

ZASTOSOWANIE ANALIZY TERMICZNEJ DO SYMULACJI ZJAWISK W PROCESACH METALURGICZNYCH

W artykule przedstawiono przykłady wykorzystania analizy termicznej w badaniach surowców i technologii hutniczych z obszaru tematyki prac badawczych realizowanych w Zespole Procesów Surowcowych Instytutu Metalurgii Żelaza.

Słowa kluczowe: analiza termiczna, DTA, DSC, redukcja, symulacja

APPLICATION OF THERMAL ANALYSIS TO SIMULATE THE PHENOMENA IN METALLURGICAL PROCESSES

The paper presents the examples of application of thermal analysis in the research on raw materials and metallurgical technologies in the field of the research works carried out in the Primary Processing Group of the Institute for Ferrous Metallurgy.

Key words: thermal analysis, DTA, DSC, reduction, simulation

1. WSTĘP

Analiza termiczna służy do badania procesów zachodzących w materiałach podczas ich ogrzewania i chłodzenia wraz z rejestracją zmian masy i efektów energetycznych. Jeśli eksperyment zostanie zaprogramowany w ten sposób, że próbka będzie skomponowana z mieszanin różnych związków, a dodatkowo zmieni się gaz roboczy z obojętnego na utleniający i/lub redukcyjny, to wtedy metody termiczne umożliwiają również badanie przebiegu ważnych procesów, jakim mogą podlegać podczas ogrzewania ciała stałe: reakcji rozkładu, utleniania, redukcji oraz topnienia, krystalizacji i innych przemian fazowych [1]. W publikacji przedstawiono przykłady wykorzystania analizy termicznej do symulacji fizycznej następujących procesów :

- rozkładu termicznego paliwa stałego z określeniem ilościowej analizy zawartych w nim składników,
- obróbki termicznej składników żużlotwórczych,
- procesów wypalania siarki,
- spiekania mieszanki spiekalniczej,
- redukcji rudy hematytowej w obecności stałego reduktora wraz z analizą wydzielanych gazów, oraz
- przemian fazowych w stali niskowęglowej (porównanie wyników badań DSC oraz analizy dylatometrycznej).

2. SYMULACJA ROZKŁADU TERMICZNEGO PALIW WĘGLOWYCH

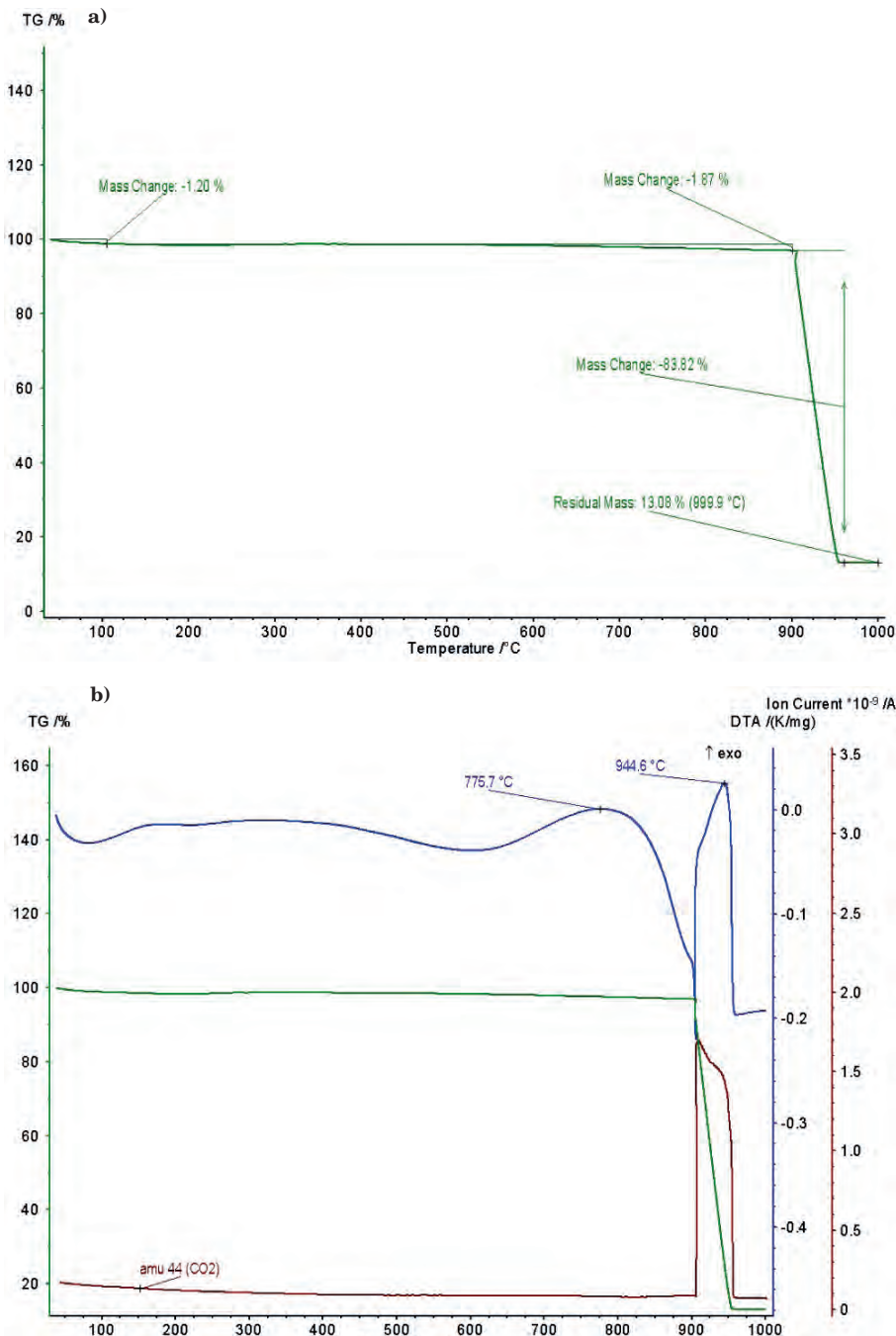
Dla zobrazowania tego zastosowania do analizy wybrano paliwo stałe stosowane w krajowych spiekal-

