

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i3.04>

Calculation of thermodynamic functions during agglomeration of heterogeneous charge components

Ye. Kobegen¹, D.A. Yessengaliyev^{1*}, B.M. Boranbaeva², N.B. Aitbaev², G.M. Koishina³

¹Aktobe regional university named after K. Zhubanov, Aktobe, Kazakhstan

²Karaganda technical university named after A. Saginov, Karaganda, Kazakhstan

³Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: dauralga@mail.ru

Abstract. The agglomerate, as a raw material of blast furnace melting, must have such a set of properties that meets the requirements of the blast furnace process to the maximum extent. The quality of agglomerates is assessed by chemical composition, mechanical and physico-chemical properties. A high-quality iron ore raw material for blast furnace melting is considered to be an agglomerate with a high iron content with a minimum content of harmful impurities, uniform in size with a minimum content of classes of more than 40 and less than 5 mm, a narrow range of softening and melting temperatures, having high reducibility and high strength. With the condition of the process of reducibility of dissimilar iron ore materials during agglomeration, it is necessary to consider the basic physico-chemical processes and thermodynamic conditions. The article describes the results of thermodynamic modeling of iron ore materials during the agglomeration process using the HSC Chemistry 5.10 program. Calculations are performed by the Reaction Equation subprogram. During the simulation, zonal technological processes of agglomeration of iron ore components of the charge are taken into account, since each zone corresponds to a certain phase formation due to physico-chemical processes corresponding to their temperature intervals. It is known, as a result of implementing all the basic physico-chemical processes of agglomeration of iron ore materials; they should positively affect the quality of the resulting product. As a result, thermodynamic functions were determined in the temperature range of 25-1500°C for chemical reactions occurring in various zones of iron ore materials during the agglomeration process.

Keywords: *agglomerate, pelletized charge, zonal structure, thermodynamic modeling, solid fuel gorenje, solid phase region.*

1. Введение

Современный агломерационный процесс относится к типу слоевых, когда проходящий через спекаемый рудный материал воздух обеспечивает протекание двух главных процессов:

- 1) горение твердого топлива шихты;
- 2) процесс переноса тепла из одного элементарного слоя в другой.

Слоевая зональность агломерации обусловлена интенсивными тепло- и массообменными процессами, протекающими в окомкованной шихте как следствие высокой удельной поверхности ее гранул (30-50 см²/см³). Именно этим объясняется относительно небольшая высота (по 15-40 мм) образующихся в процессе агломерации структурных зон плавления, интенсивного подогрева шихты, переувлажнения и конденсации влаги. На рисунке 1 представлены структурные состояния шихты по зонам при агломерации.

Суть процесса агломерации заключена в следующем: узкая область горения топлива перемещается с верхнего уровня агломерационной шихты к колосниковой решетке. Этот процесс сопровождается расширением зоны спека и смещением зон подогрева и переувлажнения вниз по высоте слоя шихты. В каждой зоне протекают физико-химические превращения, которые определяются

соответствующим интервалом температур и протекающими при агломерации шихты процессами. Перемещение слоя горения твердого топлива связано с воспламенением нагретых до 700-800°C твердых его частиц в примыкающей нижней границе, и догорания в верхней части области горения. Результатом процесса горения топлива является образование зоны плавления шихтовых материалов, которая также непрерывно перемещается вниз, в направлении движения газового потока, оставляя за собой области кристаллизации расплава и пористой структурой спека [1].

Поэтому при изучении закономерностей поведения компонентов шихты в условиях агломерации термодинамический анализ был выполнен с учетом рассмотрения зональных технологических процессов агломерации разнородных компонентов шихтовых материалов.

Следует учитывать, что в результате реализации всех основных физико-химических процессов, должен получаться агломерат требуемого качества и обеспечивать относительно высокие технико-экономические показатели. Логическая последовательность физико-химических процессов начинается с нижних зон, загруженной на паллете шихты, которая является твердофазной областью превращений. Она включает зоны исходной шихты, конденсации, переувлажнения и подогрева.

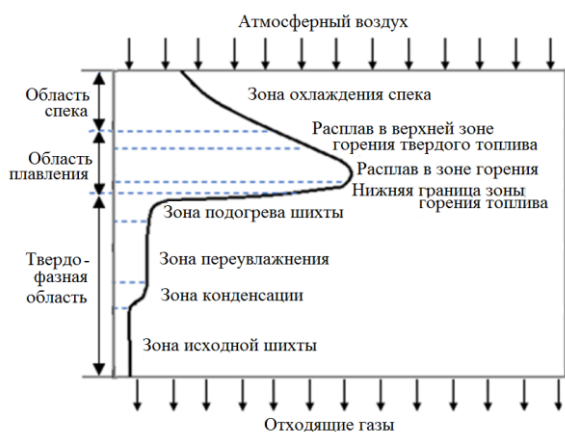


Рисунок 1. Зональная структура состояния агломерируемой шихты

Далее следует область плавления шихты, которая начинается с разложения отдельных фаз в нижней границе зоны горения твердого топлива, зона расплава и верхняя граница горения топлива, где реализуется процесс кристаллизации расплава. Завершается процесс агломерации в твердофазной зоне охлаждающейся спекшейся шихты.

