

Leszek KRÓL

Jadwiga DANKMEYER-ŁĄCZNY

Janusz WĘGRZYN

WPLYW MIĘKNIĘCIA NA SZYBKOŚĆ REDUKCJI SPIEKU WIELKOPIECOWEGO WODOREM

Streszczenie. Określono szybkość redukcji spieku wielkopiecowego w temperaturach poniżej i powyżej punktu mięknięcia. Stwierdzono gwałtowny spadek szybkości związany ze zjawiskiem mięknięcia spieku i zanikiem porowatości. Potwierdzono to badaniem mikroskopowym i pomiarem porowatości.

Wstęp

W szybie wielkiego pieca, w miarę opuszczania się materiałów wsadowych zachodzi ich redukcja, a w wyższych temperaturach spiekanie, mięknięcie i wreszcie topnienie.

Spiekanie ma miejsce w temperaturach 1073–1273 K (800–1000°C), a początek mięknięcia w 1373–1473 K (1100–1200°C). Dla przebiegu procesu wielkopiecowego jest korzystne, aby redukcja tlenków żelaza zakończyła się, zanim wsad ulegnie mięknięciu, gdyż proces ten połączony jest z zanikiem porowatości i utrudnieniem dopływu gazu redukcyjnego do tlenków żelaza.

W Instytucie Metalurgii Politechniki Śląskiej przeprowadzono badania mające na celu ocenę wpływu zjawiska mięknięcia na kinetykę redukcji spieku wielkopiecowego wodorem.

Metodyka badań

Przedmiotem badań były dwa spieki wielkopiecowe:

- spiek 1 o zawartości $Fe_{całk}$ 51,27%, FeO 18,42% i zasadowości $\frac{CaO}{SiO_2} = 0,87$,
- spiek 2 o zawartości $Fe_{całk}$ 48,9%, FeO 23,5% i zasadowości $\frac{CaO}{SiO_2} = 1,18$.

Właściwości mięknięcia spieków określono na mikroskopie wysokotemperaturowym firmy Leitz. Oznaczono temperaturę początku mięknięcia spieków surowych, jak również podredukowanych etapowo wodorem. Redukcję przeprowadzono w piecu termowagi w kilku etapach uzyskując spieki o różnych stopniach redukcji.

W celu określenia wpływu mięknięcia na szybkość redukcji spieków podano je redukcji wodorem w termowadze firmy Sartorius, w kilku temperaturach poniżej i powyżej temperatury mięknięcia w zakresie 973–1573 K (700–1300°C). Redukowane próbki spieku miały postać kawałkową. Do temperatury redukcji ogrzewane były w atmosferze argonu. W trakcie redukcji rejestrowano zmiany masy próbek w funkcji czasu, a na podstawie zarejestrowanych wykresów określano zależności zmian stopnia redukcji w funkcji czasu i szybkości redukcji w funkcji temperatury.

