

УДК 669.181.422: 669.046.546: 669.094.522.8

А.М. Амдур, М. Лхамсурен, Д.В. Благин, В.В. Павлов

Уральский государственный горный университет (г. Екатеринбург)

**ПОВЕДЕНИЕ СЕРЫ ПРИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ
ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ УГЛЕМ**

Аннотация. Установлено, что в исследованных тощих и бурых углях сера преимущественно находится в виде органических соединений. Экспериментальное изучение удаления серы с использованием массспектрометра QMC 230 и инфракрасно-абсорбционного анализатора при металлзации железорудных концентратов углем показало, что этот процесс затруднен из-за адсорбции серосодержащих газов и ее поглощения восстановленным железом с образованием соединения FeS, которое не восстанавливается углеродом и водородом. Подтверждено, что значительное удаление серы наблюдается лишь в засыпке из оксида кальция по реакции $\text{CaO} + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{O} + \text{CaS}$.

Ключевые слова: сера, металлзация, уголь, железорудный концентрат.

**THE BEHAVIOUR OF SULFUR DURING METALLIZATION
OF IRON-ORE CONCENTRATES BY COAL**

Abstract. Sulfur exist mainly in the form of organic compounds was found in the investigated lean and brown coals. Experimental study of sulfur elimination using a mass spectrometer QMC 230 and infrared absorption analyzer at the metallization of the iron-ore concentrates with coal shows that this process is difficult because of adsorption of sulfur-containing gases and reaction with reduced iron and S (gas) with FeS formation. The FeS does not reduces with carbon and hydrogen. It was confirmed that significant removal of sulfur is observed only when calcium oxide filling was used. The reaction is $\text{CaO} + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{O} + \text{CaS}$.

Keywords: sulfur, metallization, coal, iron-ore concentrates.

В мировой металлургии возрастает производство металлзованного сырья (шихты для сталеплавильного передела), одним из преимуществ которого является чистота по содержанию цветных металлов и вредных примесей. При восстановлении железорудных концентратов углем важно проследить за изменением концентрации вредного компонента серы. Ее содержание в металлзованном продукте должно быть минимальным. Основным источником серы является уголь.

Исследованы закономерности поведения серы при металлзации магнетитового железорудного концентрата Тамиринского месторождения (Монголия) с содержанием 63,4 % Fe_{общ}; 0,006 % S, полученного методом мокрой магнитной сепарации бурым углем Шарынгольского месторождения. Уголь содержит 77,0 % углерода, большое количество летучих компонентов ($V^{daf} = 36,88\%$ – содержание летучих в пересчете на сухое беззольное состояние), относительно мало золы (7–8 %), содержание серы находится в диапазоне 0,5–1,0 %.

Образцы для опытов готовили в виде цилиндров размером 21×6 мм путем прессования чистого угля или смеси концентрата крупностью менее 0,01 мм, угля крупностью менее 0,02 мм и бентонита в качестве связующего крупностью менее 0,02 мм. Количество углерода в смеси было достаточным для полного восстановления железа [1]. Плотность образцов составляла около 2300 кг/м³. Для удаления влаги брикеты прокачивали при температуре 120 °С в течение 2-х часов. Нагрев образцов осуществляли в печи сопротивления

ПВК – 1,4-8, оборудованной регулятором температуры. Для предотвращения окисления брикеты находились в корундовом тигле в засыпке из того же угля крупностью 1,5–3,0 мм с общим содержанием серы 0,612 %. При варивания угольной засыпки к образцам после нагрева не наблюдали. Угольная засыпка применяется в ряде промышленных технологий.

В углях сера присутствует в трех видах: сернистых соединений с металлами, главным образом железом – пиритной серы; сульфатной серы и так называемой органической серы, значительная часть которой находится в циклической форме в виде тиофеновых колец и других функциональных групп, алкил (арил) сульфидов $R-S-R$, $Ar-S-R$ и тиолов RSH , $ArSH$, где R (Ar) – органический (ароматический) фрагмент. Распределение серы для использованных углей, полученное химическим анализом по стандартным методикам, представлено в табл. 1, где показано, что в них явно преобладает органическая сера.