Каждой зоне соответствует определенная фазовая структура системы, обусловленная физико-химическими процессами соответствующих их температурным интервалам. Анализ процесса агломерации нужно выполнять в интервале температур начиная от температур загрузки шихты $\sim 25^{\circ}\text{C}$ до максимально достигаемых при агломерации $\sim 1350\text{--}1400^{\circ}\text{C}$, рассматривая возможные к реализации в этих условиях уравнений химических реакций, как было указано ранее, сформированных на основе составляющих компонентов исходной шихты.

2. Методы исследования

В данной работе для определения термодинамических функций (ΔG , ΔH , $\log K$) химических реакций, протекающих в процессе агломерации при различных температурных интервалах, были использованы программный комплекс HSC Chemistry 5.10 подпрограммой «Reaction Equation» (Уравнения реакций) [2].

Пакет прикладных программ HSC Chemistry содержит набор средств, позволяющих радикально снизить затраты труда на проведение металлургических расчетов при одновременном повышении их качества. Проверенные алгоритмы вычислений, использование надежных исходных данных, заимствуемых из электронной базы данных, исключают возможные ошибки. Совместная работа в среде электронных таблиц Excel, дополненных возможностями встроенных функций HSC Chemistry, дает еще больше преимуществ в сравнении с традиционными приемами расчетов, которые сопряжены с возможностью возникновения ошибок или некорректных исходных данных. Сокращение времени, необходимого для расчета металлургического процесса, позволяет реализовать многовариантный расчет с изменением ряда технологических параметров, таких как состав сырья, количество и состав дутья, флюсов, и выбрать оптимальный режим. Результаты расчетов легко могут быть представлены графически, в виде технологической схемы с наложением исходных данных и ожидаемых результатов.

При расчете учитывали основные химические реакций агломерационного процесса, которые могли оказывать воздействие на ход металлургического процесса и, как следствие, работу металлургического оборудования и т.д. [2].

В таблице 1 приведены условия самопроизвольного течения реакций, которые были использованы для анализа возможности реализации протекающих в процессе агломерации реакций.

Таблица 1. Термодинамические условия самопроизвольного течения реакций

№	Показатели		Условия реализации реакции
	Энтропии	Энтальпии	
1	$\Delta S > 0$	$\Delta H < 0$	Энергия Гиббса всегда $\Delta G < 0$, реакция самопроизвольно протекает при любой температуре, реакция необратима
2	$\Delta S < 0$	$\Delta H > 0$	Энергия Гиббса всегда $\Delta G > 0$, реакция ни при каких условиях невозможна, но при любых условиях возможна обратная реакция
3	$\Delta S < 0$	$\Delta H < 0$	Энергия Гиббса $\Delta G < 0$, если $\Delta H > T\Delta S$, реакция возможна при низких температурах, чем ниже температура, тем спонтаннее реакция
4	$\Delta S > 0$	$\Delta H > 0$	Энергия Гиббса $\Delta G < 0$, если $\Delta H < T\Delta S$, чем выше температура, тем спонтаннее реакция

В качестве исходных данных для определения термодинамических функций для реальных составов шихт агломерата использовали следующие составы компонентов:

- гематитовый концентрат Атасу;
- бурожелезняковый концентрат Лисаковского месторождения (ЛГМК);
- магнетитовые руды Кентобинского и Атасорского месторождений;
- магнетитовый концентрат Соколовско-Сарбайского месторождений (ССГПО);
- карбонатные флюсующие добавки (известняк, доломит и известь, отсеив извести конвертерного цеха);
- углерод содержащее твердое топливо – коксик;
- силикаты кальция, скрапа, закись железа, окислы и др. [3].

Результаты полученных термодинамических данных были выведены в виде таблицы, где приведены значения температуры, энтальпии, энергии Гиббса, константы равновесия и логарифм константы для исследуемых химических реакций [4].

3. Результаты и обсуждение

В таблицах 2 и 3 представлены результаты расчета термодинамических функций химических реакций, в области твердофазных превращений ($25\text{--}700^{\circ}\text{C}$) протекающих в слое железорудных шихтовых материалов в процессе агломерации. Согласно зональности структуры агломерируемой шихты, процесс определения термодинамических функций в зависимости от фазообразования разбили на нескольких частей.

Таблица 2. Изменение ΔG° и ΔH° с температурой до температур воспламенения твердого топлива для характерных реакций дегидратации и других возможных реакций в твердофазной области процесса агломерации (в числителе - ΔG° , в знаменателе - ΔH°)