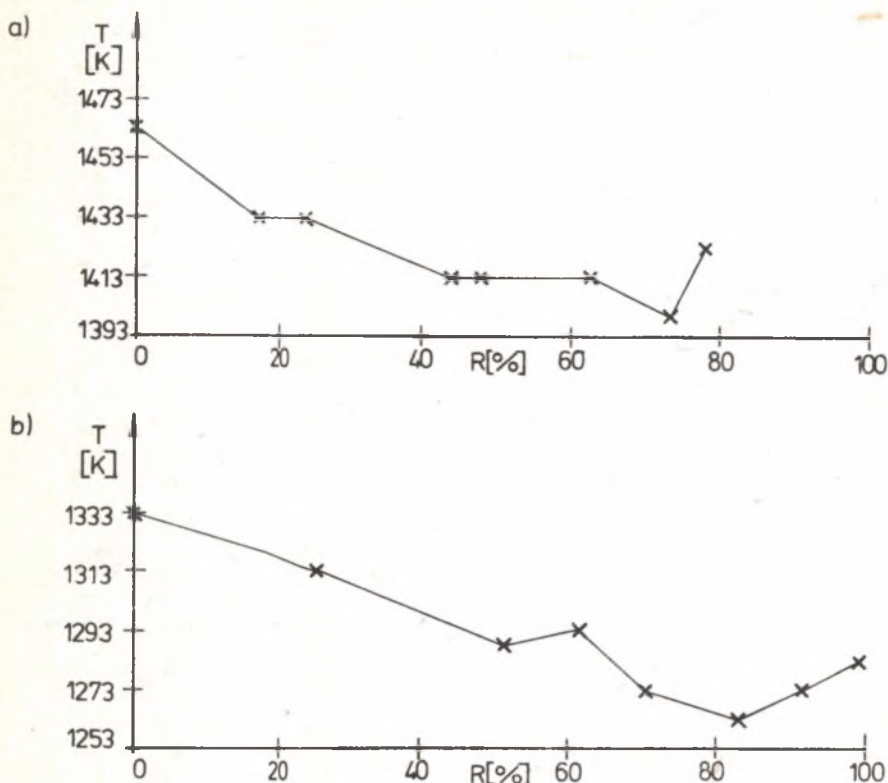
Zmiany struktury porowatej spieków podczas mięknięcia i redukcji analizowano w sposób bezpośredni pod mikroskopem do światła odbitego ze stolikiem grzewczym firmy Leitz. Mikroskop ze stolikiem grzewczym firmy Leitz pozwala na bezpośrednie obserwacje zmian na powierzchni próbki podczas ogrzewania do temperatury 1623 K (1350°C), przy przepływie gazu obojętnego lub reakcyjnego. Obserwacje prowadzono w trakcie ogrzewania badanych spieków do temperatury mięknięcia w atmosferze stałego przepływu argonu i wodoru.

Ilościowe zmiany porowatości spieków w wyniku redukcji i mięknięcia określono korzystając ze znanych ilościowych metod mikroskopowych opisanych szczegółowo w literaturze [1].

Wyniki badań i ich omówienie

Spieki wielkopieczowe o temperaturach początku mięknięcia 1333 K (1060°C) i 1463 K (1190°C) poddane zostały redukcji w atmosferze wodoru w temperaturach poniżej i powyżej wymienionych temperatur. Z literatury znana jest jednak zależność temperatury mięknięcia tworzywa od stopnia redukcji [2, 3]. W związku z tym, w ramach badań wstępnych, określono, w jakim zakresie zmieniają się temperatury początku mięknięcia badanych spieków z postępem redukcji. Wykresy na rys. 1 przedstawiają uzyskane wyniki. Na podstawie wykresów na rys. 1 można stwierdzić, że ze wzrostem stopnia redukcji do ok. 70–80% temperatura początku mięknięcia spieków maleje, mniej lub bardziej wyraźnie, w zależności od typu spieku. Dla stopni redukcji w zakresie ok. 70–80% pojawia się minimum temperatury mięknięcia, po czym temperatura rośnie z dalszym wzrostem stopnia redukcji. W konkretnym przypadku spieku 1 do stopnia redukcji 80% temperatura początku mięknięcia maleje o ok. 70 K, dla spieku 2 do stopnia redukcji 75% o ok. 70 K. Spieki różni przebieg zmian w zakresie niskich stopni redukcji, w którym temperatura maleje gwałtowniej dla spieku 2.

O przebiegu mięknięcia spieków decyduje temperatura mięknięcia poszczególnych jego składników. W czasie procesu redukcji zachodzą określone przemiany fazowe, zanikają jedne składniki mineralne, powstają nowe, co decyduje o zmianie temperatury mięknięcia ze stopniem redukcji. Z postępem procesu redukcji w zakresie niskich stopni redukcji rośnie ilość FeO, któ-