Для определения состава газа в процессе восстановления и термической деструкции угля проводили опыты в дифференциальном сканирующем калориметре STA 449C Jupiter, оборудованном масс-спектрометром QMC 230, в токе очищенного аргона. Присутствие того или иного вещества в газе определяется по изменению ионного тока. Опыты показали, что при нагреве железорудного концентрата в газе присутствует только вода. При нагреве чистого бурого угля в газовой фазе идентифицируется несколько газов. Присутствуют метан CH_4 и аммиак NH_3 , максимальное содержание которых

Таблица 1

Содержание серы в углях в различных формах

Уголь (месторождение)	S_r^a , % (по массе)	Содержание серы, % (по массе)		
		сульфатной	пиритной	органической
Бурый (Шарынгольское)	1,010	0,047 (4,66)	0,018 (1,78)	0,945 (93,56)
Тощий (Сайхан-Овоинское)	0,979	0,033 (3,37)	0,014 (1,43)	0,932 (95,20)

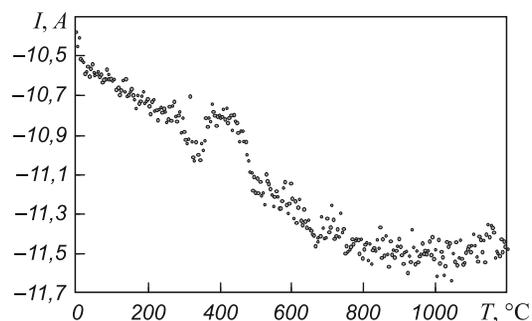
Примечание. В скобках указана доля от общего содержания, %.

относится к температуре 525 °С. Максимум содержания диоксида углерода приходится на температуру 400 °С, его монооксид имеет два максимума: 450 и 700 °С. При температуре 725 °С максимальное значение имеет и содержание водорода. Вода присутствует в газовой фазе вплоть до 1000 °С и имеет экстремумы при 100 и 400 °С. Вероятно, при высоких температурах речь идет об образовании пирогенной воды – продукта синтеза водородных радикалов и гидроксогрупп при термическом разложении макромолекул угля в процессе нагрева. Сера идентифицируется при температурах 400 и 1160 °С (рисунок).

При восстановлении железорудного концентрата этим углем остается один пик, связанный с серой, при 400 °С. Температура 400 °С, как показали предварительно проведенные исследования, соответствует максимальной скорости термической деструкции угля, которая завершается при скорости нагрева 10 °С/мин при температуре 560 °С. Восстановление железа начинается при температуре 680 °С [1]. Помимо серы при восстановлении в газовой фазе присутствует вода, максимальное содержание которой относится к температурам 100 и 450 °С, и метан (максимум при 430 °С – начало термической деструкции угля и при 990 °С – область максимальной скорости восстановления). Продуктом восстановления является монооксид углерода (максимумы при 520 и 1000 °С). Масс-спектрометром зафиксировано присутствие углерода, содержание которого имеет экстремумы. Вероятно, углерод является продуктом вторичных реакций.

В ходе экспериментов определяли общее содержание серы в образцах до и после опыта на инфракрасно-абсорбционном анализаторе фирмы Лесо (табл. 2). Принцип действия прибора основан на количественном анализе продуктов сжигания пробы в потоке кислорода методом инфракрасного поглощения.

Установлено, что в интервале температур, соответствующем термической деструкции и пиролизу бурого угля, происходит увеличение содержания серы за счет поступления ее из засыпки. У тощего каменного угля в этом же температурном диапазоне наблюдается замет-



Присутствие серы в газовой фазе при восстановлении магнетитового концентрата бурым углем, скорость нагрева 10 °С/мин

ное снижение общего содержания серы. Это свидетельствует о разных органических соединениях, содержащих серу, в углях с различной степенью метаморфизма. При восстановлении железорудного концентрата бурым углем в области его термической деструкции (550 °С) также имеет место увеличение содержания серы. Десульфурация при восстановлении бурым углем, когда брикеты находятся в угольной засыпке, происходит при температуре 1100 °С. Понижение содержания серы в восстановленном продукте незначительно, поскольку одновременно идет поглощение серы, выделяемой угольной засыпкой. В инертной засыпке из корунда снижение количества серы в 2 раза выше.

Таблица 2

Изменение содержания серы

Состав шихты	Содержание (исходное/после обжига) серы по химическому анализу, % (по массе)	Изменение содержания серы, %	T , °С
<i>Нагрев с печью 39 мин</i>			
Бурый уголь	0,490 / 0,529	+7,96	550
<i>В нагретой печи 30 мин</i>			
Бурый уголь	0,490 / 0,566	+15,51	550
<i>В нагретой печи 60 мин</i>			
Бурый уголь	0,490 / 0,502	+2,45	1000
Тощий уголь	0,960 / 0,818	-14,79	1000
Бурый уголь + концентрат в угольной засыпке	0,088 / 0,097	+10,23	550
Бурый уголь + концентрат в угольной засыпке	0,088 / 0,082	-6,82	1100
Бурый уголь + концентрат в засыпке СаО	0,088 / 0,049	-44,32	1100
Бурый уголь + концентрат в засыпке Al ₂ O ₃	0,088 / 0,076	-13,64	1100