niach tj. koksik. Analizę termiczną procesu rozkładu paliwa zaprogramowano w ten sposób, aby możliwe było określenie zawartości wody, części lotnych, węgla pierwiastkowego oraz popiołu. Program temperaturowy składał się z dwóch etapów. Pierwszy etap polegał na ogrzewaniu próbki paliwa do 900°C w atmosferze gazu obojętnego, przy szybkości nagrzewania 15°C/min, a następnie po przekroczeniu 900°C, do przestrzeni wewnętrznej pieca zostało wprowadzone powietrze. W tym etapie szybkość nagrzewania została spowolniona, celem uzyskania całkowitego spalania próbki paliwa w atmosferze powietrza. Szybkość nagrzewania ustalono na 2°C/min. Eksperyment zakończono w temperaturze 1000°C. Wyniki analizy termicznej koksiku przedstawiono na rysunku 1a (krzywe TG) a kompleksowe termogramy TG/DTA wraz z wydzielaniem się CO₂ na rysunku 1b.

Na krzywej TG koksiku (rys. 1a) można wyróżnić 3 przedziały spadku masy o różnej wielkości:

- pierwszy do około 105°C jest związany z odparowaniem wilgoci, strata masy ok. 1,2%,
- drugi do 900°C związany jest z odpędzeniem części lotnych i wynosi 1,87%,
- trzeci po przekroczeniu temperatury 900°C związany ze spalaniem węgla.

Po przekroczeniu temperatury 900°C i zmianie atmosfery z obojętnej na powietrze następuje spalanie węgla. Po spalaniu węgla po zakończeniu eksperymentu pozostało ok. 13% pierwotnej próbki koksiku, co odpowiada w przybliżeniu zawartości popiołu w koksiku. Całkowita strata masy wynosząca ok. 83,8% w zakresie temperatur od 900 do 1000°C w przybliżeniu odpowiada zawartości węgla pierwiastkowego w analizowanej próbce koksiku. W tym czasie wydziela się CO₂



Rys. 1. Zależność zmiany masy od temperatury (TG) dla próbki koksiku (a) oraz termiczna analiza różnicowa (DTA) i wyniki spektroskopii masowej (b) (cząsteczka o masie 44) dla próbki koksiku

Fig. 1. Relationship between change in mass and temperature (TG) for quick coke sample (a) as well as differential thermal analysis (DTA) and mass spectroscopy results (b) (molecule with molecular weight of 44) for quick coke sample

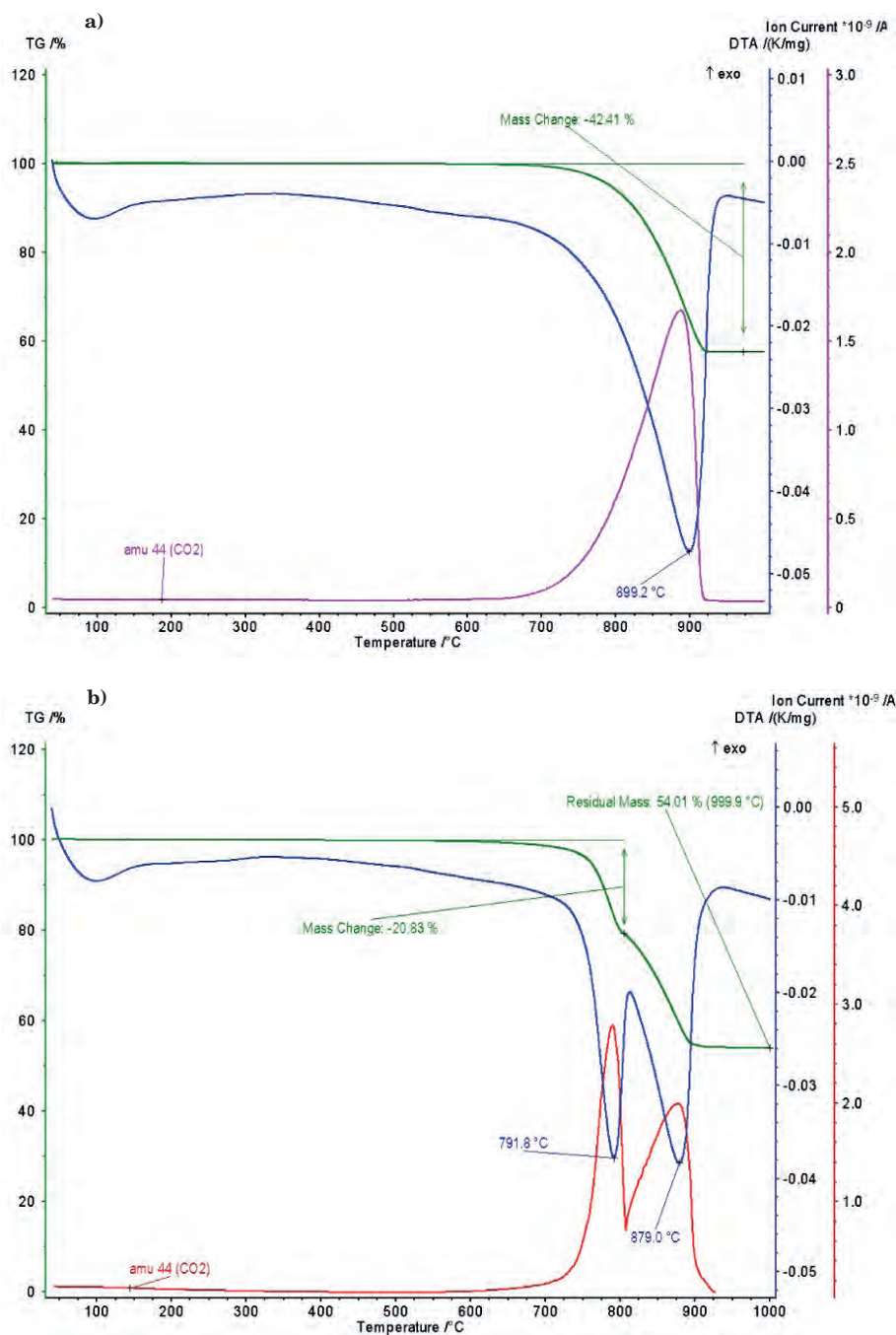
(rys. 1b). Spalaniu węgla towarzyszy znaczny efekt cieplny na krzywej DTA, osiągając swoje maksimum w temperaturze ok. 945°C.