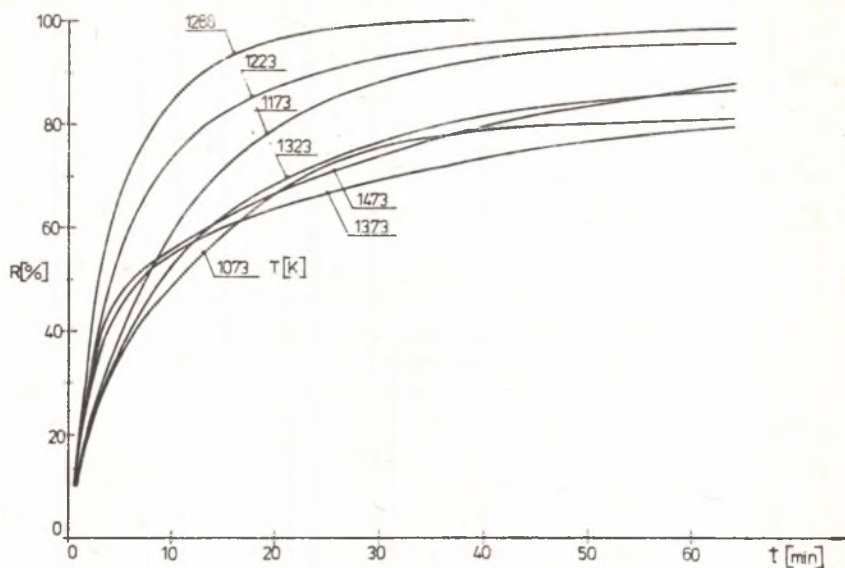


Rys. 1. Wpływ stopnia redukcji na temperaturę początku mięknięcia
a) spiek 1, b) spiek 2

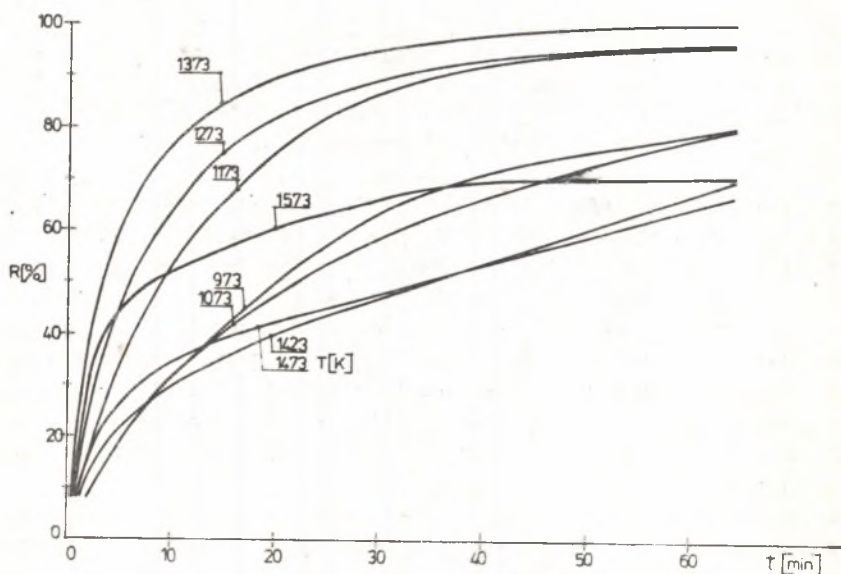
ry wrez za składnikami fazy krzemianowej tworzy łatwo topliwie fazy w układzie $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$. Dależy wzrost stopnia redukcji jest jednoznaczny ze wzrostem ilości żelaza metalicznego, w wyniku redukcji FeO , co w rezultacie zmniejsza możliwość tworzenia łatwo topliwych faz.

Badanie zasadnicze przeprowadzono w urządzeniu termowagowym, w którym dokonano ciągłej rejestracji ubytków masy próbki w czasie redukcji. W oparciu o zarejestrowane krzywe sporządzono wykresy zmian stopnia redukcji R w funkcji czasu (rys. 2 i 3) dla każdej temperatury. Na podstawie wykresów na rys. 2 i 3 przedstawiono graficznie zależności szybkości redukcji $\frac{dR}{dt}$ w funkcji temperatury T (rys. 4, 5).

