

Зависимость содержания серы в обожженных окатышах от температуры обжига:

1 и 3 – обжиг на воздухе и в гелии в течение 360 с; 2 – обжиг на воздухе в течение 180 с и в гелии – 180 с

ет на десульфурацию. Дальнейшее увеличение до 6 % окисленности газовой фазы ведет к возрастанию содержания серы в два раза.

**Выводы.** Приведены результаты изучения механизма и кинетики десульфурации сульфата кальция в офлюсованных окатышах ССГОКа. Предложены способы интенсификации низкотемпературной десульфурации за счет снижения содержания кислорода в газовой фазе зоны обжига конвейерной машины, а в окислительных условиях – снижения исходной пористости окатышей.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Берман Ю.А. Основные закономерности производства окатышей. – Челябинск: Metallurgia, 1991. – 184 с.
2. Абзалов В.М., Судай А.В., Юрьев Б.П. // Сталь. 2008. № 12. С. 20 – 24.
3. Окунев А.Н., Галимов М.Д. Окисление железа и серы в окисно-сульфидных системах. – М.: Наука, 1983. – 126 с.
4. Уэндлант У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
5. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пиromеталлургических процессов. Ч. 1. – Свердловск: Metallurgizdat, 1962. – 672 с.

© 2012 г. С.Г. Меламуд, Б.П. Юрьев, Н.А. Спирич  
Поступила 13 декабря 2011 г.

УДК 669.141.247.2:669.181.422

**А.М. Амдур, А.М. Потапов, А.Л. Разницина, М. Лхамсурен**

Уральский государственный горный университет (г. Екатеринбург)

**КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО КОНЦЕНТРАТА УГЛЕМ\***

Технология металлизации с использованием угля в качестве восстановителя в России в настоящее время не реализована в промышленных условиях. Такая же проблема существует и при переработке пыли и шламов.

Таким образом, разработка физико-химических основ процесса металлизации углем является актуальной проблемой, научная сторона которой также имеет значение для технологии вдувания пылеугольного топлива в металлургические агрегаты.

Уголь содержит значительное количество летучих компонентов: от 4 – 6 % в антрацитах, 14 – 16 % в тощих углях и до 35 – 40 % в бурых. Роль продуктов термической деструкции угля в процессах восстановления железных руд и науглероживания металла не изучена.

Исследована металлизация магнетитового концентрата, содержащего 63,4 % железа, бурым (содержание углерода 77,0 % и содержание летучих компо-

нентов в пересчете на сухое беззольное состояние ( $V^{daf}$ ) – 36,88 %) и тощим (содержание углерода 85,0 % и  $V^{daf} = 7,45$  %) каменным углем. Для предварительного удаления летучих компонентов и влаги измельченный уголь подвергали термической обработке в токе диоксида углерода или аргона при температуре 1000 °C в течение часа.

Результаты опытов, представленных ниже, показали, что восстановительная способность бурого угля значительно выше, чем тощего. Это, вероятно, связано с тем, что с ростом степени метаморфизма угля увеличиваются размеры углеродных сеток, и уменьшается количество активных концевых атомов углерода.

Наименование угля	Степень металлизации, %, при времени восстановления, мин				
	30	40	50	60	90
Бурый уголь	94,3	93,2	96,3	94,6	98,6
Тощий уголь	29,6	43,6	47,6	52,5	61,7

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Carl Zeiss AG.

Согласно экспериментальным данным, приведенным ниже, присутствие летучих в угле повышает степень металлизации  $\phi_M$  железорудного концентрата.

$C/C_{ст} = 1, \tau = 60$ мин				
$T, ^\circ C$	800	1000	1100	1150
$\phi_M, \%$	44,3/35,5	94,6/93,0	96,2/92,2	92,7/87,2
$C/C_{ст} = 1, T = 1000$ °C				
$\tau, \text{мин}$	30	50	60	90
$\phi_M, \%$	94,3/82,1	96,3/91,3	94,6/93,0	98,6/95,7

Пр и м е ч а н и е. В числителе и знаменателе данные для угля с летучими и удаленными летучими.

Изучение фазового состава металлизированных материалов на оптическом микроскопе Аxiophot 2 показало, что в образцах с величиной  $\phi_M = 91,1 - 94,6 \%$ , восстановленных при температурах 1000 – 1150 °C, присутствует металлическое железо и вюстит (рис. 1). Выявлено наличие стекла и силикатов. При температурах 1100 – 1150 °C частицы металлического железа несколько оплавлены, что свидетельствует о растворении углерода в железе. Зерна вюстита окаймлены пленками металлического железа. Фазовый состав и макроструктура рассматриваемого продукта близки к составу и структуре металлизированных окатышей из лебединских магнетитовых суперконцентратов, восстановленных конвертированным природным газом [1, 2].