3. ANALIZY TERMICZNE SUROWCÓW ŻUŻLOTWÓRCZYCH

Do analizy termicznej wybrano cztery materiały żużlotwórcze, tj. kamień wapienny, dolomit, wapno palone mieszane oraz oliwin. Trzy pierwsze materiały są stosowane jako topniki w jednej z krajowych spiekalni, natomiast oliwin to materiał zawierający krzemiany magnezu, pochodzący z norweskiej kopalni firmy North Cape Mineral. Wapń w kamieniu wapiennym związany jest w CaCO₃, natomiast dolomit zawiera MgCO₃ oraz CaCO₃. Wapno palone mieszane składa się głów-

nie z tlenku wapnia CaO. Użyte do prób wapno palone prócz CaO zawiera także MgO, bowiem jest zmieszane z wapnem dolomitowym. Ten typ wapna palonego w spiekalni używany jest do sezonowania mieszanki spiekalniczej. Zawarte w oliwinie MgO występuje w postaci krzemianów. Termogramy materiałów żużlotwórczych przedstawiono na rysunkach 2 i 3. Analizę termiczną TG/DTA tych materiałów prowadzono w tych samych warunkach, tj. w atmosferze powietrza, ogrzewając je z szybkością 10°C/min aż do 1000°C. W trakcie prób analizowano również skład wydzielających się gazów za pomocą spektrometrii masowej.

Analiza termiczna kamienia wapiennego (rys. 2a) charakteryzuje się jednym efektem endotermicznym w temperaturze ok. 900°C, podczas którego następuje rozkład CaCO₃ z wydzielaniem się CO₂. Odpowiada temu zmiana masy próbki o ok. 42% (strata prażenia) zareje-



Rys. 2. Zależność zmiany masy od temperatury (TG), termiczna analiza różnicowa (DTA) i wyniki spektroskopii masowej dla próbki kamienia wapiennego (a) i dla próbki dolomitu (b)

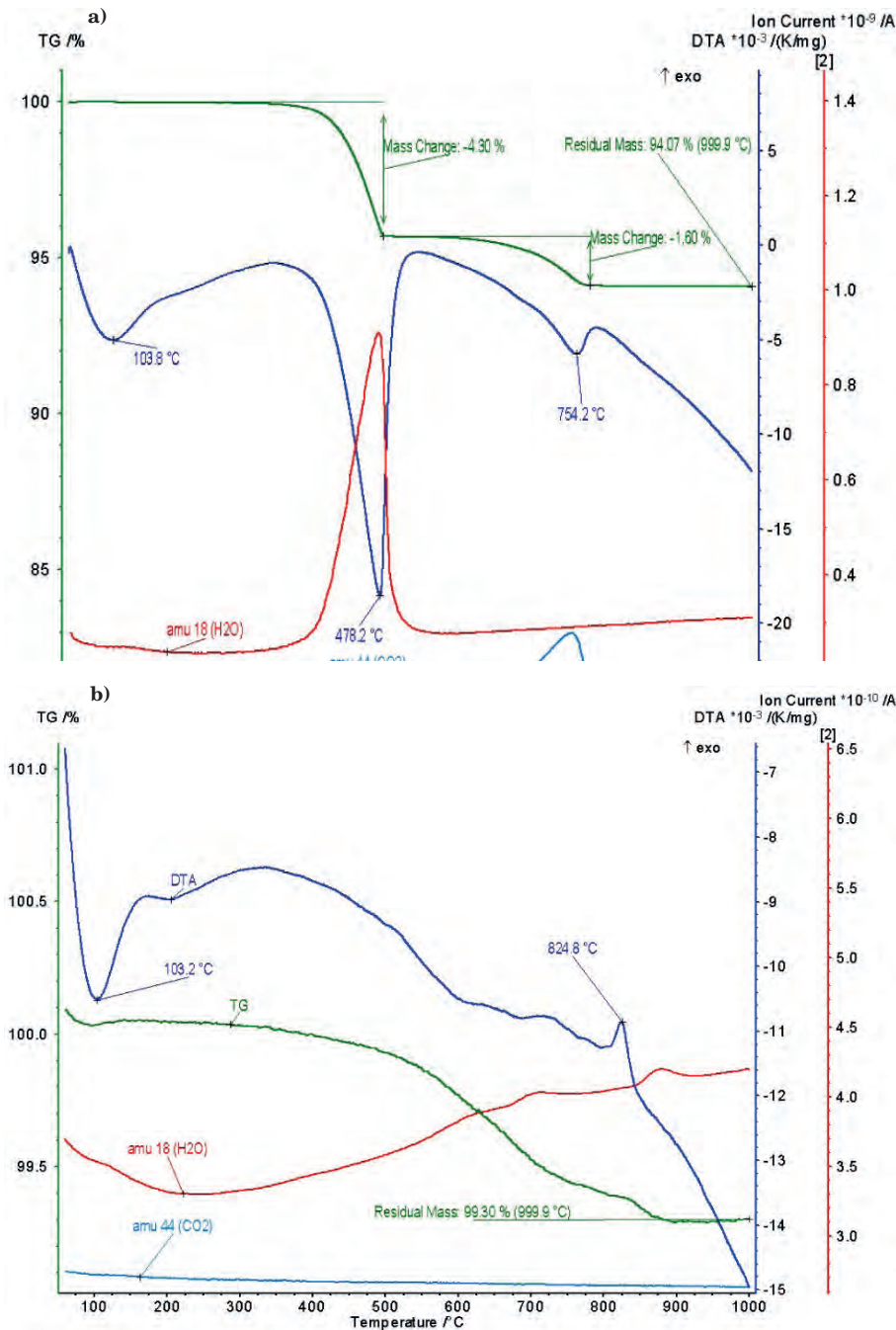
Fig. 2. Relationship between change in mass and temperature (TG), differential thermal analysis (DTA) and mass spectroscopy results for limestone sample (a) and dolomite sample (b)

