

Leszek Król, Jadwiga Dankmeyer-Łączny,  
Jan Buzek, Bogusław Walotek  
Instytut Metalurgii

## WPLYW WĘGLANU SODU NA REDUKCJĘ RUDY HEMATYTOWEJ "ITABIRA"

Streszczenie: W artykule opisano badania wpływu węglanu sodu na proces redukcji tlenku  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i rudy Itabira. Dodatek węglanu zwiększa stopień redukcji i szybkość procesu oraz obniża temperatury poszczególnych etapów redukcji.

### 1. Wstęp

W prowadzonych pracach badawczych ustalono, że obecność niektórych soli nieorganicznych i tlenków wpływa na proces redukcji tlenków żelaza. Temat ten jest ciągle aktualny, ponieważ nieznanym jest mechanizm tego wpływu.

Węglany metali alkalicznych przyspieszają proces redukcji wielu tlenków np.: tlenku manganu, miedzi, niklu, kobaltu i żelaza [1]. Dodatek węglanu sodu lub potasu rzędu 1-3% może zwiększyć szybkość procesu redukcji dziesięciokrotnie, a w szczególnych przypadkach nawet stokrotnie.

Williams i Ragatz [2] uzyskali wyraźny wzrost stopnia redukcji rudy magnetytowej w obecności stopionych soli sodowych i potasowych. Wpływ węglanów na prędkość procesu redukcji proszków  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wodorem stwierdzono w pracy [3]. Dodatek soli przyspieszył proces redukcji  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  w znacznie większym stopniu niż  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Doświadczenia przeprowadzane z reduktorem stałym również wykazały wpływ dodatków soli nieorganicznych na prędkość procesu redukcji  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [4]. Jednakże w przypadku redukcji stałymi reduktorami należy uwzględnić stwierdzone oddziaływanie soli na szybkość procesu gazyfikacji. Stosowane do badań sole podzielono na: katalizatory, inhibitory i dodatki neutralne. Dodatki KOH, NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , NaCl i KCl znacznie przyspieszyły proces redukcji  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  węglem drzewnym. Inhibujący wpływ wykazały kwas borowy i HgO. Neutralne zaś były  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i MgO.

## 2. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu węgla sodu na proces redukcji czystego  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i rudy hematytowej "Itabira" stałym reduktorem węglowym.

Czysty  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i rudę "Itabira" redukowano bez dodatku oraz z dodatkiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w ilości 3,6 i 10% wag. w stosunku do naważki rudy względnie czystego  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Ponadto w celu wykluczenia wpływu soli na proces gazyfikacji węgla czysty  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i rudę poddawano działaniu stopionego węgla sodu, który następnie dokładnie wypłukiwano z materiałów żelazodajnych wodą destylowaną. Tak przygotowaną rudę i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  redukowano stałym reduktorem węglowym.

Badania prowadzono na deriwatografie, który pozwala na szybką i jednocześnie analizę wpływu soli na stopień redukcji, szybkość procesu i temperaturę poszczególnych etapów redukcji tlenków żelaza. Uziarnienie badanych materiałów w tym przypadku nie przekraczało 0,105 mm. Przygotowanie próbek dokładniej opisano w dalszej części artykułu.

## 3. Badania własne

Badania wpływu węgla sodu na redukcję czystego  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i rudy "Itabira" o uziarnieniu poniżej 0,105 mm stałym reduktorem węglowym prowadzono na deriwatografie OD-102 produkcji węgierskiej. Metodę badań redukcji tlenków żelaza stałym reduktorem na deriwatografie OD-102 opisano wcześniej [5].

Proces redukcji prowadzono w atmosferze obojętnej, którą zapewniał oczyszczony azot, doprowadzany w sposób ciągły do deriwatografu. Piec deriwatografu ogrzewano ze stałą prędkością 8,0 deg/min., od temperatury otoczenia do temperatury 1573°K (1300°C).

