетита в гематит в железорудных окатышах / Изв. вузов. Черная металлургия. 2007. № 4. С. 27 – 30.

REFERENCES

1. Malysheva T. Ya., Yusfin Yu. S., Plotnikov S. V. Tekhnologicheskie aspekty proizvodstva okatyshei iz magnetitovykh rud [The technological aspects of the production of pellets from magnetite ores] / Izv. Vuzov. Cher. Metallurg. 2011. N 9. P. 3 – 5 [in Russian].
2. Yusfin Yu. S., Malysheva T. Ya., Plotnikov S. V. Kriterii kachestva zhelezorudnykh okatyshei iz konsentratov rud magnetitovykh kvartsitov [Quality criteria of iron ore pellets from concentrate ore magnetite quartzite] / Izv. Vuzov. Cher. Metallurg. 2009. N 5. P. 7 – 10 [in Russian].
3. Kokorin L. K., Leleko S. N. Proizvodstvo oksislenykh okatyshei [Production of oxidized pellets]. — Yekaterinburg: Ural'skii tsentr PF i reklamy "Marat," 2004. — 280 p. [in Russian].
4. Yur'ev B. P., Spirin N. A. Oxidation of iron — ore pellets / Steel in Translation. 2011. Vol. 41.1.5. P. 400 – 403.
5. Abzalov V. M., Gorbachev V. A., Evstyugin S. N., et al. Fiziko-khimicheskie i teplotekhnicheskie osnovy proizvodstva zhelezorudnykh okatyshei [Physico-chemical and thermo-technical bases of production of iron ore pellets]. — Yekaterinburg: MITs, 2015. — 335 p. [in Russian].
6. Abzalov V. M., Evstyugin S. N., Klein V. I. Teplovaya rabota obzhigovykh konveinykh mashin [The thermal operation roasting conveyor machines]. — Yekaterinburg: Izd. NPVP "TORÉKS," 2012. — 248 p. [in Russian].
7. Yur'ev B. P., Gol'tsev V. A., Matyukhin V. I., et al. Opredelenie teplofizicheskikh svoistv materialov metallurgicheskogo proizvodstva [Determination of thermal properties of materials of metallurgical production]. — Yekaterinburg: ООО "UIPTs," 2014. — 180 p. [in Russian].
8. Gorbachev V. A., Abzalov V. M., Yur'ev B. P. Povedenie reaktsionnoi zony pri okislitel'nom obzhige zhelezorudnykh okatyshei [The behavior of the reaction zone under oxidative roasting of iron ore pellets] / Izv. Vuzov. Cher. Metallurg. 2007. N 6. P. 11 – 13 [in Russian].
9. Merer Kh. Diffuziya v tverdykh telakh [Diffusion in solids]. — Moscow: Intellekt, 2011. — 536 p. [in Russian].
10. Abzalov V. M., Klein V. I., Yur'ev B. P. Diffuziya kisloroda v porakh zhelezorudnogo okatysya [The diffusion of oxygen into the pores of the iron ore pellets] / Izv. Vuzov. Cher. Metallurg. 2008. N 6. P. 7 – 9 [in Russian].
11. Gorbachev V. A., Abzalov V. M., Yur'ev B. P. Kristallokhimicheskoe prevrashchenie magnetita v gematit v zhelezorudnykh okatysyakh [Crystal-chemical conversion of magnetite to hematite in iron ore pellets] / Izv. Vuzov. Cher. Metallurg. 2007. N 4. P. 27 – 30 [in Russian].