

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ НАГРЕВЕ ОБРАЗЦОВ ИЗ ОФЛЮСОВАННЫХ МАГНЕТИТОВЫХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В ТЕПЛОВЫХ УСТАНОВКАХ

© 2023 г. Б. П. Юрьев^{1*}, В. А. Дудко¹

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*E-mail: yurev-b@mail.ru

Поступила в редакцию 10.03.2022;

после доработки 06.05.2022;

принята в печать 20.05.2022

Установлено, что обжиг образцов (гранул) в слое из офлюсованных магнетитовых железорудных концентратов сопровождается протеканием сложных физико-химических процессов, связанных с окислением магнетита и разложением карбонатов. При их нагреве наряду с теплообменными процессами протекают и массообменные. Эти процессы взаимосвязаны и оказывают влияние друг на друга, а также на степень завершенности процессов окисления и декарбонизации в слое. Рассмотрен механизм окисления образцов, содержащих магнетит. Уточнена модель процесса массообмена для периода разложения карбонатов. Предложено уравнение, описывающее кинетику окисления магнетита в образцах при нагреве для более общего вида краевых условий. Приведено уравнение, позволяющее определять константу скорости процесса окисления в зависимости от характеристик газа-теплоносителя и свойств материала. Разработана методика расчета коэффициента диффузии кислорода в продуктах сгорания различных топлив. Проведены эксперименты по изучению кинетики процессов окисления и декарбонизации в слое гранул на экспериментальной установке, позволяющие моделировать эти процессы в различные периоды их термообработки в тепловых установках и рассчитывать коэффициенты массообмена. Это позволит определять степени завершенности процессов по высоте слоя при заданных значениях температуры и продолжительности обжига.

Ключевые слова: офлюсованные магнетитовые образцы, окисление магнетита, разложение карбонатов, массообмен, кинетика, коэффициент диффузии кислорода, коэффициенты массообмена, обжиг, температура, диффузия, тепловые установки.

DOI: 10.31857/S0207401X23020164, EDN: IXXXOZ

ВВЕДЕНИЕ

В промышленных технологиях наряду с теплообменными широко распространены и массообменные процессы. Очень часто они идут совместно, и от интенсивности одних зависит скорость протекания других [1–3]. Это в полной мере относится и к процессу термической обработки образцов из офлюсованных магнетитовых концентратов, которые широко используются в металлургии при производстве чугуна или стали в качестве железосоставляющей в шихте. При нагреве в таких образцах возникают как потоки кислорода, принимающие участие в окислении магнетита, так и встречные потоки диоксида углерода, которые образовались в процессе разложения карбонатов [4–12]. Таким образом, основными источниками образования потоков массы вещества при обжиге офлюсованных магнетитовых образцов являются реакции окисления магнетита до гематита и разложения карбонатов [13–19].

При этом неизбежно взаимное наложение этих потоков, несмотря на различия начальных температур их возникновения и продолжительности существования.

В обжигаемом слое из образцов протекают физико-химические процессы в пространстве между гранулами (их форма близка к сферической), в порах материала, а также на поверхности раздела фаз. При этом нужно иметь в виду, что решающее значение при термообработке имеют гетерогенные процессы, связанные с окислением магнетита и разложением карбонатов, причем перенос теплоты и массы будет происходить не только в пределах самих образцов (гранул), но и через поверхность раздела между твердой и газовой фазами.

Основная задача расчета процессов массопередачи связана с определением коэффициентов пропорциональности в уравнениях кинетики или коэффициентов массообмена [20]. Аналитическое определение коэффициентов массообмена

при обжиге гранул весьма сложно и требует знания многих дополнительных величин. Более перспективно экспериментальное определение этих коэффициентов.

В настоящей работе не ставилась задача аналитического описания процессов окисления и декарбонизации, происходящих при обжиге гранул. Для этого потребовалось бы совместное решение дифференциальных уравнений тепло- и массообмена в неподвижном плотном слое материала. Однако такое решение чрезвычайно сложно и для него прежде всего необходимо изучить массообменные характеристики. Цель работы состояла в исследовании физико-химических и массообменных процессов при окислительном обжиге офлюсованных гранул и определении коэффициентов массообмена в процессах окисления и декарбонизации.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ МАССООБМЕНА ПРИ ОБЖИГЕ ОКОМКОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ГРАНУЛ

Что касается механизма окисления магнетитовых гранул, то необходимо отметить следующее. Процесс окисления сферических гранул идет в направлении от периферии к центру концентрическим фронтом [21, 22]. При обжиге гранул в потоке газа внешнее диффузионное сопротивление уменьшается с повышением скорости движения газа и в реальных условиях становится пренебрежимо малым по сравнению с внутренним диффузионным сопротивлением [23, 24]. Химическая кинетика протекания реакции окисления магнетита до гематита практически не влияет на общую продолжительность массообменных процессов, что подтверждается величинами энергии активации, представленными в работе [25].