stawiana na krzywej TG. Termogram dolomitu przedstawiony na rys. 2b charakteryzuje się dwoma efektami endotermicznymi (krzywa DTA) w temperaturze ok. 790°C oraz 880°C, spowodowanymi reakcją rozkładu $MgCO_3$ i $CaCO_3$. Potwierdza to wzrost intensywności wydzielania się CO_2 w tych temperaturach. Reakcjom tym towarzyszy zmiana ciężaru próbki o 46% (krzywa TG), w wyniku rozkładu węglanów (straty prażenia).

W przypadku wapna palonego (rys. 3a) stwierdzono 2 ubytki masy w temperaturze ok. 480°C i 755°C, a na krzywej DTA zaobserwowano 3 piki endotermiczne. Pierwszy pik związany jest z odparowaniem wody w temperaturze około 105°C. W przypadku dobrze przechowywanego wapna palonego w zasadzie nie powinno być wilgoci. W związku z tym, że próbka wapna palonego mieszanego pochodziła z partii wapna, które składowane było ok. pół roku w wyniku częściowego

kontaktu z powietrzem zaszła w nim ponowna karbonatyzacja oraz częściowe gaszenie wapna. Endotermiczny pik w temperaturze ok. 480°C związany jest z rozkładem $Ca(OH)_2$, czemu towarzyszy równocześnie ubytek masy o 4,3%, co potwierdza wzrost intensywności wydzielania się H_2O . W temperaturze ok. 755°C następuje zaś wydzielanie się CO_2 , co jest charakterystyczne dla rozkładu węglanów. Całkowita strata masy wynosi 6% i odpowiada stratom prażenia wapna.

W analizie termicznej oliwiny można zaobserwować dwa efekty cieplne (rys. 3b). Pierwszy, endotermiczny w temperaturze ok. 104 °C spowodowany jest odparowaniem wilgoci oraz drugi egzotermiczny w temperaturze ok. 825°C jest związany z krystalizacją bezwodnych krzemianów z bezpostaciowych produktów dehydratacji. Przebieg omawianej krzywej DTA jest typowy dla zachowania się krzemianów [2]. Potwierdza to prze-



Rys. 3. Zależność zmiany masy od temperatury (TG), termiczna analiza różnicowa (DTA) i wyniki spektroskopii masowej dla wapna palonego (a) i dla próbki oliwiny (b)

Fig. 3. Relationship between change in mass and temperature (TG), differential thermal analysis (DTA) and mass spectroscopy results for quicklime sample (a) and olivine sample (b)