Для изучения кинетики восстановления, термической деструкции угля и ее роли в восстановлении использовали термоанализатор STA 449C Jupiter, оборудованный масс-спектрометром QMS 230. Термоанализатор позволяет определять небольшие изменения массы и тепловые эффекты с высокой точностью (погрешность взвешивания и измерения

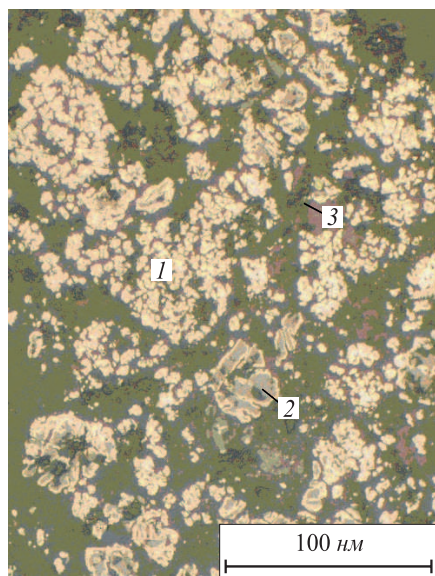


Рис. 1. Фазовый состав металлизированного продукта: 1 – железо металлическое; 2 – вюстит; 3 – силикаты

тепловых эффектов составляет  $10^{-8}$  г и 1 мВ). Масса образцов в виде смеси порошков угля (фракция – 0,071 мм) и концентрата (фракция – 0,045 мм) составляла 17,4 – 51,3 мг.

Исследование TG, DTG, DSC и состава газа при нагреве железорудного концентрата показало, что на них есть эффекты, связанные только с удалением воды. Следовательно, пики DTG и DSC, присутствующие в опытах для смеси концентрата с углем, относятся к восстановлению и термической деструкции угля.

Результаты опытов по исследованию кинетики восстановления магнетитового концентрата бурым углем показаны на рис. 2, из которого видно, что на кривых DTG имеется несколько пиков, которые согласуются с пиками на кривых DSC. Первые два пика сопровождаются эндотермическими эффектами и связаны с удалением свободной воды при температуре  $T = 120$  °C из угля и концентрата, а также гигроскопической влаги, которая продолжает удаляться при более высоких (320 °C) температурах. Пик при 440 °C, начинающийся при 360 °C и заканчивающийся при 560 °C, полностью соответствует предварительно изученному процессу термической деструкции использованного

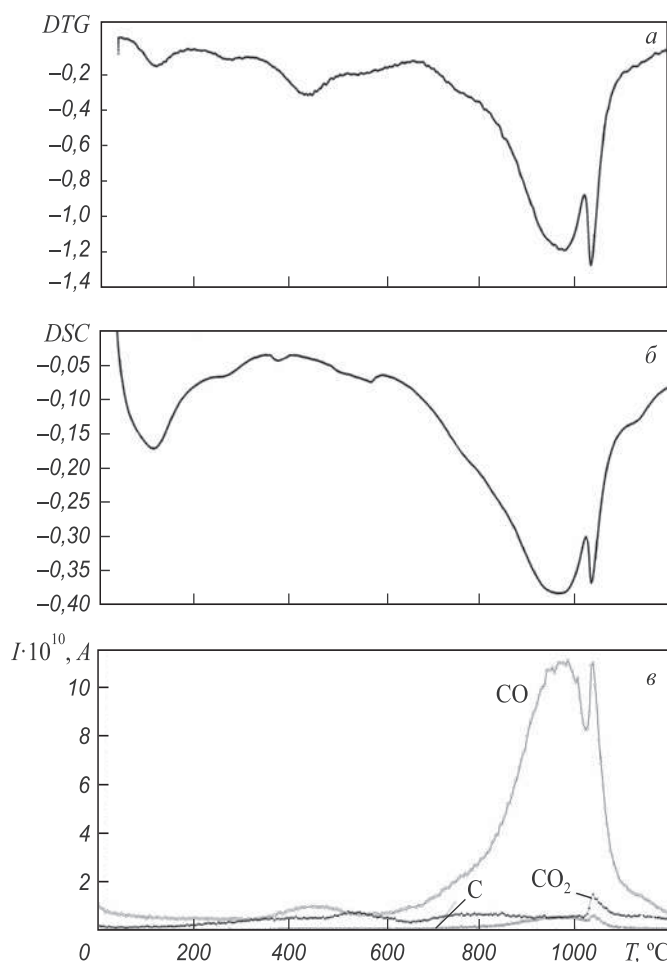


Рис. 2. Кинетика восстановления магнетитового концентрата бурым углем, скорость нагрева составила  $0,17$  °C/с (ионный ток  $I$  по данным масс-спектрометра)

угля. Поэтому восстановление оксидов железа, начинающееся при температуре 680 °С, происходит тогда, когда термическая деструкция угля, сопровождающаяся выделением газообразных продуктов, при выбранных скоростях нагрева близка к завершению. Исходя из этого можно предположить, что летучие компоненты угля не участвуют в процессе восстановления непосредственно. Их удаление приводит к росту пористости, удельной поверхности и соответствующему увеличению восстановимости железорудного концентрата и химической активации поверхности зерен концентрата [3].

