

Рассчитаны по уравнению Гиббса-Дюгема зависимость $a_{\text{SiO}_2} = (x_{\text{SiO}_2}, T)$. Оценена возможность испарения и диссоциации оксидов K_2O и SiO_2 из жидкого расплава. Указано, что эти процессы несут существенны во всех рассмотренных интервалах температур и концентраций. Показана возможность образования карбида SiC в кислых расплавах системы $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ в присутствии твердого углерода при температуре выше 1796 К.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Neudorf D.A., Elliot J.F. // Met. Trans. 1980. V. 11B. P. 607.
2. Goto K.S., Yamaguchi S., Nagata K. Chemical Activity of Component Oxides in Na_2O – Based Slags // Proc. of 2n Int. Symp. on Metallurgical Slags and Fluxes. The Metall. Soc. AIME. Lake Tahoe. N.Y., 1984. P. 467–481.
3. Zaitsev A.I., Shelkova N.E., Mogutnov B.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1999.
4. Frohberg M.G., Caung E., Kapoor M.L. // Arch. Eisenhüttenwes. 1973. V. 44. № 8. P. 585.
5. Ravaine D., Azandegbe E., Souquet J.L. // Silicates Industries. 1975. V. 12. P. 333.
6. Azandegbe E., Ansara I., Souquet J.L. // C.R. Acad. Sc. Paris. Serie C. 1973. T. 276. № 9. P. 1248.
7. Chastel R., Bergman C., Rogez J., Mathieu J.C. // Chemical Geology. 1987. V. 62. P. 265.
8. Plante E.R. // Natl. Bur. Stand. Gaithersburg. Spec. Publ. 1981. № 561. P. 265.
9. Steiler J.M. // Comm. Eur. Communities. [Rep.] EUR. 1982. V. EUR 7820. Pt. 2. P. 1 – 21.
10. Кожина Е.Л. // Физика и химия стекла. 1990. Т. 46. № 5. С. 679.
11. Zaitsev A.I., Mogutnov B.M. // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. P. 1063.
12. Zaitsev A.I., Mogutnov B.M. // High Temp. Mater. Sci. 1995. V. 43. № 1 – 3. P. 155.
13. Zaitsev A.I., Litvina A.D., Tsaplin A.A., Mogutnov B.M. // Ibid. 1995. V. 34. № 1 – 3. P. 223.
14. Zaitsev A.I., Litvina A.D., Mogutnov B.M. // J. Chem. Thermodynamics. 1992. V. 24. P. 1039.
15. Зайцев А.И., Литвина А.Д., Могутов Б.М. // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 12. С. 1489.
16. Зайцев А.И., Могутов Б.М. // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 9. С. 975.
17. Zaitsev A.I., Litvina A.D., Lyakishev N.P., Mogutnov B.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. № 17. P. 3089.
18. Зайцев А.И., Шелкова Н.Е., Лякишев Н.П., Могутов Б.М. // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1021 – 1028.
19. Лаптев Д.М. Термодинамика металлургических растворов. – Челябинск: Металлургия, Челябинское отд-е, 1992. – 352 с.
20. Карапетьянц А.Н., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
21. Якушевич Н.Ф., Докиенко Н.С. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 4. С. 35 – 38.
22. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник в 4-х томах / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978 – 1983.

© 2012 г. Н.Ф. Якушевич, А.А. Бесхмельницкая
Поступила 13 декабря 2011 г.

УДК 669.046.546.2

С.Г. Меламуд¹, Б.П. Юрьев², Н.А. Спирин²

¹ ОАО «Уралмеханобр»

² Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина (филиал в г. Первоуральске)

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ*

В железорудных концентратах сера обычно находится в виде пирита и пирротина, а содержание сульфатной серы составляет сотые доли процента. В процессе термической обработки офлюсованных окатышей, полученных из этих концентратов в окислительной атмосфере, пирит и пирротин выгорают с выделением диоксида серы, который практически полностью поглощается известняком флюса с образованием термостойкого сульфата кальция [1]. Избежать процесс сульфатизации в промышленных условиях, где содержание кислорода в газах не может быть ниже 1,5 – 2,0 % [2], практически невозможно, поэтому конечное содержание серы в офлюсованных окатышах определяется полнотой и скоростью разложения соединения CaSO_4 . Для разработки

конкретных технологических схем получения малосернистых окатышей необходимы сведения о механизме и кинетике диссоциации сульфата кальция в диапазоне температур и составов газа, характерных для конвейерных обжиговых машин.