Значительное удаление серы наблюдается лишь в засыпке из оксида кальция по реакции $\text{CaO} + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{O} + \text{CaS}$. Это соответствует известным опытным фактам [2]. Удаление серы можно, очевидно, улучшить также за счет понижения внешнего давления газов, применяя эксгаустер. В равновесии распределение примеси серы между углем и газами сохраняется примерно постоянным. В этом случае понижение внешнего давления приведет к кратному снижению остаточной концентрации рассматриваемой примеси в угле. При этом понижение внешнего давления важно на конечной стадии, когда система приближается к равновесию. На более ранних стадиях процесса давление выделяющихся из угля газов может превышать 1 атм., тогда эти газы будут удаляться механическим давлением в режиме «химического кипения».

Угольная засыпка плохо проводит тепло, в ряде случаев она применяется как теплоизоляция. В проведенных опытах тигель с засыпкой прогревали снаружи, а его центральная часть имела более низкую температуру. Сернистые газы интенсивнее выделяются из угля в более горячих внешних зонах угольной засыпки и могут адсорбироваться (конденсироваться) в менее горячих зонах. Такой процесс можно уподобить конденсации влаги и намерзанию льда на более холодных поверхностях морозильных камер. Очевидно, этим объясняется возрастание содержания серы в образцах, находящихся в центре тигля. Кроме того, губчатое железо – продукт восстановления концентрата – из-за низкой теплопроводности ($\lambda \approx 1,4 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$) само является термически массивным телом. Это создает условия появления градиента концентрации серы по сечению губчатого железа [2].

Провели термодинамический анализ возможных реакций с участием серы (табл. 3). Константы равновесия k , изменение энергии Гиббса ΔG , энтальпии ΔH рассчитывали двумя методами: в пакете HSC Chemistry® 6.0 и по уравнениям

$$\Delta G = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} + \Delta C_p \left[T - 298 - T \lg \left(\frac{T}{298} \right) \right];$$

$$\ln k = \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\ln \left(\frac{T}{298} \right) - 1 + \frac{298}{T} \right), \quad (1)$$

где ΔS – изменение энтропии; ΔC_p – изменение теплоемкости.

Значение констант, входящих в выражение (1), брали в соответствии с работой [3] и из базы данных HSC Chemistry® 6.0. Считали, что сера находится в виде отдельной фазы, поскольку ее распределение между соединениями достоверно неизвестно.

Термодинамический анализ показал следующее (табл. 3). Пирит при температуре 1000 °С разлагается только в том случае, если в газовой фазе образуются димеры серы. Сульфид железа FeS не восстанавливается водородом и углеродом, а также не разлагается. Такой сульфид может появиться при восстановлении пирита металлическим железом (продуктом металлизации) и за счет поглощения серы металлическим железом. Пирит восстанавливается только водородом с образованием соединения H_2S . Сероводород появляется и в результате реакции в газовой фазе между димерами серы и водородом. Сублимация серы возможна с образованием димеров. Сера может поглощаться из газовой фазы высокоактивным восстановленным

Таблица 3

Термодинамические константы реакций при $T = 1273 \text{ К}$

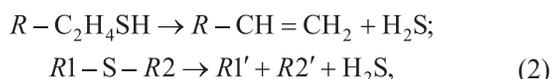
Реакция	Значение констант для реакций				
	K_n^*	K_p^{**}	ΔG^{**} , кДж	ΔH^* , кДж	ΔH^{**} , кДж
$\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{S}_{(г)}$	0,78	2,28	-8,77	117,94	137,70
$\text{FeS}_2 + \text{C} = \text{Fe} + \text{CS}_{2(г)}$	$5,55 \cdot 10^{-2}$	$7,36 \cdot 10^{-2}$	27,63	288,10	293,37
$\text{FeS}_2 = \text{FeS} + \text{S}_{(г)}$	$2,91 \cdot 10^{-3}$	$5,096 \cdot 10^{-5}$	104,69	358,44	305,85
$2\text{FeS}_2 = 2\text{FeS} + \text{S}_{2(г)}$	$9,88 \cdot 10$	$7,871 \cdot 10^2$	-70,63	-283,20	-294,25
$\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$	$1,28 \cdot 10^9$	$3,6 \cdot 10^9$	-222,11	-374,13	-379,32
$\text{FeS}_2 + \text{Fe} = 2\text{FeS}$	$1,4 \cdot 10^4$	$6,517 \cdot 10^4$	-117,62	-15,69	-12,23
$\text{S} = \text{S}_{(г)}$	$9,65 \cdot 10^{-3}$	$1,528 \cdot 10^{-5}$	117,45	264,98	277,17
$2\text{S} = \text{S}_{2(г)}$	$7,42 \cdot 10^2$	70,72	-45,11	-96,25	-128,45
$\text{FeS} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{S}_{(г)}$	$7,29 \cdot 10^{-3}$	$5,925 \cdot 10^{-3}$	54,32	66,82	74,94
$2\text{FeS} + \text{C} = 2\text{Fe} + \text{CS}_2$	$3,79 \cdot 10^{-6}$	$1,13 \cdot 10^{-6}$	145,04	303,75	305,60
$\text{S}_2 + 2\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{S}$	$1,89 \cdot 10^2$	2,677	-55,67	-180,95	-84,70
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{O} + \text{CaS}$	$3,3 \cdot 10^2$	0,23	-61,43	-60,41	-68,66