Для обоснования этого предположения определили удельную поверхность  $S_{уд}$  исходного угля, а также после удаления летучих компонентов из образцов на приборе СОРБИ N 4.1. Нахождение величины  $S_{уд}$  основано на измерении количества газа-адсорбата ( $N_2$ ), сорбируемого на поверхности исследуемого образца при температуре жидкого азота. Непосредственно перед измерениями проводили дегазацию образцов на станции подготовки «SorbiPrep». Измерения показали, что удельная поверхность угля резко возрастает с  $2,04 \pm 0,20$  до  $161,30 \pm 4,26$  м<sup>2</sup>/г после удаления летучих компонентов, то есть более чем в 80 раз. В результате максимальная скорость восстановления железа из концентрата углем, содержащим летучие компоненты, определенная на термоанализаторе, оказывается в два раза выше, чем отожженным углем. Это согласуется с приведенными выше результатами опытов.

Поскольку термическая деструкция угля заканчивается до восстановления железа, продукты ( $CO$ ,  $CH_4$ ) этого процесса практически не участвуют в науглероживании восстановленных железорудных материалов, и содержание углерода в металлизированных продуктах не зависит от того, есть ли в угле летучие компоненты или нет.

Восстановление характеризуется раздвоенными пиками на кривых скорости и кривых DSC (экстремумы при температурах 980 и 1040 °С), а также раздвоенными пиками на содержании углерода и его монооксида в газовой фазе, что свидетельствует о сложном характере процесса.

Картина восстановления углем после удаления из него летучих компонентов меняется. Температура начала восстановления железа возрастает до 855 °С. Максимальная скорость восстановления оксидов железа уменьшается, как уже отмечено, примерно в два раза и также сдвигается в область более высоких температур. Раздвоенность пиков DSC и DTG в области максимальной скорости сохраняется, но появляется дополнительный пик при температуре 730 °С.

Анализ газовой фазы показал следующее. Ее состав при восстановлении неотожженным углем отличается присутствием воды (максимальное содержание наблюдается при температурах 100 и 450 °С),

и наличием метана (максимум при температуре 430 °С – начало термической деструкции угля и при 990 °С – область максимальной скорости восстановления). Продуктом восстановления в этом случае является монооксид углерода (максимумы при температурах 520 и 1000 °С), при восстановлении отожженным углем – диоксид углерода (максимумы при температурах 1000 и 1097 °С). Масс-спектрометром в обоих случаях зафиксировано присутствие углерода, содержание которого имеет экстремумы. Вероятно, углерод является продуктом вторичных реакций в газовой фазе (рис. 2).

Количественное описание зависимости степени превращения от времени и температуры в неизотермических условиях проводили, основываясь на допущении, что неизотермическую реакцию в бесконечно малом промежутке времени можно рассматривать как изотермическую. Обобщенное кинетическое уравнение гетерогенной реакции при постоянной температуре можно представить в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha),$$

где  $da/dt$  – скорость убыли массы;  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – эффективная энергия активации;  $f(\alpha)$  – функция степени превращения, вид которой определяется механизмом процесса.

После приближенного интегрирования при постоянной скорости нагрева  $dT/dt = a$  и логарифмирования получим

$$\lg\left(\frac{\int_0^{\alpha} f(\alpha) d\alpha}{T^2}\right) \approx \lg\left(\frac{AR}{aE}\right) - \frac{E}{2,3RT}.$$

Вид функции  $f(\alpha)$  искали, строя зависимость в координатах  $\lg f(\alpha) - T^{-1}$ . Если экспериментальные результаты описываются соответствующей функцией степени превращения, то в указанных координатах связь должна быть линейной. Анализировали применимость диффузионных моделей, а также уравнений, полученных для случаев, когда лимитирующим звеном является зародышеобразование или реакция на границе раздела фаз. На основе регрессионного анализа с учетом погрешностей воспроизводимости, критерия Стьюдента и отсутствия промахов установлено, что все экспериментальные данные описываются уравнением диффузионной кинетики (см. таблицу):

$$f(\alpha) = [(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2.$$

Значения эффективной энергии активации близки к полученным ранее результатам для восстановления оксидов железа [1 – 3].