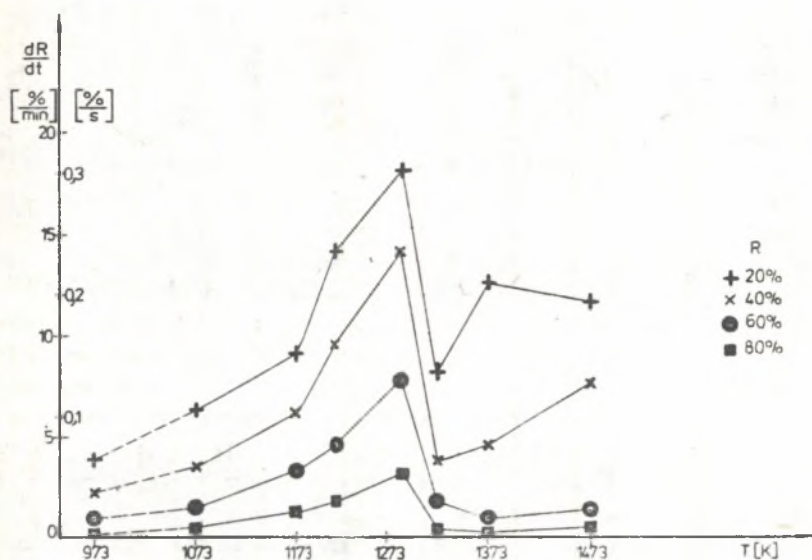
Analizując wykresy na rys. 4 i 5 można dokonać oceny wpływu temperatury redukcji spieków na szybkość redukcji. Jak widać, w niskich temperaturach szybkość redukcji jest mała i zmienia się nieznacznie ze wzrostem temperatury. Chodzi tu o zakres 973–1073 K (700–900°C). Powyżej wymienionego zakresu wpływ temperatury staje się bardzo wyraźny. Z jej wzrostem rośnie znacznie szybkość redukcji osiągając maksimum w temperaturze



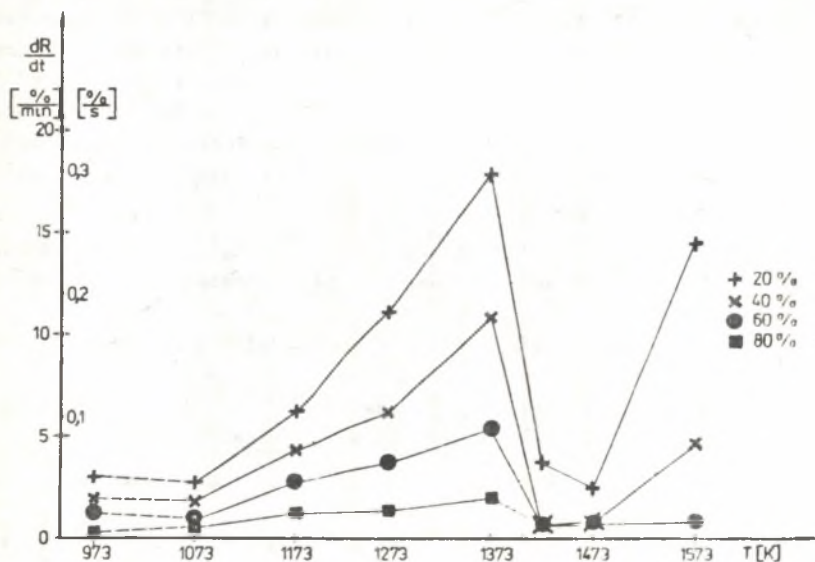
Rys. 2. Zmiany stopnia redukcji w funkcji czasu w poszczególnych temperaturach dla spieku 1



Rys. 3. Zmiany stopnia redukcji w funkcji czasu w poszczególnych temperaturach dla spieku 2