№ п/п	Реакция	ΔG° кДж / ΔH° кДж при температурном интервале 25-700°C							
		25	100	200	300	400	500	600	700
1.1	$H_2O_{\text{гипр}}=H_2O_{(r)}$	11.57	0.007	-10.42	-19.84	-28.11	-35.20	-41.26	-46.43
		45.041	40.873	36.516	31.192	23.375	15.421	7.592	-0.110
1.2	$2FeOOH_{(G)}=Fe_2O_3+H_2O_{(r)}$	13.57	-2.03	-17.30	-32.29	-47.07	-61.68	-76.20	-90.69
		56.682	55.509	54.267	52.996	51.797	50.797	50.247	50.333
1.3	$2FeOOH_{(L)}=Fe_2O_3+H_2O_{(r)}$	-2.50	-17.09	-31.63	-46.02	-60.23	-74.20	-87.93	-101.47
		37.419	37.301	36.881	35.985	34.629	32.897	31.018	29.16
1.4	$Fe_2O_3 \cdot H_2O=Fe_2O_3 + H_2O$	-1001.3	-1005.3	-1009.6	-1014.7	-1020.9	-1028.4	-1037.1	-1047.0
		-996.8	-990.0	-987.4	-982.9	-974.9	-965.8	-955.8	-944.5
1.5	$4Fe_3O_4+O_{2(r)}=6Fe_2O_3$	-1055.2	-1015.1	-975.3	-935.3	-894.7	-853.1	-810.1	-766.8
		-1163.9	-1164.4	-1163.5	-1165.4	-1171.1	-1180.8	-1188.4	-1187.3
1.6	$2Fe_{\text{мет}}+O_{2(r)} = 2FeO$	-491.86	-478.01	-464.69	-451.75	-439.07	-426.55	-414.08	-401.56
		-530.62	-528.58	-526.71	-525.07	-523.79	-523.03	-522.99	-524.10
1.7	$6FeO+O_{2(r)}= 2Fe_3O_{4(H)}$	-245.93	-225.39	-204.64	-184.33	-164.95	-146.90	-130.37	-115.09
		-301.03	-302.91	-302.23	-298.44	-291.31	-280.61	-268.78	-258.44
1.8	$FeO+H_2O_{(l)}=Fe(OH)_2$	-6.68	-2.28	2.83	8.56	15.10	22.54	30.73	39.57
		-17.43	-20.15	-22.796	-26.26	-32.13	-38.052	-43.78	-49.31
1.9	$Fe_2O_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3$	45.61	54.99	66.48	79.63	95.05	113.07	133.39	155.82
		24.193	15.427	8.248	-1.118	-17.918	-35.488	-53.445	-72.055
1.10	$CaO_{\text{ост}} + H_2O_{(l)}=Ca(OH)_2$	-58.38	-55.70	-52.24	-48.13	-43.21	-37.42	-30.92	-23.82
		-64.39	-67.31	-70.14	-73.67	-79.45	-85.12	-90.44	-95.42
1.11	$Ca(OH)_2 + CO_2=CaCO_3 + H_2O$	-76.05	-62.76	-50.45	-38.99	-28.57	-19.22	-10.78	-3.12
		-113.86	-110.40	-106.67	-102.01	-94.94	-87.82	-80.89	-74.14

Таблица 3. Изменение ΔG° и ΔH° с температурой для характерных реакций между твердыми фазами в твердофазной области агломерации (в числителе - ΔG° , в знаменателе - ΔH°)

№ Пп	Реакция	ΔG° кДж / ΔH° кДж при температуре 100-1500 °C							
		100	300	500	700	900	1100	1300	1500
2.1	$FeO + SiO_2 = FeSiO_3$	-14.97	-14.23	-13.36	-12.16	-10.74	-9.19	-7.76	-4.67
		-16.31	-16.46	-17.19	-18.36	-20.05	-19.48	-18.48	-41.45
2.2	$2FeO + SiO_2 = Fe_2SiO_4$	-29.76	-28.00	-25.89	-23.30	-20.44	-17.52	-14.92	-9.23
		-32.62	-33.51	-34.86	-36.47	-38.13	-36.69	-33.54	-77.16
2.3	$Fe_2O_3 + CaO = CaO \cdot Fe_2O_3$	-28.88	-32.60	-35.32	-36.63	-36.91	-36.97	-43.14	-58.40
		-21.33	-23.18	-27.23	-34.30	-36.06	-36.93	73.82	79.97
2.4	$SiO_2 + CaO = CaSiO_3$	-90.03	-90.44	-90.78	-90.85	-90.80	-90.70	-90.77	-91.03
		-89.22	-89.31	-89.84	-90.62	-91.85	-90.82	-89.46	-87.79
2.5	$2CaO + SiO_2 = 2CaO \cdot SiO_2$	-135.6	-136.1	-136.5	-136.8	-138.0	-141.3	-145.3	-150.4
		-134.6	-134.9	-135.1	-134.7	-119.9	-116.4	-111.6	-91.99
2.6	$3CaO + SiO_2 = 3CaO \cdot SiO_2$	-118.3	-121.0	-124.0	-127.2	-130.8	-134.9	-139.8	-145.5
		-113.5	-113.0	-112.1	-110.5	-108.6	-103.8	-98.13	-91.66
2.7	$3CaO + 2SiO_2 = 3CaO \cdot 2SiO_2$	-239.5	-242.0	-244.3	-246.3	-248.4	-250.8	-254.1	-258.3
		-234.6	-235.1	-235.8	-236.2	-236.5	-231.4	-224.8	-216.7
2.8	$2CaO+SiO_2 = Ca_2SiO_4$	-109.5	-101.5	-82.09	-53.51	-17.60	24.47	71.72	123.56
		-111.4	-142.4	-176.1	-211.2	-247.8	-282.9	-318.6	-354.8
2.9	$CaCO_3 + Fe_2O_3 = CaO \cdot Fe_2O_3 + CO_{2(r)}$	89.57	54.52	21.31	-9.69	-38.89	-67.14	-100.7	-138.7
		156.38	152.49	145.70	135.25	129.44	123.79	229.05	190.35

Превращения в зонах переувлажнения и подогрева шихты. Как показали термодинамические расчеты (таблица 1) гигроскопическая и гидратная влага имеют термодинамическую возможность удаления в температурном интервале зоны подогрева шихты.