Примечание. * и ** – расчет в пакете HSC Chemistry® 6.0 и по энтропийному уравнению (1).

губчатым железом, удельная поверхность которого достигает $2,5 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и более. Согласно экспериментальным данным работы [2], содержание серы в металлизированном продукте растет с увеличением ее количества в угле и зависит от размеров рудоугольных окатышей.

Сера из угля, вероятно, удаляется при металлизации по следующим реакциям [4]:

– разложения алкил (арил) сульфидов $R - S - R$, $Ar - S - R$ и тиолов RSH , $ArSH$



где $R1'$, $R2'$ – неопределенные органические соединения;
– высокотемпературного разложения тиофеноподобных фрагментов



Термодинамический анализ этих реакций затруднен из-за отсутствия данных, входящих в уравнения (1).

Выводы. Экспериментальное изучение удаления серы при металлизации железорудных концентратов углем показало, что этот процесс затруднен из-за ее поглощения восстановленным железом и адсорбции серосодержащих газов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Амдур А.М., Потапов А.М., Разницина А.Л., Лхамсурен М. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 8. С. 17–19.
2. Кожевников И.Ю. Бескоксая металлургия железа. – М.: Металлургия, 1970. – 336 с.
3. Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. Справочник химика. Т. 1. – Л.-М.: Химия, 1966. – 650 с.
4. Гагарин С.Г. // Кокс и химия. 2003. № 7. С. 31–38.

© 2013 г. А.М. Амдур, М. Лхамсурен,
Д.В. Благин, В.В. Павлов
Поступила 11 октября 2012 г.

УДК 621.74(07): 539.186:537

*Э.Х. Ри, Ри Хосен, М.А. Ермаков, Г.А. Князев,
Бао Ляо Джэоу, В.Э. Ри*

Тихоокеанский государственный университет (г. Хабаровск)

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОКРЕМНИСТОГО СЕРОГО ЧУГУНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НАНОСЕКУНДНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА РАСПЛАВ

Аннотация. Исследовано влияние продолжительности облучения расплава наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) на процессы кристаллизации и структурообразования и свойства (твердость, плотность, микротвердость структурных составляющих, коррозионная стойкость, износостойкость) низкокремнистого серого чугуна. Установлено, что увеличение продолжительности облучения расплава НЭМИ способствует повышению температуры начала кристаллизации аустенита, снижению температур эвтектического и эвтектоидного превращений. Физико-механические свойства чугуна изменяются от продолжительности облучения расплава по экстремальной зависимости с максимумами или минимумами при продолжительности облучения 10–15 мин. Например, теплопроводность возрастает в 2,0 и более раз.

Ключевые слова: наносекундные электромагнитные импульсы, температура кристаллизации, плотность, твердость, микротвердость, теплопроводность, коррозионная стойкость, износостойкость.

CRYSTALLIZATION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF GREY LOW-SILICON CAST IRON UNDER THE INFLUENCE OF NANOSECOND ELECTROMAGNETIC PULSES ON THE MELT

Abstract. The influence of the exposure duration of nanosecond electromagnetic pulses (NEMI) on crystallization, structure and properties (hardness, density, microhardness of structural parts, corrosion resistance, wear-resistance) of low-silicon cast iron is examined. It is found that the increase in duration of NEMI exposure on the melt results in the increase of starting temperature for eutectic and eutectoid transformation. Physical and mechanical properties of cast iron vary considerably depending on the melt exposition duration (MED) according to extreme dependence with maxima and minima properties under of 10–15 min. For example, the thermal conductivity of the melt increases two or more times.

Keywords: nanosecond electromagnetic pulses, crystallization temperature, density, hardness, micro-hardness, thermal conductivity, corrosion resistance, wear resistance.

Применение электромагнитных воздействий на расплавы с целью повышения их свойств – одно из приоритетных направлений современной металлургии и ли-

тейного производства. В настоящей работе в качестве исходного сплава использовали низкокремнистый чугун, содержащий 3,7 % С, 1,0 % Si, 0,5 % Mn, 0,1 % Р