Rys. 4. Wpływ temperatury redukcji na szybkość redukcji dla spieku 1



Rys. 5. Wpływ temperatury redukcji na szybkość redukcji dla spieku 2

1288 K (1015°C) dla spieku 1 i 1373 K (1100°C) dla spieku 2. Powyżej wspomnianych temperatur szybkość redukcji bardzo gwałtownie maleje do stosunkowo niskich wartości osiągając minimum w temperaturach 1323-1373 K (1050-1100°C) dla spieku 1 i 1423-1473 K (1150-1200°C) dla spieku 2. W wysokich temperaturach obserwuje się ponownie tendencję wzrostową. Widoczny jest również bardzo wyraźny wpływ stopnia redukcji na maksymalną szybkość redukcji. Ze wzrostem stopnia redukcji maleje zdecydowanie maksymalna szybkość redukcji.

Wzrost szybkości redukcji ze wzrostem temperatury oraz obniżenie szybkości ze wzrostem stopnia redukcji są zjawiskami znanymi, oczekiwanymi i nie wymagają specjalnego omówienia. Tematyka dotycząca kinetyki redukcji hematytu względnie magnetytu wodorem stała się dość powszechna w ostatnich latach [4, 5, 6, 7]. Interpretacji wymaga natomiast gwałtowny spadek szybkości redukcji, pomimo wzrostu temperatury. Najmniejsze wartości szybkości pojawiają się od temperatur 1323 K (1050°C) dla spieku 1 i 1423 K (1150°C) dla spieku 2. Temperatury te pokrywają się z temperaturami początku mięknięcia badanych spieków w stanie podredukowanym. Dla spieku 1 temperatura początku mięknięcia zmniejsza się od ok. 1318 K (1045°C) do ok. 1263 K (990°C) przy wzroście stopnia redukcji od 20-80%, dla spieku 2 od 1423 K (1150°C) do ok. 1393 K (1120°C) w zakresie stopnia redukcji 20-70%. Nasuwa się więc wniosek, że przyczyną gwałtownego spadku szybkości redukcji jest zjawisko mięknięcia.

W ramach prezentowanej pracy przeprowadzono bezpośrednie obserwacje mikroskopowe zmian w strukturze porowatej badanych spieków w procesie redukcji i mięknięcia. Na podstawie dokonanych obserwacji stwierdzono, że zmiany w strukturze porowatej pochodzą od pęknięć kruchych i deformacji plastycznych mających miejsce podczas ogrzewania tworzyw w warunkach redukcyjnych. Pęknięcia kruche (fot. 1-5) poprzedzają deformacje plastyczne, tzn. powstają w temperaturach poniżej mięknięcia i ujawniają się tworzeniem szczelin trzech rodzajów:

- termicznych, powstających w związku ze strukturalną niejednorodnością surowców i dużymi różnicami współczynników rozszerzalności poszczególnych składników,
- spowodowanych przebudową sieci krystalograficznej przy redukcji hematytu do magnetytu,
- spowodowanych skurczem magnetytu podczas redukcji do żelaza metalicznego (fot. 6-10). Udział tych ostatnich jest największy.

Pęknięcia kruche pociągają za sobą wzrost porowatości i spadek wytrzymałości tworzyw.

Deformacje plastyczne (fot. 11-14) są związane z mięknięciem fazy krzemianowej. Zjawisku mięknięcia fazy krzemianowej spieku towarzyszą:

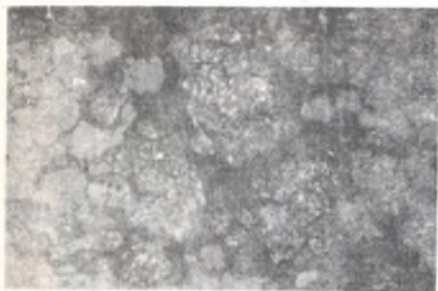
- likwidacja struktury porowatej w obrębie fazy krzemianowej,
- zasklepianie por w obrębie fazy stałej, niemięknącej,