Регрессионный анализ кинетического уравнения

Условия опыта	R	A, с <sup>-1</sup>	a, °C/с	E, кДж/моль	Кинетическое уравнение
Восстановление магнетитового концентрата: – бурым углем	0,931	2,9·10 <sup>-7</sup>	0,17	67,9	$\lg[(1+\alpha)^{1/3} - 1]^2/T^2 =$ $= \lg(3,5 \cdot 10^{-11}/a) - 3553,7/T$
– бурым углем без летучих компонентов	0,971	1,5·10 <sup>-6</sup>	0,17	103,6	$\lg[(1+\alpha)^{1/3} - 1]^2/T^2 =$ $= \lg(1,5 \cdot 10^{-10}/a) - 5425,5/T$
– бурым углем без летучих компонентов	0,971	3,6·10 <sup>-6</sup>	0,03	108,8	$\lg[(1+\alpha)^{1/3} - 1]^2/T^2 =$ $= \lg(2,7 \cdot 10^{-10}/a) - 5696,2/T$
Восстановление Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ч.Д.А) спектрально чистым графитом	0,864	1,7·10 <sup>-8</sup>	0,17	117,1	$\lg[(1+\alpha)^{1/3} - 1]^2/T^2 =$ $= \lg(1,2 \cdot 10^{-12}/a) - 6127,3/T$

Примечание. R – коэффициент корреляции.

**Выводы.** Экспериментально изучена кинетика восстановления магнетитового железорудного концентрата углем.

- Бескоксовая переработка титаномагнетитовых руд / В.А. Ровнушкин, Б.А. Боковиков, С.Г. Братчиков, А.М. Амдур. – М: Металлургия, 1988. – 245 с.
- Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1. – Свердловск: ГНТИ, 1962. – 671 с.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа. – М.: Академкнига, 2007. – 464 с.

© 2012 г. А.М. Амдур, А.М. Потапов, А.Л. Разницина, М. Лхамсурен  
Поступила 15 декабря 2011 г.

УДК 621.746

*В.П. Антонов, Н.И. Таран, В.Я. Климов, Н.И. Швидков*

Сибирский государственный индустриальный университет

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СПИРАЛЬНОЙ ПРОБЫ НА ЖИДКОТЕКУЧЕСТЬ

Как следует из обзора литературных данных [1 – 4], для определения жидкотекучести металлов и сплавов лучшей считается спиральная проба (см. рисунок). Для того, чтобы ее использовать как инструмент для определения таких теплофизических величин, как коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  и количества твердой фазы  $\varepsilon_0$  при остановке потока, необходимо для каждой конкретной пробы уточнять коэффициент расхода пробы  $\mu$  и суммарный коэффициент сопротивления пробы  $\sum \xi$ .

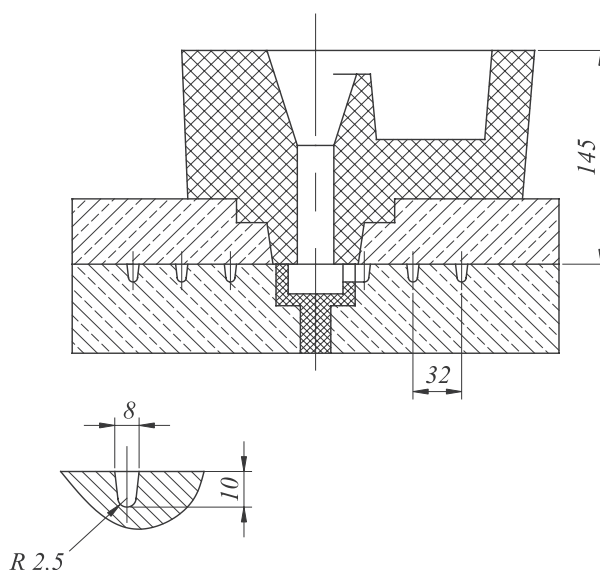
Скорость  $V_x$  потока металла по каналу пробы на расстоянии  $x$  от места подвода определяется в результате решения уравнения Бернулли [4]:

$$V_x = \sqrt{\frac{2gH}{1 + \lambda x / D + \sum \xi}} = \sqrt{\frac{2gH}{1 / \mu^2 + \lambda x / D}}, \quad (1)$$

где  $H, \lambda, D, \sum \xi, \mu$  – гидростатический напор, коэффициент потерь напора на трение, гидравлический диаметр канала пробы, сумма сопротивлений в литниковой системе, коэффициент расхода литниковой системы, определяемый уравнением [5]

$$\mu = 1 / \sqrt{1 + \sum \xi}. \quad (2)$$

Для определения коэффициента расхода литниковой системы любой сложности в работе [5] для линейного подсчета величины  $\sum \xi$  предлагается эмпирическое уравнение



Спиральная проба на жидкотекучесть