Исследования проводили на дериватографе 3427/Т с печью, допускающей нагрев до температуры 1500 °С. Испытанию подвергали офлюсованные до основности $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,85$ брикеты диам. 12 и высотой 10 мм из концентрата Соколовско-Сарбайского горнообогатительного комбината (ССГОКа), содержащего 0,44 % S; 65,75 % $\text{Fe}_{\text{общ}}$; 4,00 % SiO_2 ; 1,25 % CaO. Пористость П образцов варьировали изменением давления прессования от $1,96 \cdot 10^7$ до $4,9 \cdot 10^8$ Па.

В первой серии опытов брикеты нагревали со скоростью 0,25 °С/с на воздухе. В ходе опыта одновременно фиксировали кривые изменения температуры,

* Работа выполнена в соответствии с государственным контрактом Федерального агентства по науке и инновациям № 02.740.11.0152.

массы и скорости изменения массы. Уменьшение массы образцов в области температур 100 – 200 °С объясняется удалением остаточной гигроскопической влаги. Экзотермические эффекты при температурах 300, 500 и 580 °С связаны с окислением магнетита [3]. При температуре 780 °С диссоциирует известняк флюса. В интервале температур 1000 – 1300 °С наблюдается интенсивное уменьшение массы.

Результаты химического анализа образцов, нагретых в исследуемом диапазоне до определенной температуры и охлажденных в воде, показали, что при температуре 1000 °С общее содержание серы практически то же, что и в исходном концентрате, но она полностью перешла из сульфидной формы в сульфатную. Дальнейшее повышение температуры ведет к снижению содержаний как сульфатной, так и общей серы: при значениях температур, равных 1000, 1120, 1280, 1300 °С, содержится соответственно 0,450; 0,220; 0,030; 0,009 % $S_{\text{общ}}$ и 0,430; 0,190; 0,023; 0,009 % $S_{\text{сул}}$. Это однозначно указывает на разложение сульфата кальция, например, по реакции [3]



Обработка дериватограмм показала, что температура t_{max} достижения максимальной скорости диссоциации соединения CaSO_4 снижается с 1200 до 1100 °С при уменьшении исходной пористости брикетов с 32,0 до 28,5 и 26,5 %. В неизотермических экспериментах величина t_{max} непосредственно связана с кинетическими константами процесса. Для определения вида этой зависимости рассмотрим обобщенное кинетическое уравнение топохимической реакции [4] в неизотермических условиях:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{w} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha), \quad (2)$$

где α – степень превращения, доли ед.; T – температура, К; A – кинетическая константа, зависящая от природы конденсированных реагентов и состава газовой фазы, мин^{-1} ; w – скорость нагрева образца, К/мин; E – кажущаяся энергия активации, кДж/моль; R – газовая постоянная, кДж/(моль·К); $f(\alpha)$ – функция от степени превращения, вид которой определяется режимом и механизмом реакции.

Предполагая отсутствие существенной взаиморастворимости твердых веществ реакции (1), принимаем их активности равными единице. Тогда связь величины A с давлением диоксида серы и кислорода при неизменном режиме и механизме процесса можно представить в виде следующей формулы [5]:

$$A = A_0 \left(1 - \frac{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{0,5}}{K_p}\right),$$

где A_0 – постоянный множитель; P_{SO_2} и P_{O_2} – парциальные давления SO_2 и O_2 в газовом потоке; K_p – константа равновесия реакции (1).

Если отклонение от состояния равновесия велико, величина $P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{0,5} / K_p \ll 1$, тогда параметр A можно считать постоянным. В этом случае, дифференцируя соотношение (2) и принимая, что в точке максимума $d^2\alpha/dT^2 = 0$, получаем

$$A = \frac{E}{RT^2} \frac{w}{f'(\alpha_{\text{max}})} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{max}}}\right), \quad (3)$$

где $f'(\alpha_{\text{max}})$ – функция от максимальной степени превращения.