Сравнение величин константы скорости окисления Fe_3O_4 до Fe_2O_3 в атмосфере кислорода при диффузии его через слой твердого оксида Fe_2O_3 с найденными значениями константы окисления в атмосфере воздуха показывает, что последние на два порядка меньше первых. Влияние состава газа указывает на то, что при обжиге гранул действует механизм диффузии кислорода не в твердой, а в газовой фазе, находящейся в порах гранулы.

Процессам массообмена в пористых телах посвящен ряд работ [23, 24], в которых предложено рассматривать диффузию газового компонента к поверхности реагирования по схеме газ–твердое тело. Такой подход не позволяет учитывать влияния состава газовой фазы, давления в системе, а также индивидуальных свойств материала на протекание массообменных процессов при обжиге гранул в слое.

Доставка кислорода к поверхности реагирования зависит от строения капилляров в пористом теле гранулы и определяется лабиринтным фактором, характеризующим влияние свойств материала на протекание диффузионных процессов [26]. Результаты изменения этого или аналогичного параметра в зависимости от температуры для железорудных гранул получены в работе [23]. Молекулы кислорода, достигнув границы раздела фаз магнетит–гематит, должны вступать в реакцию и переходить из газообразной фазы в твердую, что должно приводить к созданию разрежения в порах и поступлению новых объемов газа. Однако при изучении механизма окисления магнетитовых гранул автором работы [22] влияние данного явления на скорость и ход процесса не обнаружено.

Приведенное в работах [22, 27] уравнение кинетики окисления справедливо для диффузионной области и для случая, когда начальная степень окисления гранулы равна нулю, а концентрация кислорода в газовом потоке постоянна. Это ограничивает его применение для анализа работы промышленных агрегатов, так как при переходе из одной технологической зоны в другую степень окисления гранул отлична от нуля, а концентрация кислорода в газе–теплоносителе существенно изменяется.

Для общего случая краевых условий:

$$\psi_{\tau=0} = \psi_0 \text{ и } C_{\text{O}_2} = \text{const} \quad (1)$$

решение уравнения кинетики окисления имеет следующий вид:

$$\frac{1}{3}\psi + \frac{1}{2}(1-\psi)^{2/3} = \frac{1}{3}\psi_0 + \frac{1}{2}(1-\psi_0)^{2/3} - k\tau, \quad (2)$$

где ψ_0 и ψ – степени окисления гранулы в начальный и текущий моменты времени, доли ед.; C_{O_2} – концентрация кислорода в газовом потоке, доли ед.; τ – продолжительность процесса, с; k – константа скорости окисления, с^{-1} .

При рассмотрении диффузионных процессов в пористых телах в работе [27] и в ряде других авторы предлагают использовать для расчетов эффективный коэффициент диффузии кислорода к фронту реагирования, найденный для системы газ–твердое тело. Такой подход методически прост, но ограничивает использование экспериментальных данных, так как в действительности диффузионный перенос осуществляется через газовый слой, заполняющий поры гранулы [23], и коэффициент диффузии в этом случае зависит от состава газовой фазы. Наиболее логично изменение свойств материала, влияющих на диффузионные процессы, представлять в виде зависимости от температуры, а состав газовой фазы учитывать для каждого конкретного случая.

Зависимость константы скорости окисления k от характеристик газа-теплоносителя и свойств материала приведена в работе [22]. После ряда преобразований она принимает следующий вид:

$$k = D_{O_2} P_0 \frac{1}{r^2} \frac{M}{RT} \frac{9}{\rho g_{FeO}^H} \frac{\varepsilon}{k_1 (1 - \varepsilon)^2} \ln \frac{1 - C_p}{1 - C_{O_2}}, \quad (3)$$

где D_{O_2} — коэффициент диффузии кислорода в газовой фазе, м²/с; P_0 — давление, при котором определялась величина ψ , Па; r — радиус гранулы, м; M — молекулярная масса кислорода, кг/кмоль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/кмоль · К; T — температура, К; ρ — истинная плотность гранулы, кг/м³; g_{FeO}^H — начальное содержание монооксида железа в гранулах, доли ед.; ε — пористость гранул, доли ед.; k_1 — безразмерный множитель, учитывающий форму частиц; C_p — равновесное парциальное давление кислорода по реакции $Fe_3O_4 \leftrightarrow Fe_2O_3$, доли ед. Необходимо отметить, что величины D_{O_2} и T следует определять при температуре нагреваемого материала, так как газ, заполняющий поры гранулы, является термически тонкой средой.