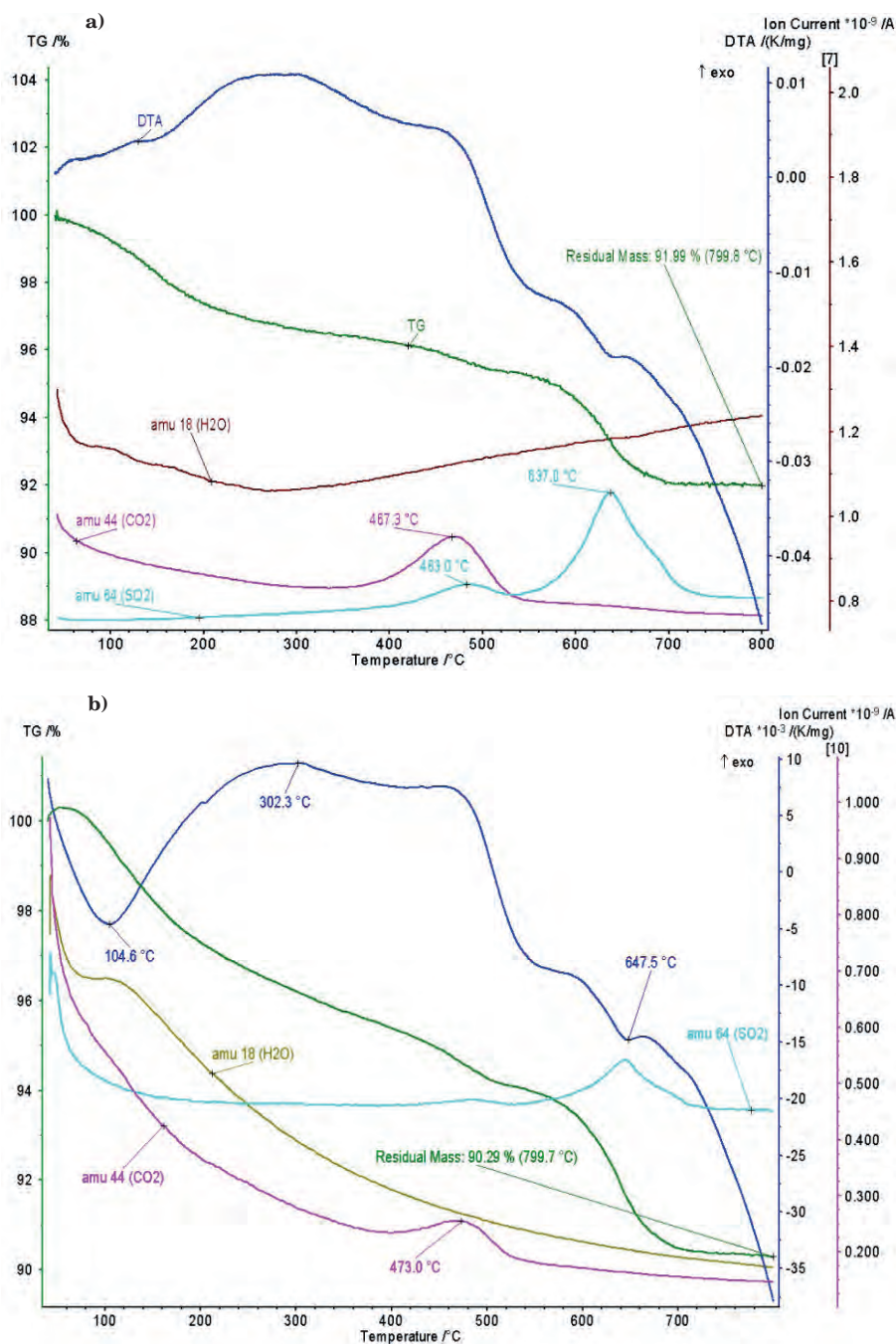
bieg krzywej wydzielania się H_2O w trakcie ogrzewania próbki oliwiny. Straty prażenia wyniosły 0,7% dla analizowanej próbki oliwiny.

4. SYMULACJA PROCESU WYPALANIA SIARKI Z ZUŻYTEGO KATALIZATORA W ANALIZATORZE TERMICZNYM

Analiza termiczna sprzężona z równoczesną analizą składu uwalniających się gazów znajduje także wykorzystanie przy opracowywaniu technologii, obejmujących obróbkę termiczną materiałów, w tym surowców pierwotnych i odpadów przemysłowych. Przy jej wykorzystaniu można określić między innymi temperatury usuwania wody związanej, rozkładu termicznego róż-

nych związków (np. węglanów lub ropopochodnych) i wypalania siarki. Metoda ta pozwala także określić efekty cieplne oraz rodzaj emisji gazowych, występujących w czasie obróbki termicznej nieznanymi materiałami i substancjami.

Tego typu analizy są przydatne np. w opracowywaniu technologii utylizacji odpadów. Przykładem może być analiza wykonana w celu określenia temperatury wypalania siarki z zużytego katalizatora pochodzącego z procesów przemysłu petrochemicznego, przeznaczonego do utylizacji na drodze pirometalurgicznej na stop metali i materiał mineralny. Ze względu między innymi na dużą zawartość siarki materiał ten, zanim trafi do przetopu, musi zostać poddany procesowi jej usunięcia w wyspecjalizowanej instalacji do unieszkodliwiania odpadów.



Rys. 4. Zależność zmiany masy od temperatury (TG), termiczna analiza różnicowa (DTA) i wyniki spektroskopii masowej (cząsteczki o liczbach masowych 18, 44 i 64) dla próbki zużytego katalizatora 1 (a) i dla próbki zużytego katalizatora 2 (b)

Fig. 4. Relationship between change in mass and temperature (TG), differential thermal analysis (DTA) and mass spectroscopy results (molecules with molecular weight of 18, 44 and 64) for sample of spent catalyst 1 (a) and sample of spent catalyst 2 (b)

Na rysunkach 4a i 4b zaprezentowano analizę termiczną zużytego katalizatora o różnym stopniu zaszczepienia. Wykonana analiza w mikroskali metodą TG/DTA + MS, pozwala na określenie wymaganej temperatury obróbki odpadu, względnie i innych parametrów takiej obróbki jak np. optymalnej atmosfery, czy też doboru koniecznych instalacji unieszkodliwiania produktów gazowych. Analizę termiczną wypalania zużytego katalizatora prowadzono w atmosferze powietrza z szybkością 10°C/min aż do osiągnięcia 800°C. W trakcie próby analizowano skład wydzielających się gazów. Analiza termiczna zużytego katalizatora (rys. 4a i 4b) ujawniła spadek masy próbki o ok. 8÷10% ze wzrostem temperatury. Na krzywej TG można wyróżnić dwa etapy spadku masy o różnej wielkości i zachodzących z różną szybkością:

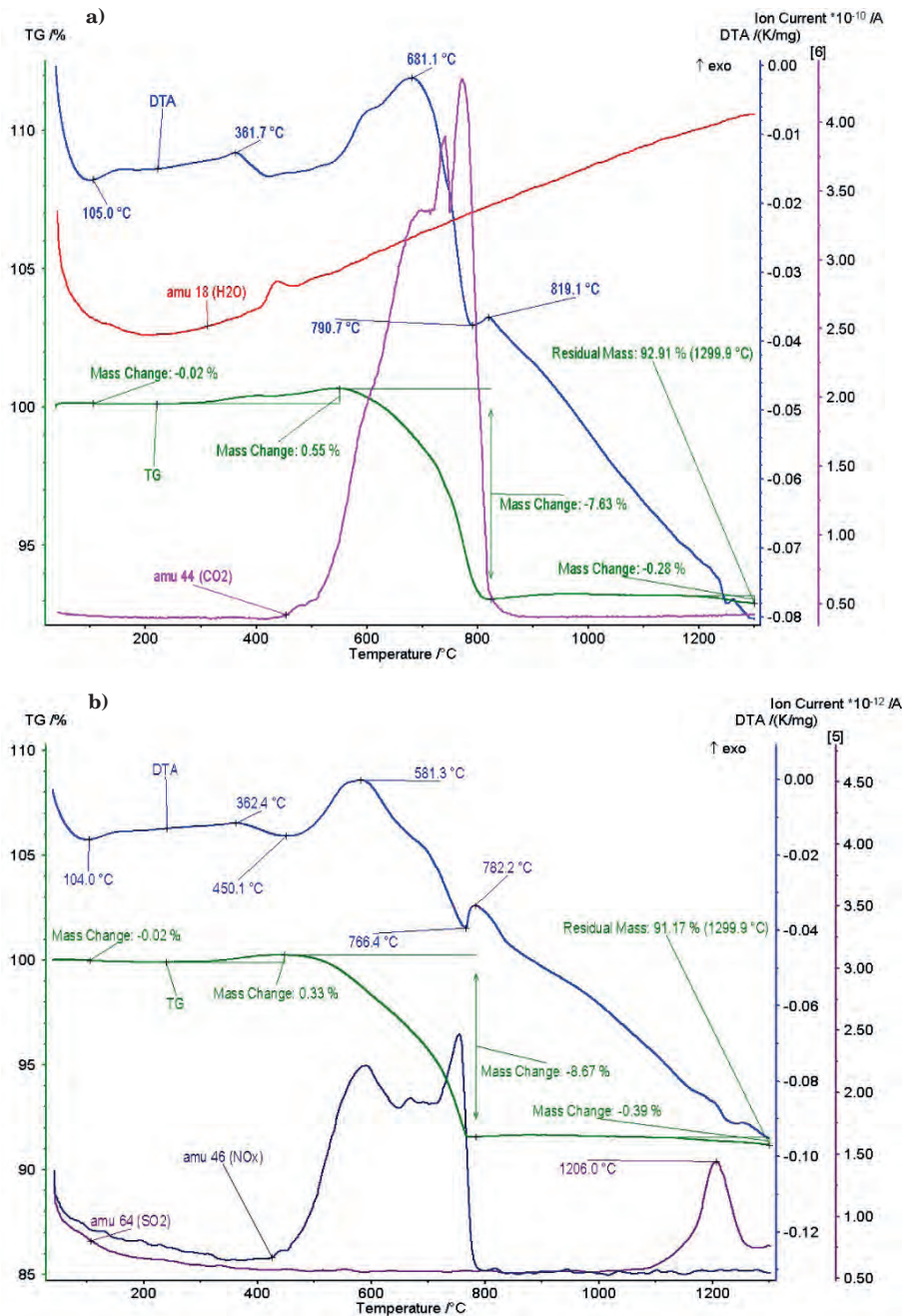
– pierwszy do około 470°C,

– drugi do około 650°C.

Pierwszy ubytek związany jest z wydzielaniem się CO₂, a drugi z wydzielaniem się SO₂.

5. IDENTYFIKACJA ZJAWISK PODCZAS OGRZEWANIA MIESZANKI SPIEKALNICZEJ

Mieszanka zastosowana do badań charakteryzowała się dużym udziałem koncentratów magnetytowych ok. 50%, a 30% udziału stanowiła ruda hematytowa. Jako topniki zastosowano dolomit, kamień wapienny oraz wapno palone. Paliwo w postaci koksiku stanowiło 4,5% udział w mieszance. Analizę termiczną mieszanki spiekalniczej wykonywano metodą TG/DTA w atmosf-



Rys. 5. Zależność zmiany masy od temperatury (TG), termiczna analiza różnicowa (DTA) i wyniki spektroskopii masowej (cząsteczki o liczbach masowych 18 i 44) dla próbki mieszanki spiecalniczej (a) i (cząsteczki o liczbach masowych 46 i 64) dla próbki mieszanki spiecalniczej (b)

Fig. 5. Relationship between change in mass and temperature (TG), differential thermal analysis (DTA) and mass spectroscopy results (molecules with molecular weight of 18 and 44) for sinter mix sample (a) and (molecules with molecular weight of 46 and 64) for sinter mix sample (b)

rze powietrza do 1300°C. Szybkość nagrzewania wynosiła 10°C/min. Wyniki dwóch prób analizy termicznej TG/DTA mieszanki spiecalniczej zaprezentowano na rysunku 6a i b. W trakcie prób analizowano również skład wydzielających się gazów za pomocą spektrometrii masowej.