Из уравнения (3) следует, что в случае неизменного ($E \approx \text{const}$) механизма процесса и близкого к симметричному ходу дифференциально-термогравиметрической кривой ($\alpha_{\text{max}} \approx 0,5$) рост константы скорости A сопровождается снижением температуры максимума. Учитывая, что кривые скорости изменения массы на дериватограммах в области разложения сульфата кальция симметричны, можно утверждать, что снижение температуры t_{max} свидетельствует об ускорении диссоциации соединения CaSO_4 в более плотных образцах. Увеличение скорости десульфурации с уменьшением исходной пористости можно объяснить, предполагая, что лимитирующей стадией разложения соединения CaSO_4 на воздухе являются процессы на границе раздела частичек оксида железа и сульфата кальция, связанные с твердофазным образованием и ростом зародышей соединения CaFe_2O_4 .

С уменьшением пористости поверхность контакта между реагентами увеличивается, что вызывает увеличение скорости зародышеобразования и диффузионного обмена между CaSO_4 и Fe_2O_3 .

Для математического описания термогравиметрических кривых разложения сульфата кальция использовано уравнение (2). Проводя интегрирование при постоянной скорости нагрева и последующее логарифмирование, получили

$$\lg\left[\frac{F(\alpha)}{T^2}\right] = \lg\frac{AR}{wE} - \frac{E}{2,3RT} + \lg\left(1 - \frac{2RT}{E}\right), \quad (4)$$

где $F(\alpha)$ – функция, полученная при интегрировании параметра $f(\alpha)$ по температуре.

Поскольку изменение величины $\lg(1 - 2RT/E)$ в интервале температур (1000 – 1200 °С) протекания процесса диссоциации соединения CaSO_4 на воздухе составляет не более 3 % от изменения отношения $E(2,3RT)$, уравнение (4) можно записать в виде

$$\lg\left[\frac{F(\alpha)}{T^2}\right] = \lg\frac{A_1R}{wE} - \frac{E}{2,3RT},$$

где A_1 – постоянная величина.

Проверка применимости различных кинетических уравнений, приведенных в работе [4], которые описывают наиболее часто встречающиеся механизмы реакций с участием твердых фаз, показала, что для уравнения Ерофеева $F(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$ наблюдается спрямление в координатах $\ln[F(\alpha)/T^2] - 1/T$. Иными словами, дериватограммы диссоциации сульфата кальция, снятые на воздухе, описываются уравнением

$$-\frac{[\ln(1 - \alpha)]^{1/3}}{T^2} = \frac{A_1 R}{wE} \exp\left(-\frac{E}{2,3RT}\right). \quad (5)$$

Из данных о влиянии пористости на скорость процесса протекания реакции (1) следует, что ускорить десульфурацию можно путем уплотнения порошковой смеси, окатываемой в виде окатышей или брикетов. Однако окатыши ССГОКа сравнительно неплотные ($\Pi = 32 - 34 \%$). Одним из путей интенсификации этого процесса является использование слабоокислительного газа-теплоносителя, так как снижение содержания кислорода в газовой фазе сдвигает равновесие реакции (1) в сторону разложения соединения CaSO_4 .

Для изучения кинетики десульфурации в слабоокислительном газе проводили опыты с брикетами пористостью 28,5 и 32,0 %. До температуры 900 °С их нагревали на воздухе, переводя практически всю серу в сульфатную форму, а в интервале температур 900 – 1250 °С в среде инертного газа (гелия), содержащего 10,0 и 0,1 % O_2 . С помощью дериватограмм установлено, что в слабоокислительном газе температура начала диссоциации не превышает 1100 °С. Математическая обработка дериватограмм показала, что все они описываются уравнением (5).

Сопоставление кинетических параметров диссоциации сульфата кальция на воздухе и в нейтральном газе, рассчитанных с использованием уравнения (5), показывает, что со снижением пористости предэкспоненциальный множитель растет при протекании диссоциации на воздухе и не меняется в гелии.

Получены следующие кинетические параметры реакции разложения соединения CaSO_4 для образцов с различной пористостью:

$(\text{O}_2), \%$	21,0	21,0	21,0	10,0	0,10	0,10
$\Pi, \%$	26,5	28,5	32,0	28,5	28,5	32,0
A, c^{-1}	104,0	57,3	34,0	25,5	0,58	0,58
$E_i \cdot 10^{-3}, \text{Дж/моль}$	125,4	125,4	125,4	115,4	72,7	72,7

Отметим, что кажущаяся энергия активации рассматриваемого процесса в гелии в два раза ниже, чем на воздухе. Низкие значения E свидетельствуют о заметной доле диффузионных затруднений при удалении газообразных продуктов реакции по микропорам реагирующих частиц и в газовой пленке вблизи их поверхности. Это объясняется тем, что разложение сульфата кальция в атмосфере нейтрального газа возможно при

низких упругостях диссоциации, равных парциальному давлению $P_{\text{O}_2} \approx 1$ кПа кислорода в химически чистом гелии. При этом удаление газообразных продуктов реакции (1) идет путем молекулярной диффузии.