Величина $\varepsilon/k_1 (1 - \varepsilon)^2 = \varepsilon(T)$, входящая в формулу (3), характеризует влияние свойств материала на процесс диффузии кислорода к поверхности реагирования. Так как теоретически возможно представить только качественную картину изменения этой составляющей выражения (3), для ее практического применения при использовании выражений (2) и (3) были проанализированы результаты лабораторных исследований, полученные в работе [28].

Обработка экспериментальных данных [28] показала, что функция $\varepsilon(T)$ имеет экстремальный характер и приближенно представляется в виде

$$\varepsilon(T) = a \left(\frac{T}{1000} \right)^b \exp \left(d \frac{T}{1000} \right), \quad (4)$$

где a , b , d — постоянные (для известняка: $a = 705.2$; $b = 10.73$; $d = -8.712$, а для доломита: $a = 2094$; $b = 12.37$; $d = -9.991$).

Свойства железорудных гранул в процессе нагрева претерпевают изменения. Так, например, при температурах до 1000 °С протекают процессы рекристаллизации [29], в связи с этим возможное увеличение реакционной поверхности и пористости приведет к возрастанию величины $\varepsilon(T)$. Уменьшение этой величины при температурах выше 1000 °С связано с развитием твердофазного спекания зерен, появлением жидких фаз, перекрывающих поры, а значит, и уменьшением доли широко разветвленных мелких и открытых пор [27, 30].

Состав газовой фазы оказывает влияние на окислительные процессы, происходящие при об-

жиге магнетитовых гранул. В реальных условиях диффузия кислорода протекает в смеси газов, представляющих собой продукты сгорания жидкого или газообразного топлива, заполняющие поры материала.

Коэффициент диффузии компонента k в смеси с i -тыми инертными составляющими равен [20]

$$D_k = (1 - y_k) \left[\sum_i^i \left(\frac{y_i}{D_{ik}} \right) \right]^{-1}, \quad (5)$$

где D_{ik} — коэффициент диффузии для двойных газовых систем $i \leftrightarrow k$; y_k , y_i — мольные доли компонентов газовой смеси.

Были проведены расчеты по определению коэффициента диффузии кислорода в продуктах сгорания природного газа пяти месторождений; смеси доменного газа с природным (в соотношениях 1 : 1 и 7 : 3) и малосернистого мазута при изменении коэффициента расхода воздуха (α) от 1.5 до 3.0, а также температуры рассматриваемых материалов от 165 до 1400 °С. Расчеты показали, что для всех видов природного газа коэффициент D_{O_2} при одной и той же температуре практически одинаков. Характерной особенностью природного газа является большая величина отношения объема воздуха, идущего на горение, к объему газа. Это обеспечивает преимущественное содержание в продуктах горения азота, чем и объясняется примерное постоянство величины D_{O_2} для газа разных месторождений.

По этой же причине значения коэффициента диффузии в воздухе и продуктах сгорания природного газа весьма близки. Так, при 1100 °С и $\alpha = 1.5$ в атмосфере азота $D_{O_2} = 3.334 \cdot 10^{-4}$, а в атмосфере продуктов сгорания природного газа — $3.354 \cdot 10^{-4}$ м²/с, т.е. они различаются менее чем на 1%.

Для случая обжига офлюсованных гранул в температурных интервалах, соответствующих процессу разложения карбонатов, определение коэффициента диффузии усложняется. Диффузионные процессы можно представить двумя моделями [23]. Если реакция разложения карбонатов (обычно кальция и магния) протекает достаточно медленно и давление в порах гранул не превышает давления газа-теплоносителя, то процесс подчиняется второму закону Фика, а величина D_{O_2} будет меняться за счет изменения мольных долей всех компонентов газа в порах гранул. Если же процесс разложения протекает быстро, в порах создается избыточное давление и диффузия затормаживается.

Для выявления типа модели массообмена в период разложения карбонатов проводили эксперименты по изучению кинетики процесса окисления и декарбонизации при скоростях нагрева,

Таблица 1. Значения температур начала процесса диссоциации и при достижении условия $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{общ}}$

Номер эксперимента	Барометрическое давление $P_{\text{общ}}$, Торр	Содержание CO_2 в газе-теплоносителе, %	Температура начала процесса разложения CaCO_3 , °C	Температура, при которой $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{общ}}$, °C	
				расчет	опыт
1	758	8.8	742	887	860–880
2	733	—	—	880	860–880
3	750	10.8	760	885	860–880

которые имеют место в промышленных агрегатах. Гранулы, содержащие 9% известняка, нагревали в потоке воздуха и непрерывно фиксировали изменение их массы. Уменьшение массы образца при полном разложении карбонатов должно было составлять 3.96%, что и наблюдалось при скорости нагрева $v_t = 1100^\circ\text{C}/\text{мин}$, когда декарбонизация значительно опережает окисление. При $v_t = 30^\circ\text{C}/\text{мин}$ заметное разложение карбонатов начинается выше температуры 700°C и завершается примерно при 930°C . Изменение массы образца в этом случае составляет всего 3%. Следовательно, в период разложения карбонатов кальция окислительные процессы продолжают.