Pomiary każdorazowo prowadzono przy następujących czułościach: TG-500, DTG-1/20, DTA-1/10. Substancją inertną było wyprażone  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Jako reduktor stały wybrano sadzę półaktywną ze względu na małą zawartość części lotnych (0,92%) i popiołu (0,34%). Zawartość czystego węgla w użytym reduktorze wynosiła 98,74%. Ilość użytego reduktora uwzględniała 10% nadatku w stosunku do ilości niezbędnej dla redukcji hematytu do żelaza metalicznego na ewentualne spalanie. Czysty  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i rudę "Itabira" o składzie przedstawionym w tablicy 1, w ilości 550 mg, mieszano z odpowiednią ilością reduktora i węgla sodu w ilościach 3%, 6%, 10% w stosunku do naważki materiału żelazodajnego.

Tablica 1

Skład chemiczny rudy Itabira

Fe og.	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	S
P r o c e n t (%)									
68,86	ślady	98,47	0,29	0,43	0,21	0,70	ślady	0,122	0,003

Niezależnie od mieszanek materiałów żelazodajnych z solą, zredukowano na deriwatografie naważki czystego Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i rudy, poddawanych wcześniej działaniu stopionego węglanu sodu. Czysty tlenek żelaza i rudę w ilości 550 mg mieszano z 50 mg węglanu sodu (~10% wagowych). Otrzymane mieszanki ogrzewano w piecu komorowym w atmosferze powietrza do temperatury topnienia Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1124°K). Po osiągnięciu temperatury topnienia próbki wyjmowano z pieca i studzono do temperatury pokojowej. Węgiel sodu usuwano z ziarn tlenku i rudy, wypłukując wrzącą wodą destylowaną aż do momentu stwierdzenia braku jonów Na<sup>+</sup> w wodzie.

#### 4. Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki badań przeprowadzonych na deriwatografie uzyskano w postaci deriwatogramów (krzywe TG, DTA, DTG). Otrzymane na deriwatogramach krzywe TG obrazujące ubytek próbki, z czasem pozwoliły wyznaczyć całkowite ubytki masy próbek w czasie redukcji i obliczyć stopień redukcji według wzoru

$$r = \frac{O_2 \text{ odebr.}}{O_2 \text{ całk.}} \cdot 100 (\%)$$

gdzie:

r - stopień redukcji w %,

O<sub>2</sub> całk. - całkowita ilość tlenu zawarta w próbce przed redukcją,

O<sub>2</sub> odebr. - ilość tlenu odebranego z próbki obliczona jako różnica między całkowitym ubytkiem masy próbki a ilością reduktora przy założeniu, że reduktor zostaje całkowicie zużyty do redukcji lub ewentualnego wypalenia.

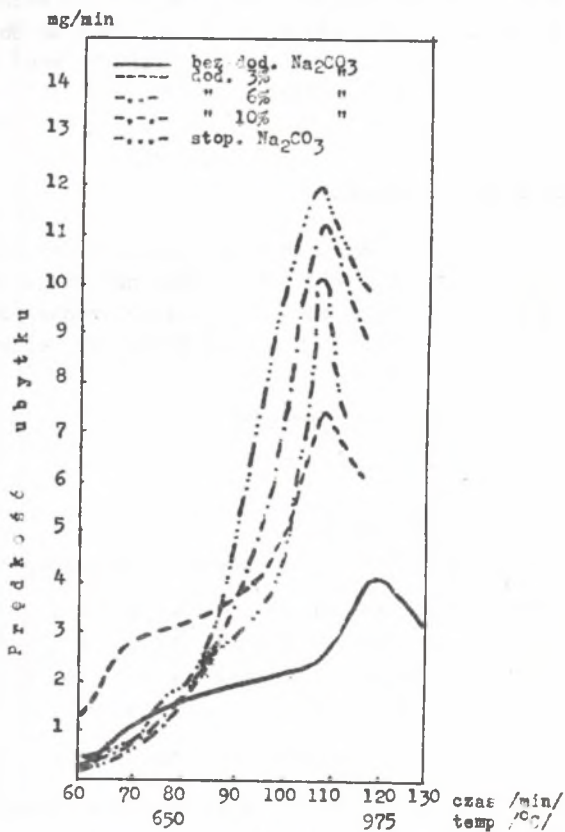
Obliczone stopnie redukcji przedstawiono w tablicy 2.