Гигроскопическая влага ($H_2O_{\text{гипр}}$) практически полностью выводится и процесс завершается до температур 500-600°C, о чем свидетельствует характер изменения скорости энергии Гиббса и логарифма константы равновесия реакции.

Что касается удаления гидратной влаги ЛГМК ($H_2O_{\text{гидр}}$ гетита и лепидокрокита - разновидности минерала гетита) можно считать, что завершение реакций разложения сдвигается из зоны сушки в область высоких температур и может частично попадать из зоны подогрева шихты в зону начала горения твердого топлива, где и завершается ее удаление. Так как удаление влаги по реакциям 1.2, 1.3 (таблица 2) экзотермический процесс, дегидратация требует значительного расхода тепла.

Кривые температурных зависимостей изменения энергии Гиббса, энтальпии, логарифма константы равновесия реакций дегидратации влаги приведены на рисунке 2.

Изменение энергии Гиббса (ΔG_0) в температурном интервале до 600°C (рисунок 3) свидетельствует, что реакции окисления $Fe_{\text{мет}}$ и его окислов, вносимых с агломерационным скрапом конвертерного цеха, могут протекать в нижней зоне твердофазных превращений по реакциям (1.5, 1.6, 1.7 в таблице 2).

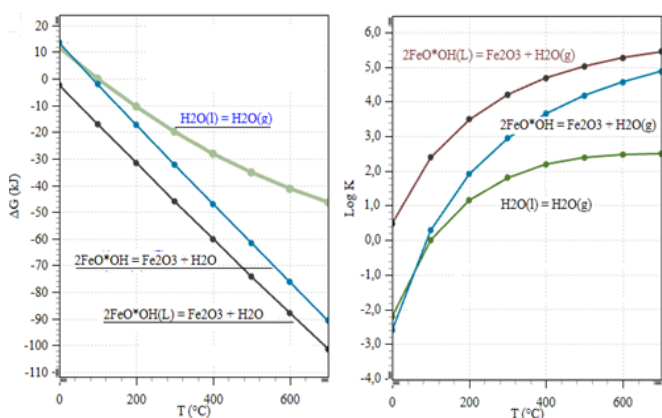


Рисунок 2. Графическая зависимость изменения энергии Гиббса и логарифма констант равновесия процесса удаления влаги от температуры в твердофазных зонах

Однако изменение величины логарифма константы равновесия (Log K), говорит, что в этом температурном интервале вероятность реализации реакции достаточно резко уменьшается.

Реакции между твердыми фазами. Нагрев шихтовых материалов отходящими из зоны горения топлива создают благоприятные условия для химического взаимодействия между твердыми фазами окомкованной шихты.

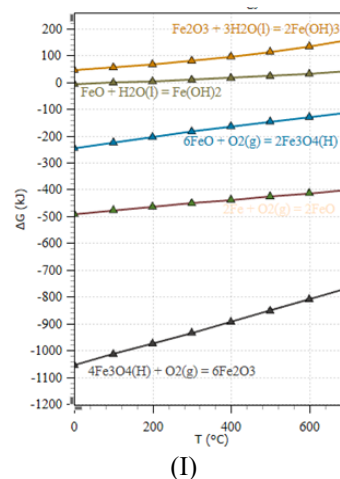
Считается, что реализации химических реакций в твердофазной области связана со взаимно расположенными компонентами в микрообъеме шихты. Таким образом, каждая частица имеет возможность реагировать только с непосредственно окружающими и контактирующими с ней частицами.

Диссоциация карбонатов шихты. Агломерационная шихта содержит флюсы в виде известняка ($CaCO_3$), а также доломита $CaMg(CO_3)_2$.

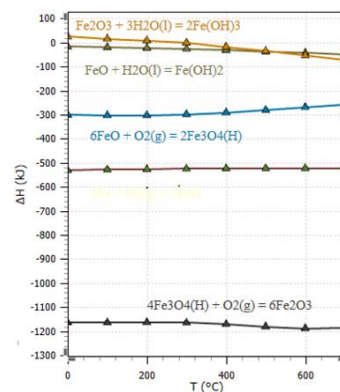
Диссоциация карбонатов начинается с разложения $FeCO_3$, который полностью завершается в твердофазной области (рисунок 4). Минералы доломита начинают диссоциировать выше 600°C . $CaCO_3$ диссоциирует при последующем нагреве около 900°C (в нижней зоне горения топлива).

Удаление вредных примесей. Вредные примеси S и P содержатся в компонентах шихты в виде минералов FeS_2 (дисульфида железа или пирротина в руде Кентобе),

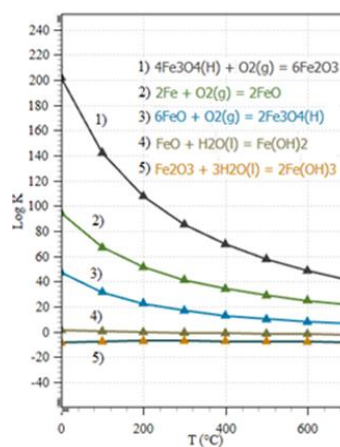
$CaSO_4$ (сульфата кальция в рудах Атасу, Атансор и др.), $BaSO_4$ (сульфата бария в Атасуйской руде) и $CaHPO_4$ (гидрофосфата кальция в ЛГМК). Гидрофосфат кальция $CaHPO_4$, содержащий фосфор, можно представить как структуру, образованную из структурных единиц CaO , H_2O и P_2O_5 . Поэтому в металлургических расчетах принимают P_2O_5 . Надо отметить, что структура сложных химических соединений, а следовательно, и $CaHPO_4$ является построение кристаллической решетки, образуемой одной из структурных единиц пустоты которой заполнены другими структурными единицами.