Расчеты, выполненные с использованием опытных данных, показали, что на $2.4 \cdot 10^{-3}$ молей кислорода, поглощенного в результате окисления магнетита, выделяется $1.7 \cdot 10^{-3}$ молей диоксида углерода [21]. Хорошая соизмеримость потоков свидетельствует о том, что в указанных условиях обжига CO_2 будет выделяться из пор гранулы диффузионным путем, а повышения давления, тормозящего перенос кислорода, не происходит. Если выбранная модель процесса справедлива, то разложение карбонатов начнется после того, как материал нагреется до температуры, при которой равновесное парциальное давление P_{CO_2} станет равным парциальному давлению CO_2 в потоке. Это явление должно сопровождаться температурной остановкой [31].

Однако в условиях обжига гранул диоксид углерода, выделяющийся в газовую фазу, заполняющую поры, повышает его парциальное давление и этим приводит к тому, что в дальнейшем процесс разложения может идти лишь с повышением температуры. При достижении температуры, при которой давление $P_{\text{CO}_2} = f(t_m)$ (t_m – температура материала $^\circ\text{C}$) становится равным давлению в газовом потоке ($P_{\text{общ}}$), условия для дальнейшего повышения температуры отсутствуют. Но то обстоятельство, что нагревается малое количество карбонатов в смеси с концентратом, должно привести лишь к замедлению процесса нагрева. После завершения диссоциации карбонатов скорость нагрева должна возрасти.

Такая картина изменения температуры гранул действительно наблюдалась при скорости нагрева $v_t = 100^\circ\text{C}/\text{мин}$. При достижении температур 860–880 $^\circ\text{C}$ обнаруживается заметное уменьшение скорости нагрева, а при температуре $\sim 910^\circ\text{C}$ она вновь возрастает.

Пользуясь зависимостью давления диссоциации тонкодисперсного карбоната кальция от абсолютной температуры [31]:

$$\lg P_{\text{CO}_2} = 8600/T + 7.5, \quad (6)$$

найдем температуру, при которой $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{общ}}$, и сравним ее с результатами эксперимента (табл. 1). Как видно из приведенных данных, экспериментальные значения температуры, соответствующей началу интенсивного разложения карбонатов, несколько ниже расчетных, что вполне объяснимо по причине более раннего развития диссоциации в присутствии оксидов кремния и железа, а также образования ферритов и силикатов кальция [31].

Формулу (6) можно использовать для определения равновесного парциального давления диоксида углерода P_{CO_2} в порах гранулы в период разложения карбонатов, когда мольная доля CO_2 равна

$$y'_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{общ}}, \quad (7)$$

$$y'_j = y_j \left(1 - y'_{\text{CO}_2} \right) / (1 - y_{\text{CO}_2}), \quad (8)$$

где y'_j и y_j – мольные доли компонента j соответственно в поре и потоке газа; y'_{CO_2} и y_{CO_2} – мольные доли CO_2 в поре и потоке газа.

Выделяющийся в газовую фазу диоксид углерода должен снижать процентное содержание кислорода в потоке теплоносителя. Однако расчеты показывают, что на 1 м^3 газа-теплоносителя выделяется примерно $0.015 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$, что соответствует снижению концентрации кислорода на 1.5%. При рассмотрении процессов окисления магнетита таким изменением концентрации кислорода можно пренебречь.

Коэффициент диффузии кислорода определяли по формуле (5), но с учетом действительного