Z przedstawionych tablic wynika, że węgiel sodu wpływa w sposób wyraźny na wzrost stopnia redukcji zarówno Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jak i rudy, dopiero przy 6% dodatku. Wartości stopnia redukcji rudy uzyskane w obecności 6 i 10% dodatku Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> są znacznie wyższe od analogicznych wartości w przypadku redukcji czystego Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

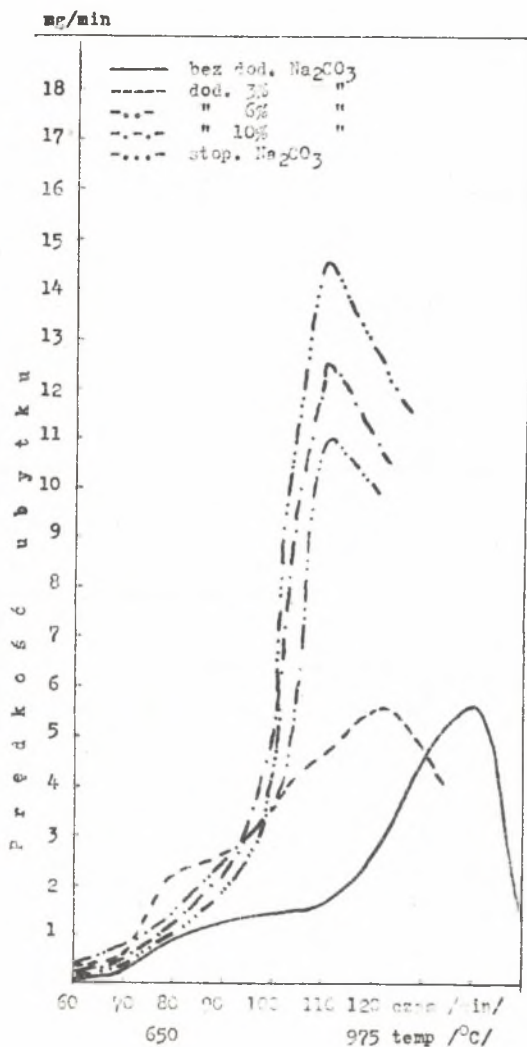
Tablica 2

## Uzyskane stopnie redukcji

Lp.	Rodzaj przeprowadzonej redukcji	Stopień redukcji	
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ruda
1	C sadzą	38,9	40,0
2	C sadzą + 3% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	39,0	40,0
3	C sadzą + 6% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	54,5	88,8
4	C sadzą + 10% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	75,7	97,8
5	C sadzą (materiał żelazodajny wcześniej poddany działaniu stopionej soli)	99,6	99,3



Rys. 1. Prędkość ubytku masy próbki Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w zależności od czasu i temperatury pomiaru



Rys. 2. Prędkość ubytku masy próbki rudy w zależności do czasu i temperatury pomiaru

następuje zmniejszenie zawartości tlenu w wistycie do stechiometrycznego tlenku  $\text{FeO}$ , w drugim właściwa redukcja  $\text{FeO}$  do żelaza metalicznego. Na niektórych tylko deriwatogramach można zauważyć w niższych temperaturach nieznaczny endotermiczny pik pochodzący od redukcji  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  do  $\text{FeO}_x$ .

Najwyższe wartości stopnia redukcji dla próbek nr 5 (99%) wskazują, że sól wpływa na proces redukcji nie tylko przez oddziaływanie na gazyfikację węgla, ale przede wszystkim przez unaktywienie powierzchni redukowanego tlenku.

Na podstawie krzywych TG deriwatogramów sporządzono wykresy zależności szybkości ubytku masy próbki od czasu i temperatury (rys. 1 i 2).