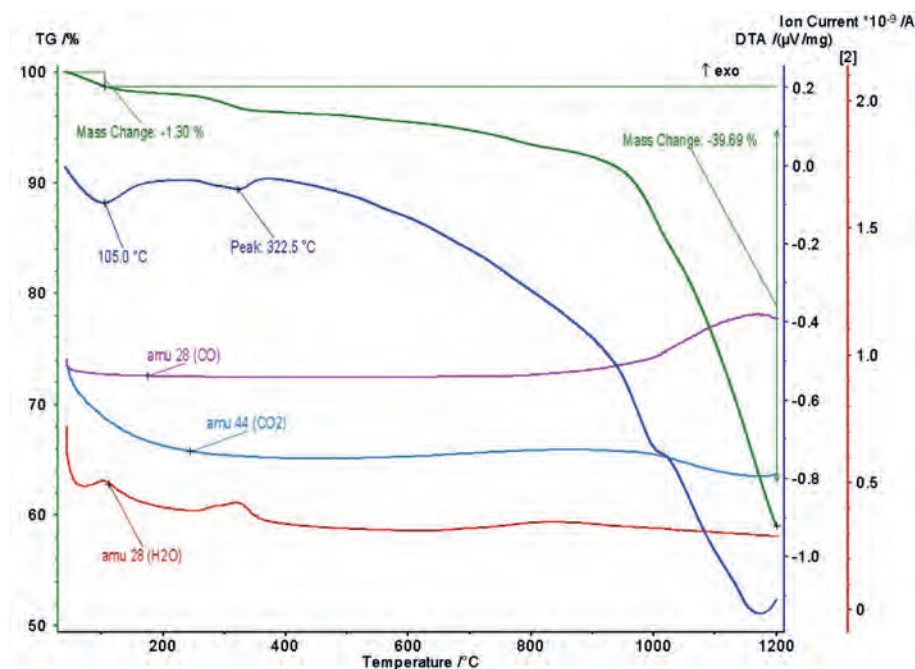
Analiza termiczna mieszanki spiecalniczej (rys. 5a i b) ujawniła spadek masy próbki ze wzrostem temperatury o ok. 8÷9%. Na krzywej TG można wyróżnić następujące etapy zmiany masy o różnej wielkości:

- pierwszy do około 105°C (ubytek masy w następstwie odparowania wilgoci),
- drugi do około 450÷500°C (wzrost masy wynikający z utlenienia koncentratów magnetytowych – rys. 5a, i b), w tym etapie zaobserwowano również wzrost intensywności wydzielania się tlenków azotu – rys. 5b,

- trzeci powyżej 500°C (wynika z rozkładu węglanów w topnikach),

- czwarty powyżej 1000°C związany jest z wydzieleniem się produktów gazowych m.in. SO₂ – rys. 5b.

Zmianom masy towarzyszą także efekty cieplne zarejestrowane na krzywej DTA. Pik endotermiczny obserwuje się w temperaturze ok. 105°C (odparowanie wody), po przekroczeniu ok. 360°C występuje endotermiczny pik z maksimum w temperaturze ok. 500°C. Prawdopodobnie odpowiadają one z utlenianiu składników koncentratów. Następnie zaobserwowano 2 egzotermiczne piki: pierwszy w zakresie temperatur 580÷680°C a drugi 780÷820°C – rys. 5a i b. Ostatni niewielki pik na krzywej DTA, powyżej temperatury 1200°C najprawdopodobniej związany jest z wydzieleniem się siarki (krzywa amu 64 na rys. 5b).



Rys. 6. Analiza termiczna mieszaniny rudy hematytowej (ruda brazylijska) z koksikiem prowadzonej w atmosferze CO_2

Fig. 6. Thermal analysis of hematite ore (Brazilian ore) and quick coke mixture conducted in CO_2 atmosphere

Należy zaznaczyć że wszystkie zjawiska obserwowane podczas ogrzewania próbki mieszanki spiekalniczej, są pochodną zmian obserwowanych w poszczególnych jej komponentach tj. w topnikach, koksiku, koncentracjach magnetytowych i w rudzie hematytowej.

6. SYMULACJA PROCESU REDUKCJI RUDY HEMATYTOWEJ ZA POMOCĄ REDUKTORÓW GAZOWYCH I STAŁYCH PRZY WYKORZYSTANIU ANALIZATORA TERMICZNEGO

Na rysunku 6 przedstawiono przykład analizy termicznej mieszaniny rudy hematytowej z materiałem węglonośnym w postaci koksiku, prowadzonej w atmosferze CO_2 .

Analiza termiczna rudy hematytowej (rys. 6) ujawniła praktycznie stały spadek masy próbki ze wzrostem temperatury. Na krzywej TG można wyróżnić kilka przedziałów spadku masy o różnej wielkości i zachodzących z różną szybkością:

- pierwszy do około 100°C (odparowanie wody niezwiązanej),
- drugi do około 330°C ,
- trzeci do około 800°C , oraz ostatni największy, powyżej 800°C z silnym spadkiem masy po przekroczeniu temperatury około 950°C .

Ostatni spadek masy związany jest z procesem redukcji.

7. PORÓWNANIE WYNIKÓW BADAŃ DSC ORAZ ANALIZY DYLATOMETRYCZNEJ DLA TEJ SAMEJ PRÓBKII NISKOWĘGŁOWEJ STALI BAINITYCZNEJ

Na rysunku 7 pokazano wyniki badań przemian fazowych niskowęglowej stali bainitycznej. Stal poddano

nagrzewaniu do temperatury 900°C z szybkością 10 K/min . Chłodzenie do temperatury otoczenia prowadzono również z szybkością 10 K/min . Badania przeprowadzono dwoma metodami analizy termicznej, tj. metodą dylatometryczną i DSC. Górne wykresy przedstawiają przemianę perlitu i ferrytu w austenit w trakcie nagrzewania, dolne zaś przemianę austenitu kolejno w ferryt, perlit i bainit podczas chłodzenia.