(I)



(II)



(III)

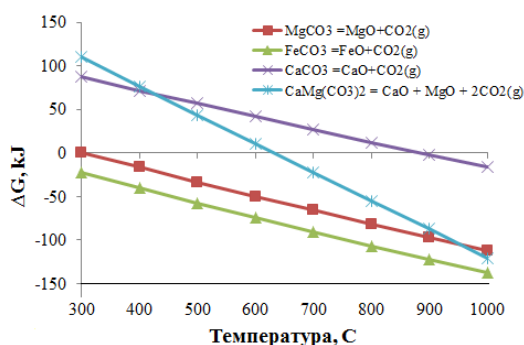
Рисунок 3. Изменение энергии Гиббса (ΔG^0) (I), энтальпии (ΔH^0) (II) и логарифма константы равновесия (Log K) (III) реакций окисления $Fe_{\text{мет}}$ и его окислов при температурах твердофазных превращений

Таблица 4. Изменение ΔG^0 и ΔH^0 с температурой реакций разложения карбонатов при агломерации (в числителе - ΔG^0 , в знаменателе - ΔH^0)

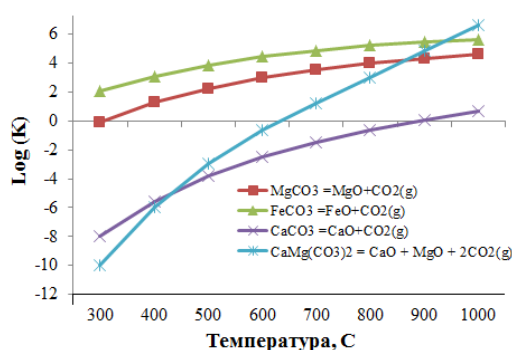
№ пп	Реакция	ΔG^0 кДж / ΔH^0 кДж при температурном интервале 300-1000 °С							
		300	400	500	600	700	800	900	1000
3.1	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	87.13	71.78	56.64	41.70	26.95	12.4	-2.0	-16.2
		175.68	174.39	172.94	171.33	169.56	167.6	165.5	163.2
3.2	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2$	109.77	76.49	43.37	10.43	-22.28	-55.1	-87.3	-120.5
		300.093	300.03	293.76	297.08	294.92	291.01	288.75	285.14
3.3	$\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$	0.72	-16.32	-33.11	-49.65	-65.90	-81.9	-97.5	-112.3
		98.98	97.58	95.77	93.53	90.82	87.6	84.0	20.8
3.4	$\text{FeCO}_3 = \text{FeO} + \text{CO}_2$	-21.62	-39.45	-56.99	-74.18	-90.96	-107.1	-122.7	-137.8
		81.24	79.69	77.36	74.20	70.17	63.0	57.2	50.4

Таблица 5. Изменение ΔG_T^0 (числитель) и ΔH_T^0 (знаменатель) в интервале температур от 600 до 1400°С

№ пп	Реакция	ΔG_T^0 кДж / ΔH_T^0 кДж при температуре °С								
		600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
4.1	$2\text{FeS}_2 = 2\text{FeS} + \text{S}_2(\text{g})$	40.6	12.8	-15.0	-42.8	-70.6	-98.4	-124.7	-156.9	-189.0
		284.1	283.6	283.1	282.9	283	283.8	350	349.3	348.5
4.2	$\text{S}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g})$	-298.1	-290.8	-283.6	-276.3	-269.1	-261.9	-254.7	-247.6	-240.4
		-361.7	-361.6	-361.3	-361.1	-360.9	-360.7	-360.5	-360.3	-360.03
4.3	$3\text{FeS} + 5\text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2(\text{g})$	-1405.4	-1371.1	-1337.1	-1303.2	-1269.3	-1235.3	-1203.5	-1162.8	-1122.1
		-1706.8	-1703.4	-1701.4	-1700.7	-1701.2	-1702.9	-1803.1	-1802.9	-1802.6
4.4	$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{SO}_3(\text{a})$	96.4	121.2	147.7	175.9	205.5	236.5	268.8	302.3	336.9
		-111.5	-128.7	-146.0	-163.4	-180.8	-198.3	-215.8	-233.4	-251.0
4.5	$2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	-155.1	-125.5	-95.6	-65.5	-35.11	-4.51	26.31	57.35	88.60
		-411.9	-414.7	-417.5	-420.3	-423.3	-426.2	-429.4	-432.6	-436.0
4.6	$2\text{FeS}_2 + 5.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2(\text{g})$	-1531.8	-1517.1	-1502.8	-1488.5	-1474.3	-1460.2	-1446.1	-1432.0	-1418.0
		-1661.7	-1657.5	-1656.2	-1655.4	-1654.6	-1654.0	-1653.4	-1653.0	-1652.6
4.7	$\text{CaSO}_4 + \text{C} = \text{CaO} + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$	74.55	39.11	4.01	-30.74	-65.15	-99.21	-132.9	-136.9	-198.8
		385.5	382.3	378.8	374.9	370.6	366.1	356.2	352.0	347.8
4.8	$2\text{BaSO}_4 = 2\text{BaO} + 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2$	729.7	675.4	621.9	569.1	517.1	465.8	416.0	367.4	319.2
		1206.7	1200.0	1192.4	1184.0	1174.7	1164.6	1154.4	1128.1	1121.7
4.9	$2\text{CaHPO}_4 + \text{CaO} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-54.6	-56.9	-59.4	-61.7	-63.9	-66.1	-68.3	-70.6	-72.8
		-30.8	-32.2	-33.6	-34.8	-36.0	-37.1	-33.8	-35.5	-37.5
4.10	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	-88.8	-95.4	-101.5	-107.7	-113.9	-119.9	-125.9	-131.7	-137.5
		-29.6	-35.1	-35.1	-35.2	-36.2	-37.7	-39.2	-40.6	-41.7
4.11	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	-1.3	-2.7	-4.0	-5.3	-6.6	-8.1	-9.7	-11.3	-14.1
		12.4	10.2	9.7	10.0	11.1	12.5	14.2	15.8	89.8