Wykresy w sposób wyraźny uwiadcniają znaczny wpływ soli na szybkość redukcji czystego  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i rudy. Wzrost zawartości dodatku powoduje wzrost wartości maksymalnej szybkości redukcji oraz jej przesunięcie w kierunku niższych temperatur. Najwyższe wartości szybkości uzyskano dla rudy i czystego  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , poddanych wcześniej działaniu stopionej soli, co potwierdza wniosek wysnuty przy analizie uzyskanych stopni redukcji.

Krzywe DTA deriwatogramów pozwoliły określić wpływ soli na zmiany temperatur poszczególnych etapów redukcji.

W oparciu o dane literaturowe [6, 7] ustalono, że dwa wyraźne endotermiczne piki odpowiadają dwustopniowej redukcji wistytu do żelaza metalicznego. W pierwszym etapie

Odczytane z krzywych DTA temperatury poszczególnych etapów redukcji przedstawiają tablice 3, 4, 5.

Tablica 3

Temperatura redukcji dla etapu  $\text{FeO}_x \rightarrow \text{FeO}$

Lp.	Rodzaj przeprowadzonej redukcji	Temperatura redukcji etapu $\text{FeO}_x \rightarrow \text{FeO}$			
		$\text{Fe}_2\text{O}_3$		Ruda	
1	C sadzą	1313 <sup>o</sup> K	1040 <sup>o</sup> C	1363 <sup>o</sup> K	1090 <sup>o</sup> C
2	C sadzą + 3% $\text{Na}_2\text{CO}_3$	1123 <sup>o</sup> K	850 <sup>o</sup> C	1143 <sup>o</sup> K	870 <sup>o</sup> C
3	C sadzą + 6% $\text{Na}_2\text{CO}_3$	1123 <sup>o</sup> K	850 <sup>o</sup> C	1113 <sup>o</sup> K	840 <sup>o</sup> C
4	C sadzą + 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3$	1103 <sup>o</sup> K	830 <sup>o</sup> C	1103 <sup>o</sup> K	830 <sup>o</sup> C
5	C sadzą (materiał żelazodajny wcześniej poddany działaniu stopionej soli)	1073 <sup>o</sup> K	780 <sup>o</sup> C	1073 <sup>o</sup> K	780 <sup>o</sup> C

Tablica 4

Temperatura redukcji dla etapu  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_{\text{met}}$ .

Lp.	Rodzaj przeprowadzonej redukcji	Temperatura redukcji etapu $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_{\text{met}}$			
		$\text{Fe}_2\text{O}_3$		Ruda	
1	C sadzą	1403 <sup>o</sup> K	1130 <sup>o</sup> C	1403 <sup>o</sup> K	1130 <sup>o</sup> C
2	C sadzą + 3% $\text{Na}_2\text{CO}_3$	1203 <sup>o</sup> K	930 <sup>o</sup> C	1243 <sup>o</sup> K	970 <sup>o</sup> C
3	C sadzą + 6% $\text{Na}_2\text{CO}_3$	1193 <sup>o</sup> K	920 <sup>o</sup> C	1193 <sup>o</sup> K	920 <sup>o</sup> C
4	C sadzą + 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3$	1153 <sup>o</sup> K	880 <sup>o</sup> C	1143 <sup>o</sup> K	870 <sup>o</sup> C
5	C sadzą (materiał żelazodajny wcześniej poddany działaniu stopionej soli)	1153 <sup>o</sup> K	880 <sup>o</sup> C	1143 <sup>o</sup> K	870 <sup>o</sup> C

Tablica 5

Temperatura redukcji dla etapu  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}_x$ 