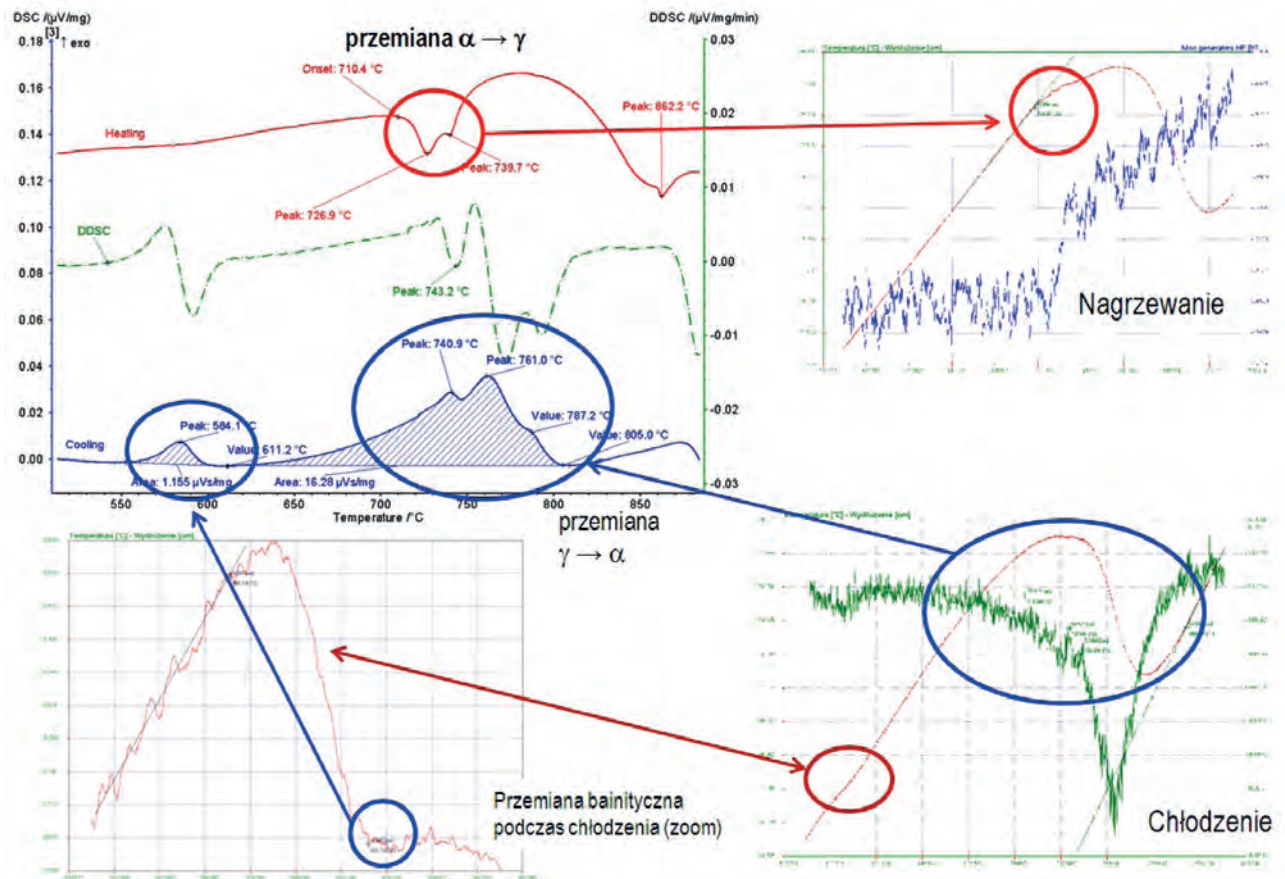
Na dylatogramie nagrzewania (rys. 7 – górny po prawej) oprócz dylatogramu (oznaczonego kolorem czerwonym) naniesiono również krzywą (kolor niebieski) zmiany mocy grzania z widocznym skokowym jej wzrostem przy temperaturze Curie. Na dolnym rysunku, kolorem zielonym przedstawiono zróżniczkowany numerycznie dylatogram, zarejestrowany podczas chłodzenia badanej stali.

Z przedstawionych danych wynika, że metoda DSC jest komplementarna jeśli chodzi o identyfikację przemian zachodzących podczas ogrzewania i chłodzenia stali. W porównaniu do dylatometrycznej, wyróżnia ją to, że pozwala w sposób ilościowy określić energetyczne efekty przemian fazowych (wyznaczyć entalpię, ciepło właściwe).

8. PODSUMOWANIE

W niniejszej publikacji przedstawiono możliwości symulacji procesów surowcowych w mikroskali za pomocą analizatora termicznego. Prezentowane wyniki badań dotyczą surowców i procesów z obszaru tematyki realizowanej przez Zespół Badań Surowcowych w IMŻ. Analiza termiczna posłużyła między innymi do oceny jakości surowców mineralnych i paliw stałych. Za jej pomocą określono zawartości: wody niezwiązanej i związanej, części lotnych oraz popiołu z węgla, a przy sprzężeniu z analizatorem QMS identyfikowano również wydzielające się gazy.

Dzięki badaniom w mikroskali można dobrać temperatury procesów i optymalizować skład atmosfery.



Rys. 7. Wyniki badań przemian fazowych niskowęglowej stali bainitycznej metodą DSC i metodą dylatometryczną
 Fig. 7. Results of low-carbon bainitic steel phase transformation investigations by DSC and by dilatometric method

Znajduje to ważne wykorzystanie w projektowaniu i optymalizacji technologii wielkopieczowych oraz procesów utylizacji i recyklingu odpadów przemysłowych.

Należy zaznaczyć, że przedstawione zastosowania stanowią tylko fragment możliwości badawczych analizy termicznej.

LITERATURA

1. Schultze D., Termiczna analiza różnicowa. PWN, Warszawa 1974.
2. Gutkowska E., Kowalewski M., Żebrok J., Próby zastąpienia dolomitu serpentynitem w procesie spiekania rud żelaza. Prace Instytutu Metalurgii Żelaza, nr 3-4, 1994.