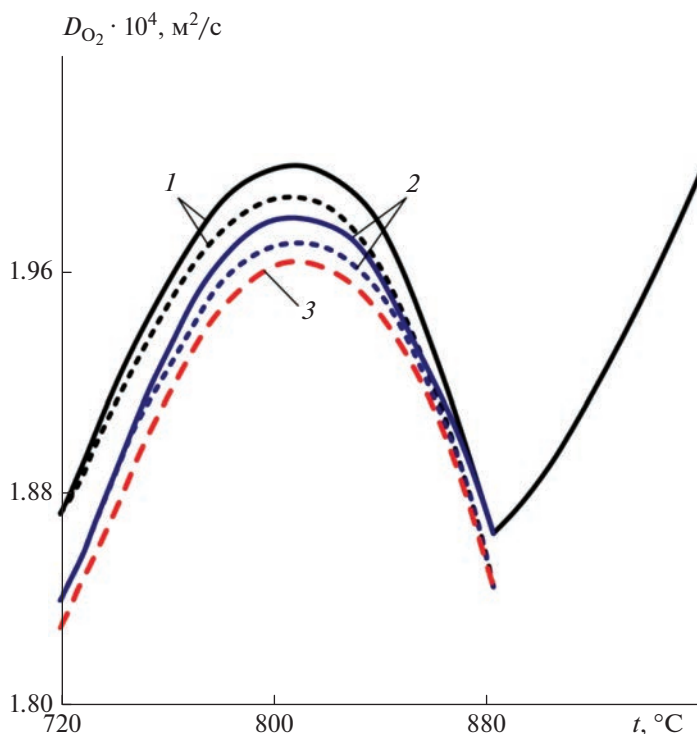


Рис. 1. Изменение коэффициента диффузии кислорода при обжиге офлюсованных гранул продуктами сгорания природного газа (1), мазута (2) и обогащенного доменного газа (3) в температурных интервалах разложения CaCO_3 при двух значениях общего давления: 730 (пунктирные линии) и 760 Торр (сплошные линии).

содержания газовых компонентов в порах (см. формулы (7) и (8)). Расчеты по изменению величины D_{O_2} проводили применительно к нагреву офлюсованных гранул в атмосфере продуктов сгорания природного газа, мазута и обогащенного доменного газа (70% доменного газа плюс 30% природного газа) при двух значениях общего давления в системе: 730 и 760 Торр. Из данных, представленных на рис. 1 видно, что с повышением температуры до 800 °C скорость роста коэффициента диффузии D_{O_2} снижается, а выше 800–810 °C значения его уменьшаются за счет насыщения пор гранулы диоксидом углерода [23].

Начиная с момента времени, когда $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{общ}}$, и до завершения процесса разложения углекислых соединений, можно считать, что диффузия кислорода осуществляется в атмосфере диоксида углерода, а величину D_{O_2} следует определять для двойной газовой системы $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2$. В условиях разложения карбонатов коэффициент диффузии кислорода снижается до 40% (по сравнению с его значением, относящимся к продуктам сгорания жидкого или газообразного топлива). Это явление особенно важно для случая, когда в качестве флюсующей добавки применяется доломит. При этом температурный интервал разложения карбонатных соединений существенно растягивается,

так как начало разложения смещается в область более низкой температуры.

Получим выражение для коэффициента массообмена. Для этого найдем приращение массы материала ΔG_m за интервал времени, в течение которого степень окисления изменится на величину $\Delta \psi$:

$$\Delta G_m = \frac{1}{9} \rho g_{\text{FeO}}^H (1 - \varepsilon) (1 - f) \Delta \psi \Delta V. \quad (9)$$

В то же время величина ΔG_m пропорциональна разности концентраций кислорода на поверхности реагирования (граница раздела фаз Fe_3O_4 и Fe_2O_3) и внешней поверхности гранулы, а также продолжительности протекания процесса:

$$\Delta G_m = K_V (C - C_p) \Delta V \Delta \tau. \quad (10)$$

Приравнявая выражения (9) и (10), после ряда преобразований с учетом уравнения (4) получим

$$K_V = 3 D_{\text{O}_2} \frac{1 - f}{r^2} P(h) \frac{M}{RT} \alpha \left(\frac{T}{1000} \right)^b \exp \left(d \frac{T}{1000} \right) \times \left(\frac{1}{1 - (1 - \psi)^{\frac{1}{3}}} - 1 \right) \frac{1 - \varepsilon}{C - C_p} \ln \frac{1 - C_p}{1 - C}. \quad (11)$$

В уравнениях (9)–(11): $1/9$ – коэффициент, учитывающий массу кислорода, расходуемую на окисление единицы массы FeO до Fe_2O_3 ; f – по-

Таблица 2. Влияние режима термообработки гранул из офлюсованных железорудных концентратов на изменение их химического и минералогического составов