(I)

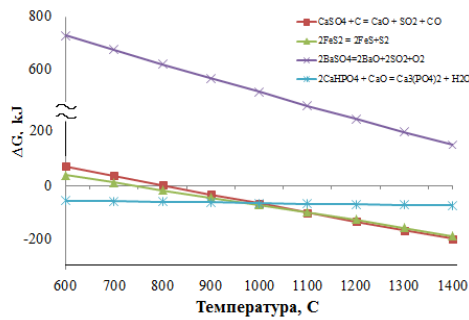


(II)

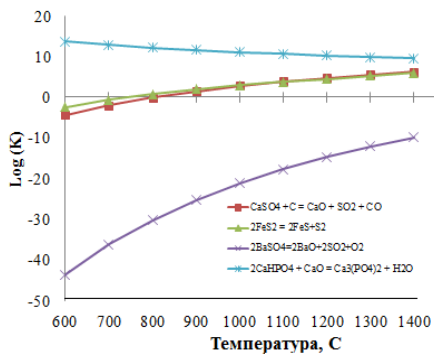
Рисунок 4. Изменение энергии Гиббса (ΔG_0) (I) и логарифма константы равновесия ($\text{Log } K$) (II) реакций разложения карбонатов в области твердофазных превращений

Реакции восстановления окислов. В состав ЖРЧ шихты могут входить окислы железа Fe_2O_3 , Fe_3O_4 которое претерпевает восстановление в этом интервале температуры. В таблице 5 приведены результаты термодинамических расчетов изменения энергии Гиббса (ΔG_T^0), эн-

тальпии (ΔH_T^0) в интервале температур от 600 до 1400°С для реакций, описывающих поведение вредных примесей и восстановление окислов железа.

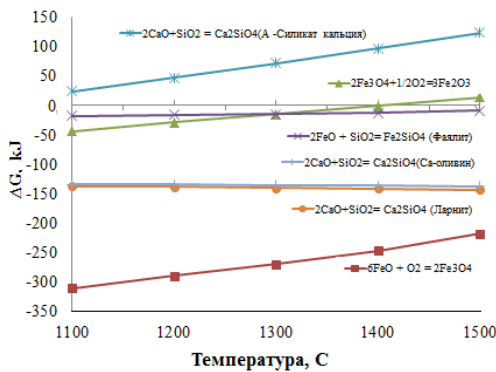


(I)

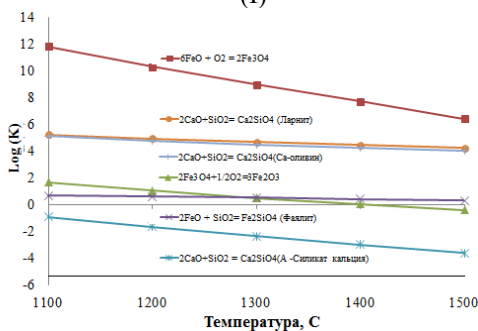


(II)

Рисунок 5. Зависимость изменения энергии Гиббса (I) и логарифма констант (II) равновесия от температуры процессов удаления вредных примесей



(I)



(II)

Рисунок 6. Зависимость изменения энергии Гиббса (I) и логарифма констант (II) равновесия реакций, протекающих при кристаллизации расплава

По данным [1] возможно часть серы, входящая в состав пирротина, удаляется по реакции (4.1) с выделением ее в парообразном состоянии не достигая 700°C, конденсируется в нижележащих холодных слоях шихты с последующим удалением по реакциям (4.2, 4.3).

Незначительное содержание пирита (до 2.8%), кусковатость руды Кентобе (0-10 мм), высокая зональная скорость нагрева не способствует удалению серы по реакции (4.6). Более вероятным механизмом удаления серы пирита представляется одновременно протекающие в одном объеме реакции (4.1, 4.2, 4.3) при температурах верхней части зоны подогрева и нижних зон горения топлива до образования расплава. Приведенный расчет (таблица 5) свидетельствуют, что температура реакция (4.1) соответствует - порядку 800°C.

Преобразования при кристаллизации. Преобразования при кристаллизации формируют макро- и микроструктуру агломерационного спека.

В таблице 6 приведены данные изменения ΔG_T^0 и ΔH_T^0 реакций возможных к реализации в температурной области кристаллизации расплава.