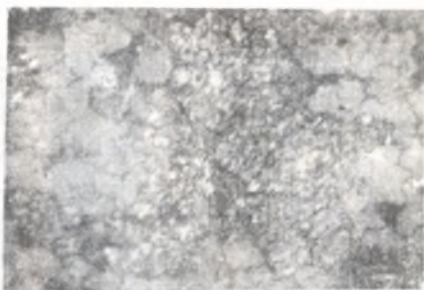
Fot. 1



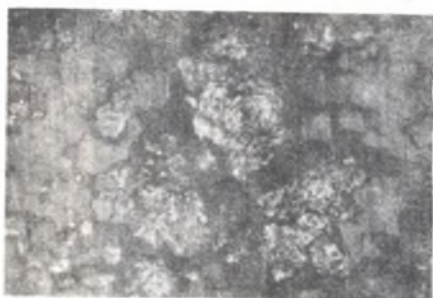
Fot. 2



Fot. 3

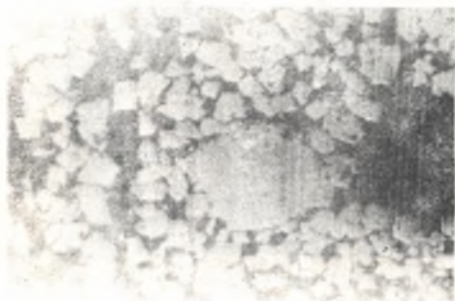


Fot. 4

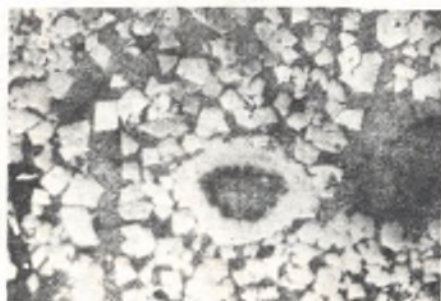


Fot. 5

Fot. 1-5. Spiek 1 ogrzewany w atmosferze redukcyjnej wodoru. Pow.150x



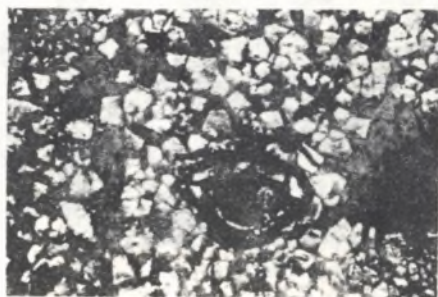
Fot. 6



Fot. 7



Fot. 8



Fot. 9

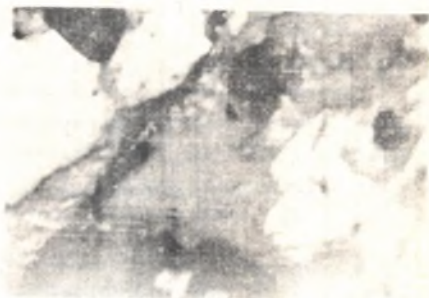


Fot. 10

Fot. 6-10. Spiek 2 ogrzewany w atmosferze redukcyjnej wodoru. Pow. 150x



Fot. 11



Fot. 12



Fot. 13



Fot. 14

Fot. 11-14. Spiek 1 ogrzewany w atmosferze argonu. Pow. 150x

- przemieszczanie fazy stałej, z tendencją przybliżania się do siebie poszczególnych fragmentów tej fazy.

Opisane zjawiska prowadzą w konsekwencji do bardzo wyraźnego zaniku struktury spieków.

Znaczne obniżenie porowatości spieków w wyniku mięknięcia tych tworzyw w atmosferze redukcyjnej potwierdziły pomiary udziału objętościowego i powierzchni właściwej por w spieku wyjściowym i w spieku po procesie mięknięcia i redukcji (tablica 1).