v, м/с	Δτ, периодов обработки, мин				h, мм	Содержание, %											
	I	II	III	IV		Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	CaO	CaSO ₄	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Fe ₂ SiO ₄	CaFeSiO ₄	Ca ₃ SiO ₅	CaFe ₂ O ₄	Ca ₂ SiO ₄	Пр.*
1.0	5	—	5	3.0	150	34.6	49.2	0.5	0.3	1.1	2.0	0.7	1.7	0.7	2.1	0.6	6.5
				9.0	100	29.7	55.3	1.8	0.4	1.1	0.1	0.7	0.9	0.7	1.3	0.9	7.1
				17	50	31.2	54.3	4.3	0.3	1.2	нет	0.3	0.3	0.2	0.5	0.1	7.3
	5	—	10	4.0	150	30.2	53.0	0.4	0.4	1.2	1.5	0.7	1.1	0.6	2.2	1.1	7.6
				7.0	100	25.2	57.9	0.4	0.3	1.2	2.4	0.6	1.7	0.6	2.5	0.6	6.6
				11.0	50	30.2	55.0	1.9	0.2	1.3	0.8	0.3	0.6	0.7	1.9	0.6	6.5
	5	—	20	2.0	150	18.8	66.0	0.3	0.3	1.0	1.4	0.3	0.5	0.7	2.7	0.5	7.5
				8.0	100	29.4	54.7	0.2	0.1	0.5	2.5	0.3	0.6	0.3	4.0	0.3	7.1
				12.0	50	27.8	56.4	0.2	0.1	0.2	2.3	0.3	0.6	0.2	4.	0.3	7.4
0.7	5	—	7	1.0	150	17.8	64.0	1.1	0.6	0.7	3.5	0.6	0.6	0.7	3.7	1.3	5.4
				13.0	100	24.2	54.6	0.2	0.3	0.8	4.7	0.3	0.7	0.8	5.0	2.1	6.3
				19.0	50	18.7	61.4	0.2	0.4	1.0	3.6	0.3	0.6	0.8	4.0	2.5	6.5
	5	—	17	1.5	150	7.7	72.4	0.9	0.5	0.7	4.0	0.2	0.3	0.9	4.5	1.3	6.6
				5.0	100	17.9	61.5	0.1	0.2	0.1	4.2	0.1	0.3	0.6	6.4	0.8	7.8
				9.0	50	14.2	65.9	0.2	0.2	0.2	3.6	0.1	0.3	0.7	6.1	1.9	6.6
	5	3	10	1.0	150	16.7	62.4	0.8	0.4	0.7	4.2	0.2	0.2	0.8	6.0	1.2	6.4
				5.0	100	20.8	58.2	0.1	0.2	0.1	5.1	0.2	0.2	0.7	6.0	1.8	6.6
				7.0	50	22.1	57.9	0.2	0.2	0.1	4.3	0.2	0.3	0.7	5.6	2.1	6.3
	5	3	20	0.5	150	6.6	72.5	0.8	0.5	0.6	4.1	0.1	0.3	0.7	6.0	1.0	6.8
				4.0	100	9.7	71.4	0.2	0.2	0.1	3.9	0.1	0.2	0.7	4.7	1.7	7.1
				6.0	50	13.7	67.5	0.1	0.2	0	3.5	0.1	0.2	0.8	5.2	1.8	6.9

Примечание. Состав исходных сырых гранул, %: Fe₃O₄ — 80.1; Fe₂O₃ — 5.4; CaCO₃ — 9.6; пр. — 4.9.

* Прочие минералы и стекло.

розность слоя, доли ед.; ΔV — элемент объема слоя, м³/м²; K_V — объемный коэффициент массообмена, кг/м³ · с; C — парциальное давление кислорода в пограничном слое, доли ед.; Δt — время протекания процесса, с; $P(h)$ — изменение общего давления газа по высоте слоя, Па.

Практическое применение уравнения (11) затруднено из-за необходимости знания большого количества дополнительных величин. Аналитическое определение коэффициентов массообмена при обжиге гранул (как отмечалось выше) также весьма сложно. Совместное решение уравнений тепло- и массообмена было бы полезным при использовании теоретических зависимостей коэффициентов массообмена от температуры, которые не найдены и вряд ли будут найдены в ближайшее время. Поэтому ниже приводятся результаты экспериментального определения этих коэффициентов.

Эксперименты проводили на установке, состоящей из обжиговой чаши диаметром 200 мм,

газового горна, баллонов с пропан-бутановой смесью, регулирующей и контрольно-измерительной аппаратуры. Сырые гранулы диаметром 14–15 мм готовили на чашевом грануляторе из тщательно перемешанной смеси, %: соколовско-сарбайский концентрат — 91; известняк — 8; бентонит — 1. Влажность гранул перед опытами составляла 7–8%. Установка позволяла фиксировать в каждом опыте время отдельных периодов термообработки (отличающихся температурой подаваемого газа): I — сушка ($t_r = 410^\circ\text{C}$), II — подогрев ($t_r = 1000^\circ\text{C}$), III — обжиг ($t_r = 1275^\circ\text{C}$) и IV — охлаждение.