Lp.	Rodzaj przeprowadzonej redukcji	Temperatura redukcji etapu $\text{Fe}_3\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}_x$			
		$\text{Fe}_2\text{O}_3$		Ruda	
1	C sadzą	1283 <sup>o</sup> K	1010 <sup>o</sup> C	1273 <sup>o</sup> K	1000 <sup>o</sup> C
2	C sadzą + 3% $\text{Na}_2\text{CO}_3$	1083 <sup>o</sup> K	810 <sup>o</sup> C	1053 <sup>o</sup> K	780 <sup>o</sup> C
3	C sadzą + 6% $\text{Na}_2\text{CO}_3$				
4	C sadzą + 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3$				
5	C sadzą (materiał żelazodajny wcześniej poddany działaniu stopionej soli)	1043 <sup>o</sup> K	770 <sup>o</sup> C	1012 <sup>o</sup> K	740 <sup>o</sup> C

Jak wynika z tych tablic, dodatek węglanu sodu powoduje przesunięcie temperatur poszczególnych etapów w stronę niższych wartości. Najbardziej efektywne działanie zanotowano dla rudy i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  przy dodatku  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w ilości 3%.

Wzrost dodatku powyżej 3% w znacznie mniejszym stopniu obniża temperaturę, a nawet w niektórych przypadkach pozostaje ona na tym samym poziomie.

## 5. Wnioski

1. Węgiel sodu powoduje znaczny wzrost stopnia redukcji zarówno  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cz.d.a jak i rudy "Itabira" o uziarnieniu  $< 0,105$  mm dopiero począwszy od 6% jego dodatku.
2. Dodatek soli w znacznie większym stopniu wpływa na stopień redukcji rudy niż  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cz.d.a.
3. Badania potwierdziły wpływ węglanu na szybkość redukcji  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i wykazały jego wpływ na redukcję rudy, przy czym ze wzrostem ilości dodatku, oddziaływanie soli na szybkość redukcji rudy jest większe niż na czysty tlenek.

I tak:

dla rudy - 3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - wzrost 1,2-krotny

6%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - wzrost 2,8-krotny

10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - wzrost 3-krotny;

działanie stopionego  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - wzrost 3,1-krotny.

dla  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cz.d.a - 3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - wzrost 1,2-krotny  
 6%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - wzrost 2,7-krotny  
 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - wzrost 1,9-krotny;  
 działanie stopionego  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - wzrost 2,5-krotny.

4. Największy wpływ soli na wzrost stopnia i szybkość redukcji oraz na obniżenie jej temperatury miał miejsce w przypadku wcześniejszego potraktowania materiału żelazodajnego stopionym węglanem sodu, który przed procesem redukcji usuwano wypłukując wodą destylowaną. Wskazuje to na fakt, że sól wpływa na proces redukcji nie tylko poprzez intensyfikację procesu gazyfikacji węgla, ale przede wszystkim poprzez uaktywnienie powierzchni redukowanego materiału.

#### LITERATURA

- [1] Czufarow G.J., Żurawlewa M.G.: Nauka, 1970, s. 7.
- [2] Williams C.E., Ragatz R.A.: Industrial England Chemical 1969, s. 130-135.
- [3] Rostowcew S.T., Simonow W.K.: Nauka, 1970, s. 59.
- [4] Firla I.: Rozprawa doktorska, Katowice 1973.
- [5] Buzek J., Dankmeyer-Łączny J: Sesja Naukowa Dnia Hutnika, Katowice 1974.
- [6] Ngun Van Hjen: Izw.Wysz.Uczeb.Zaw. 1971, nr 5.
- [7] Ngun Van Hjen: Izw.Wysz.Uczeb.Zaw. 1971, nr 8.

#### ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТА НАТРИЯ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГЕМАТИТОВОЙ РУДЫ ИТАБИРА

#### Р е з ю м е

В статье предложено исследования влияния карбоната натрия на процесс восстановления окиси железа и руды Итабира. Добавка карбоната увеличивает степень восстановления, скорость процесса и снижает температуры отдельных этапов восстановления.



THE INFLUENCE OF SODIUM CARBONATE ON THE  
REDUCTION OF HEMATITE ITABIRA ORE

S u m m a r y

The investigations of the influence of sodium carbonate on the reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxide and Itabira ore have been described in the paper. The addition of the carbonate increases the degree of reduction and the rate of process and simultaneously reduces the temperatures of particular reduction stages.