Разложение сульфата кальция на воздухе начинается при более высоких значениях $P_{\text{O}_2} > 21,3$ кПа упругости диссоциации, и небольшое превышение температуры над температурой начала диссоциации ведет к тому, что суммарное равновесное давление кислорода и диоксида серы будет выше атмосферного. В этом случае их удаление возможно путем фронтального оттеснения прилегающих к разлагающимся частицам соединения CaSO_4 газовых слоев, что вызывает резкое ускорение транспорта O_2 и SO_2 по сравнению с бескислородной атмосферой и снимает значительную долю диффузионных торможений.

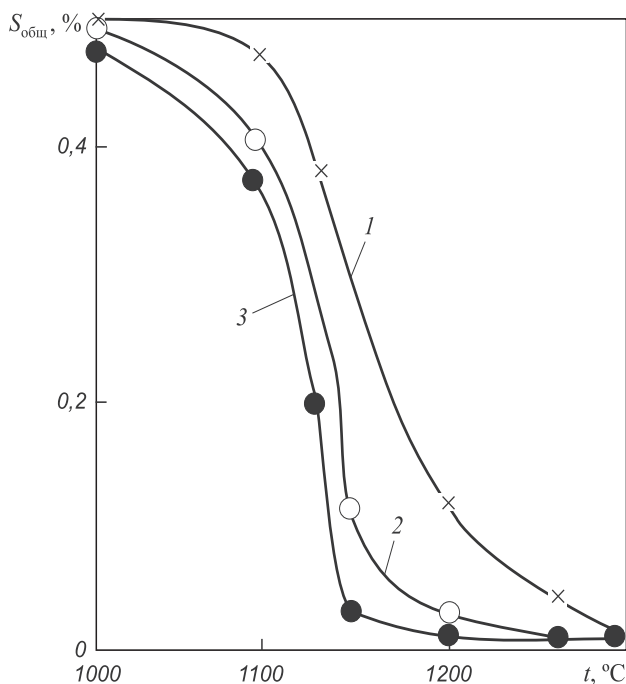
Изложенные закономерности справедливы для температур 1100 – 1200 °С, где в условиях дериватографических опытов разлагается основная масса сульфата кальция. Однако на конвейерных обжиговых машинах верхние слои окатышей обжигаются при температурах 1170 – 1330 °С, при которых наблюдается заметное уменьшение размера гранул. Спекание приводит к уменьшению пористости и может изменить режим диссоциации соединения CaSO_4 .

Для разработки конкретных технологических схем получения малосернистых окатышей с использованием слабоокислительного газа-теплоносителя на установке типа чаша-горн и в трубчатой электропечи проведено моделирование процесса термической обработки на конвейерной машине.

В трубчатой печи окатыши основностью 1,2 нагревали до температуры обжига со скоростью 1,66 °С/с. Обжиг вели на воздухе или в среде гелия в течение 360 с, а также с комбинированным составом газовой фазы: в течение первых 180 с – на воздухе, а последующие 180 с – в гелии. Охлаждение вели на воздухе со скоростью 1,66 °С/с.

Зависимость конечного содержания серы от температуры обжига приведена на рисунке, из которого следует, что в процессе частичного и полного слабоокислительного обжига существенно снижается содержание серы в окатышах, обожженных при температуре 1100 – 1200 °С, по сравнению с окислительными условиями. При более низких температурах десульфурация не идет во всех испытанных атмосферах и содержание серы в окатышах близко к исходному. При более высоких температурах скорость десульфурации настолько велика, что окатыши практически не содержат серу после обжига.

В промышленных условиях трудно создать в горне полностью безокислительную атмосферу. Поэтому было изучено влияние степени окисленности газовой фазы на десульфурацию. Для этого окатыши обжигали при температуре 1200 °С в комбинированной (180 с – на воздухе, 180 с – в газе, содержащем 0,1 – 6,0 % O_2) атмосфере. Результаты показали, что повышение содержания кислорода от 0,1 до 4,0 % практически не влия-



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 оксидно-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 °С 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.