В табл. 2 приведены исследованные режимы термообработки гранул, а также данные по изменению их химического и минералогического составов в процессе обжига. Отношение CaO : SiO₂ в гранулах поддерживали в интервале 1.1–1.2. Слой нагревался продуктами сгорания смеси пропана и бутана, имевшей теплоту сгорания 86 150 кДж/м³. Скорость фильтрации v в экспериментах меняли от 0.6 до 1.0 м/с. В ходе опыта с помощью платинородий-платиновых термопар из-

Таблица 3. Влияние условий термообработки гранул из офлюсованных железорудных концентратов на степень развития (β) в них процессов окисления (А) и декарбонизации (Б), а также на коэффициент массообмена, характеризующий эти процессы

v , м/с	Δt , периода обработки, мин			h , мм	β , %		K_V , кг/м ³ · с	
	I	II	III		A	Б	A	Б
1.0	5	—	5	150	57	95	$\frac{0.60}{900^*}$	$\frac{0.21}{900}$
				100	63	81	$\frac{0.68}{800}$	$\frac{0.68}{800}$
				50	61	55	$\frac{0.67}{800}$	—
	5	—	20	150	76	97	$\frac{0.21}{1000}$	$\frac{0.02}{1000}$
				100	63	98	$\frac{0.17}{900}$	$\frac{0.06}{900}$
				50	65	98	$\frac{0.18}{700}$	—
	5	—	7	150	78	88	$\frac{0.58}{800}$	$\frac{1.30}{800}$
				100	70	98	$\frac{0.49}{700}$	—
				50	76	98	$\frac{0.55}{600}$	—
0.7	5	—	17	150	90	91	$\frac{0.27}{970}$	$\frac{0.03}{970}$
				100	78	99	$\frac{0.23}{850}$	$\frac{0.12}{850}$
				50	82	98	$\frac{0.24}{670}$	—
	5	3	10	150	79	92	$\frac{0.30}{1000}$	$\frac{0.03}{1000}$
				100	74	99	$\frac{0.27}{850}$	$\frac{0.15}{850}$
				50	72	98	$\frac{0.27}{550}$	—
0.7	5	3	20	150	92	92	$\frac{0.20}{1100}$	$\frac{0.01}{1100}$
				100	88	98	$\frac{0.20}{900}$	$\frac{0.07}{900}$
				50	83	99	$\frac{0.19}{800}$	$\frac{0.39}{800}$

* В знаменателе — средняя температура (° С), для которой выполнен расчет.

меряли температуру на границе раздела “постель”—слой, а также на расстояниях h , равных 50, 100, 150 мм от “постели” по высоте слоя. С помощью двух отсасывающих термопар фиксировали температуру газов на входе в слой и выходе из него.

Особенность опытов состояла в том, что после частичной термической обработки гранул в период обжига их охлаждали в токе аргона со скоростью 80–90 °С/мин. Таким образом, в заданный момент времени мгновенно прекращали разви-

тие окислительных процессов и резко замедляли процесс разложения карбонатов. Охлажденные гранулы подвергали химическому и минералогическому анализу. Для расчета коэффициентов массообмена использовали уравнение (10), в котором $\Delta V = \omega \Delta h$, где ω — площадь сечения аппарата, m^2 , Δh — высота элемента слоя, m .

Коэффициенты массообмена, характеризующие процессы окисления и декарбонизации, рассчитывали отдельно для каждого процесса. Из полученных результатов расчетов (табл. 3) следует, что с увеличением продолжительности обработки гранул в зоне обжига с 10 до 20 мин коэффициент массообмена, связанный с процессом окисления материала на одном и том же горизонте слоя (150 мм), уменьшается. Это объясняется повышением степени окисленности и появлением диффузионных затруднений.

При одинаковой выдержке материала в зоне обжига величина K_V уменьшается в направлении к нижним горизонтам слоя, что обусловлено снижением температуры материала. Коэффициент массообмена, связанный с процессом декарбонизации, увеличивается по мере снижения температуры (табл. 3) из-за уменьшения давления диссоциации карбоната и значения разности ($C - C_p$) в выражении (10). Химическим анализом установлено, что при выдержке гранул в зоне обжига более 10 мин степень их окисления менялась незначительно, а содержание FeO достигало расчетной величины, равной 5% (16% Fe₃O₄). К концу периода обжига степень окисления гранул по магнетиту в среднем составляла 80%. Увеличение длительности выдержки гранул в зоне обжига свыше 10 мин не приводит к заметному изменению и степени декарбонизации гранул в слое. Завершенность этого процесса к концу периода обжига составляет практически 100%.

Найденные по экспериментальным данным усредненные значения коэффициентов массообмена характеризуют скорость протекания процессов окисления и декарбонизации в слое гранул в период обжига. Сопоставление их абсолютных значений не дает представления о количественной характеристике процессов. Однако применение найденных значений K_V дает возможность определять степень завершенности процессов на любом горизонте и в среднем по слою при заданных значениях температуры и продолжительности обжига. Другими словами, коэффициент K_V можно использовать при расчетах массообменных процессов в качестве константы и рассчитывать химический состав материалов, входящих в зону обжига, по результатам анализа конечного продукта или находить конечный состав материала по результатам анализа исходной пробы.