Tablica 1

Wpływ mięknięcia i redukcji w stanie mięknięcia na podstawowe parametry struktury porowatej spieku 1 (temperatura początku mięknięcia - 1333 K)

| Rodzaj próbki | Udział objętościowy por % | Powierzchnia właściwa por mm^2/mm^3 | Wskaźnik rozwinięcia powierzchni mm^{-1} |
|--|------------------------------|--|--|
| Spiek wyjściowy | 24,0 | 10,2 | 42,7 |
| Spiek ogrzany do temp. 1403 K w atmosferze Ar | 19,3 | 7,4 | 38,2 |
| Spiek zredukowany w 1403 K w atmosferze H_2 | 11,8 | 3,4 | 28,8 |

Jak widać z tablicy 1, udział objętościowy i powierzchnia por w badanym spieku maleją w sposób dość znaczny w wyniku mięknięcia tworzywa, a przede wszystkim w wyniku jego redukcji w stanie mięknięcia.

Podsumowanie

Prezentowane badania wykazały, że podczas redukcji spieków wielkopiecowych, w pewnym zakresie temperaturowym, obserwuje się gwałtowny i znaczny spadek szybkości redukcji. Ma to miejsce w zakresie temperatur, który odpowiada temperaturom początku mięknięcia badanych spieków w stanie podredukowanym. Proces mięknięcia jest więc zasadniczą przyczyną obserwowanego spadku szybkości redukcji. Bezpośrednie obserwacje mikroskopowe redukcji spieków w stanie mięknięcia ujawniły zjawiska, które prowadzą do wyraźnego zaniku struktury porowatej w tym okresie. Obniżenie porowatości potwierdziły pomierzone metodą mikroskopową wartości udziału objętościowego i powierzchni właściwej por w spieku wyjściowym i spieku po procesie mięknięcia i redukcji. Stwierdzone wyraźne obniżenie porowatości jest przyczyną utrudnionego dostępu gazu redukcyjnego do redukowanych tlenków żelaza i w dalszej konsekwencji powoduje znaczny spadek szybkości redukcji.

LITERATURA

- [1] Sokołowski J., Hübner K.: Metalografia ilościowa. Skrypt Politechniki Śląskiej nr 839, Gliwice 1979.
- [2] Lecomte P., Vidal R., Poos A., Decker A.: The Softening of Sinters, Pellets and Iron Ores. C.N.R.M., 1969; nr 21, s. 21-27.
- [3] Mazanek E., Michaliszyn A., Wyderko M.: The change of some properties of sinter and pellets in the course of the reduction. Metalurgia i odlewnictwo, T. 1, 1975; nr 1, s. 11-21.
- [4] EL-Geassy A.A., Shehata K.A., EZZ S.Y.: Mechanizm of Iron Oxide Reduction with Hydrogen/Carbon Monoxide Mixtures. Transactions ISIJ, Vol. 17, 1977; s. 629-635.
- [5] Al-Kahtany M.M., Rao Y.K.: Reduction of Magnetite with hydrogen: Part 1 intrinsic kinetics. Ironmaking and Steelmaking, 1980; nr 2, s. 49-58.
- [6] Król L., Zymła W.: Kinetyka redukcji wodorem drobnoziarnistej rudy żelaza. Archiwum Hutnictwa, T. 22, 1977; nr 4, s. 667-679.
- [7] Zymła W.: Kinetyka redukcji hematytu wodorem. Hutnik, 1981; nr 7, s. 317-323.

Recenzent: Prof. Ryszard Benesch

ВЛИЯНИЕ РАЗМЯГЧЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
АГЛОМЕРАТА ВОДОРОДОМ

Р е з ю м е

В публикации определена скорость восстановления агломерата в температурах ниже и выше температуры размягчения. Сконстатировано, что резкое снижение скорости связано с процессом размягчения агломерата и исчезновением пористости. Утвердили это исследования на микроскопе и измерение пористости.

THE EFFECT OF SOFTENING OF BLAST - FURNACE SINTER IN
HYDROGEN ON ITS REDUCTION RATE

S u m m a r y

The reduction rate of blast - furnace sinter has been estimated below and above the softening point. Rapid decrease of speed to the phenomenon of sinter softening and the disappearance of porosity has been noticed. It has been confirmed by microscopic examination and porosity measurement.