Таблица 6. Изменение энергии Гиббса и энтальпии реакций кристаллизации при агломерации

№ пп	Реакция	ΔG_T^0 , кдж / ΔH_T^0 , кдж при температуре °C			
		1100	1200	1300	1400
5.1	6FeO + O ₂ (g) = 2Fe ₃ O ₄ (Магнетит)	-310.4	-290.2	-269.8	-247.2
		-587.1	-589.4	-591.8	-738.8
5.2	2Fe ₃ O ₄ + 1/2O ₂ (g) = 3Fe ₂ O ₃ (Гематит)	-43.36	-28.88	-14.52	-0.28
		-243.3	-241.3	-239.4	-237.8
5.3	2FeO + SiO ₂ = Fe ₂ SiO ₄ (Фаялит)	-17.52	-16.17	-14.92	-1313
		-36.6	-35.3	-33.5	-79.4
5.4	2CaO + SiO ₂ = Ca ₂ SiO ₄ (а-Силикат кальция)	24.47	47.5	71.73	97.1
		-283.0	-300.7	-318.7	-336.7
5.5	2CaO + SiO ₂ = Ca ₂ SiO ₄ (Ларнит)	-137.2	-138.5	-140.0	-141.6
		-120.3	-118.0	-115.5	-112.6
5.6	2CaO + SiO ₂ = Ca ₂ SiO ₄ (Ca-оливин)	-134.4	-134.7	-135.3	-136.0
		-131.6	-128.7	-125.5	-121.8

Охлаждение спека. При охлаждении спека могут протекать реакции окисления, основные из которых 1.5 и 1.6 были рассмотрены ранее как протекающие в температурном интервале твердофазной области (таблица 2).

4. Выводы

Надо отметить, что даже на отвалах конвертерного шлака, составляющая микроструктуру скрапа Fe_{мет} в виде королек не способно самопроизвольно окисляться кислородом воздуха во влажной среде, образуя окислы по вышеуказанным реакциям и ржавчину по реакции: 4 Fe + 3O₂ + 6H₂O + 4Fe(OH)₃. Так как крупные фракции конвертерного шлака представляет собой многокомпонентную [5] плотную систему, затрудняющую диффузии кислорода и влаги воздуха.

В зонах твердофазной области могут реализоваться процессы гидратации (гашения) остаточной извести, поступающей в шихту с окалиной по реакции CaO_{ост} + H₂O = Ca(OH)₂, а также, реакции карбонизация гидратов кальция Ca(OH)₂ + CO₂ = CaCO₃ + H₂O, отходящим газом, просасываемым через слой сырой шихты [6].

При окомковании шихты с добавками диспергированной известью в твердой фазе окислы железа, кремнезема будут контактировать с CaO и имеют равные возможности ко взаимодействию. Как показал термодина-

мический расчет основных характерных реакций, приведенный в таблице 3 все, они могут реализоваться в твердофазной области.

Учитывая скоротечность смен зон, практически значимое при протекании твердофазных химических реакций должно иметь образование только первичных продуктов реакций CaSiO_3 , $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$, FeSiO_3 и Fe_2SiO_4 независимо от количества тех или иных окислов в шихте [7].

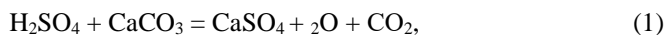
Несмотря на то, что продуктом разложения является образующийся газ CO_2 , диссоциация карбонатов извести и особенно доломита может не завершиться полностью при агломерации, если скорость перемещения зон не обеспечит завершение процесса.

В связи с этим должны предъявляться жесткие требования при подготовке комбинированного флюса по показателю содержания фракции крупнее 4 мм не более 5%, а также – к твердому топливу.

Наличие серы в виде сульфата бария и гидрофосфата кальция ограничивает номенклатуру выплавляемой стали.

В литературе есть данные, что отходящие газы SO_2 взаимодействуя с влагой шихты образуют по реакции 4.4 - H_2SO_3 [1]. Как показали расчеты (таблица 5) более благоприятны термодинамические параметры для взаимодействия отходящих газов по реакции (4.5) $2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Продукт реакции взаимодействуя с карбонатами образуют сульфаты:



Расчеты свидетельствуют, что сульфат кальция может разлагаться при температурах около 900°C , что касается серы сульфата бария она не удаляется при агломерации. Жидкий расплав представляет собой раствор, состоящий из структурных единиц, которые будут служить центрами образующихся при кристаллизации расплава минералов агломерата.

Таким образом, путем термодинамического анализа рассмотрена принципиальная возможность протекающих и формирующих структуру спека физико-химических превращений при агломерации разнородных компонентов шихты.