Формула (10) пригодна для расчета не только усредненных значений коэффициентов массооб-

мена, но и локальных. Для этого необходимо иметь данные об истинном времени протекания процессов окисления и декарбонизации, для чего требуется проведение специальных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено изучение процессов окисления и разложения карбонатов при обжиге офлюсованных магнетитовых гранул. Предложено кинетическое уравнение для описания процесса окисления гранул. Уточнена модель массообмена для периода разложения карбонатов в гранулах и разработана методика расчета коэффициента диффузии кислорода. Определены коэффициенты массообмена, характеризующие скорость протекания процессов окисления и декарбонизации в слое гранул в период обжига и позволяющие определять степень завершенности этих процессов в различные периоды термообработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев В.Н. // Тепломассообмен. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2006.
2. Брюханов О.Н., Шевченко С.Н. // Тепломассообмен. М.: Инфра – М, 2012.
3. Дульнев Г.Н. // Теория тепло- и массообмена. СПб.: НИУ ИТМО, 2012.
4. Yang X.Y., Gong Z.Q., Liu F.L. // J. Cent. South Univ. Technol. 2004. V. 11. № 2. P. 152.
5. Gao Q.J., Shen Y.S., Liu C.S. // J. Iron Steel Res. Intern. 2016. V. 23. № 10. P. 1007.
6. Zhang H.Q., Fu J.T. // Intern. J. Miner. Metall. Mater. 2017. V. 24. № 6. P. 603.
7. Zhang H.Q., Fu J.T., Guo Z.Q. // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. 2018. V. 33. № 6. P. 1516.
8. Liang R.Q., Yang S., He J.C. // J. Iron Steel Res. Intern. 2013. V. 20. № 9. P. 16.
9. Петров Л.В., Соляников В.М. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 9.
10. Шайтура Н.С., Ларичев М.Н. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 18.
11. Рязанов А.А., Рахимов Р.З., Винниченко В.И. и др. // Строит. материалы. 2020. № 3. С. 54.
12. Фрумина Н.С., Кручкова Е.С., Муштакова С.П. // Аналитическая химия кальция. Сер. Аналитическая химия элементов. М.: Наука, 1974.
13. Колобердин В.И., Боброва Н.С. // Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 1. С. 81.
14. Голубев В.О., Белоглазов И.Н. // Записки Горного института. 2006. Т. 169. С. 104.
15. Манташян А.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 18.
16. Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 3.
17. Eriksson A., Andersson C., Semberg P. // ISIJ Intern. 2021. V. 61. № 5. P. 1439.
18. Kumar T.K.S., Viswanathan N.N., Bjorkman B. // Metall. Mater. Trans. B. 2019. V. 50. № 1. P. 162.

19. *Sardari A., Alamdari E.K., Toncaboni S.Z. et al.* // Intern. J. Miner. Metall. Mater. 2017. V. 24. № 5. P. 486.
20. *Кафаров В.В.* Основы массопередачи. М.: Высш. шк., 1962.
21. *Абзалов В.М., Горбачев В.А., Евстюгин С.Н. и др.* Физико-химические и теплотехнические основы производства железорудных окатышей. / Под ред. акад. Леонтьева Л.И. Екатеринбург: МИЦ, 2015.
22. *Эдстрем И.О.* // Пробл. современной металлургии. 1958. № 1. С. 3.
23. *Юрьев Б.П., Брук Л.Б., Спирин Н.А. и др.* Основы теории процессов при обжиге железорудных окатышей. Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2018.
24. *Берман Ю.А., Марков А.Д.* // Изв. вузов. Черн. металлургия. 1971. № 1. С. 31.
25. *Ball D.F., Buler F.G., Ratter H.* // Iron and Steel. 1966. V. 39. № 4. P. 150.
26. *Фон Богданди Л., Энгель Г.Ю.* Восстановление железных руд. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1971.
27. *Братчиков С.Г., Берман Ю.А., Белоцерковский Я.Л. и др.* Теплотехника окискования железорудного сырья. М.: Металлургия, 1970.
28. *Копырин И.А., Перминов Н.И., Борц Ю.М.* // Изв. вузов. Черн. металлургия. 1970. № 6. С. 28.
29. *Похвиснев А.Н., Савельев Б.А.* // Сталь. 1958. № 2. С. 105.
30. *Юсфин Ю.С., Базилович Т.Н., Савицкая Л.Ю.* // Изв. вузов. Черн. металлургия. 1968. № 9. С. 31.
31. *Есин О.А., Гельд П.В.* // Физическая химия пирометаллургических процессов. Т. 1. М.: Металлургиздат, 1950.