Литература / References

- [1] Frolov, Yu. A. (2016). Agglomeration. Technology. Heat engineering. Management. Ecology. *M.: Metallurgizdat*
- [2] Ageev, N.G., Naboychenko, S.S. (2016). Metallurgical calculations using the HSC Chemistry application package. *Yekaterinburg: Publishing House of the Ural University*
- [3] Frolov, Yu. A. (2017). A state and prospects of development of agglomerate production technology. *Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information, 10(1414), 40-53*
- [4] Dantaeva, A.Z., Ibraev, M.B. & Sultamurat, G.I. (2020). Thermodynamic analysis of interactions between charge components in the process of obtaining metallurgical silicon. *News of Science of Kazakhstan, №2(144), 98-117*
- [5] Aitbaev, N.B., Kobegen, Ye., Skranzhevskaya, E.V. & Boranbaeva, B.M. (2021). Ways to solve problem of converter slag utilization in metallurgical processing. *Metallurgist, (3), 88-96*
- [6] Boranbayeva, B.M., Sultamurat, G.I. & Kobegen, E. (2021). Patterns of behavior of heterogeneous components of the charge during agglomeration in the zones of waterlogging and heating of the charge. *International scientific and practical online conference "Modern engineering innovations and technologies", Kokshetau: KU named after Sh.Ualikhanov, (1), 182-185*
- [7] Korotich, V.I., Frolov, Yu.A. & Bezdezhsky, G.N. (2003). Agglomeration of ore materials. Scientific publication. *Yekaterinburg: SEI HPE "USTU-UPI"*

Әртекті компонентті шихтаны агломерациялау кезіндегі термодинамикалық функцияларды есептеу

Е. Көбеген¹, Д.А. Есенғалиев^{1*}, Б.М. Боранбаева², Н.Б. Айтбаев², Г.М. Койшина³

¹Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан

²Ә. Сағынов атындағы Қарағанды техникалық университеті, Қарағанды, Қазақстан

³Satbayev University, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: dauralga@mail.ru

Андатпа. Агломерат домендік балқытудың шикізаты ретінде домендік процестің талаптарын барынша қанағаттандыратын қасиеттер кешеніне ие. Агломераттардың сапасы химиялық құрамы, механикалық және физико-химиялық қасиеттері бойынша бағаланады. Домнаны балқытуға арналған жоғары сапалы темір рудалы шикізат құрамында зиянды қоспалардың ең аз мөлшері бар, көлемі бойынша 40-тан астам және 5 мм-ден кем сыныптардың ең аз құрамы бар, жұмсарту және балку температураларының тар интервалы, жоғары қалпына келу және жоғары беріктігі бар темір мөлшері жоғары агломерат болып саналады. Агломерация кезінде гетерогенді темір рудалы материалдарды қалпына келтіру процесінің шартымен негізгі физико-химиялық процестер мен термодинамикалық жағдайларды ескеру қажет. Мақалада HSC Chemistry 5.10 бағдарламасын қолдана отырып, агломерация процесінде темір кені материалдарын термодинамикалық модельдеу нәтижелері келтірілген. Есептеулер «Reaction Equation» кіші бағдарламасында орындалды. Модельдеуді жүргізу кезінде шихтаның темір кені компоненттерін агломерациялаудың аймақтық технологиялық процестері ескерілді, өйткені әрбір аймаққа олардың температуралық аралықтарына сәйкес келетін физикалық-химиялық процестермен шартталған белгілі бір фазаның түзілуі сәйкес келеді. Белгілі болғандай,

темір кені материалдарының агломерациясының барлық негізгі физика-химиялық процестерін іске асыру кезінде нәтижесінде алынатын өнімнің сапасына оң әсер етуі тиіс. Нәтижесінде агломерация процесінде әртүрлі аймақтарда өтетін темір кені материалдарының химиялық реакциялары үшін 25-1500°C температура аралығындағы термодинамикалық функциялар анықталды.

Негізгі сөздер: агломерат, кесектелген шихта, аймақтық құрылымы, термодинамикалық модельдеу, қатты отынның жануы, қатты фазалар облысы.

Расчет термодинамических функции при агломерации разнородных компонентов шихты

Е. Кобеген¹, Д.А. Есенгалиев^{1*}, Б.М. Боранбаева², Н. Айтбаев², Г.М. Қойшина³

¹Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова, Актюбе, Казахстан

²Карагандинский технический университет имени А. Сагинова, Караганда, Казахстан

³Satbayev University, Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: dauralga@mail.ru

Аннотация. Агломерат, как сырье доменной плавки, должен обладать таким комплексом свойств, который в максимальной степени удовлетворяет требованиям доменного процесса. Качество агломератов оценивают по химическому составу, механическим и физико-химическим свойствам. Высококачественным железорудным сырьем для доменной плавки считается агломерат с высоким содержанием железа при минимальном содержании вредных примесей, равномерный по крупности при минимальном содержании классов более 40 и менее 5 мм, узким интервалом температур размягчения и плавления, обладающий высокой восстановимостью и высокой прочностью. С условием процесса восстановимости разнородных железорудных материалов при агломерации необходимо учитывать основные физико-химические процессы и термодинамические условия. В статье приведены результаты термодинамического моделирования железорудных материалов при процессе агломерации с использованием программы HSC Chemistry 5.10. Расчеты выполнены подпрограммой «Reaction Equation». При проведении моделирования учтены зональные технологические процессы агломерации железорудных компонентов шихты, так как каждой зоне соответствует определенная фазаобразования, обусловленная физико-химическими процессами соответствующих их температурным интервалам. Как известно, при реализации всех основных физико-химических процессов агломерации железорудных материалов, в результате должны положительно повлиять на качество получаемого продукта. В результате были определены термодинамические функций в интервале температур 25-1500°C для химических реакций, протекающих в различных зонах железорудных материалах при процессе агломерации.

Ключевые слова: агломерат, окомкованная шихта, зональная структура, термодинамическое моделирование, горение твердого топлива, твердофазная область.