ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ

*Б. П. ЮРЬЕВ, доцент кафедры “Теплофизика и информатика в металлургии”, yurev-b@mail.ru;
В. А. ДУДКО, заведующий лабораторией кафедры “Теплофизика и информатика в металлургии”
(Институт новых материалов и технологий Уральского федерального университета
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, Свердловская обл., г. Екатеринбург)*

Аннотация. Основные реакции десульфурации железорудных окатышей подробно рассмотрены в ряде работ, в которых полученные результаты относятся только к их изотермическому нагреву. Поэтому исследования авторов были сконцентрированы на изучении кинетики десульфурации неофлюсованных и офлюсованных соколовско-сарбайских и костомукшских окатышей с различным содержанием исходной серы в концентрате при неизотермическом нагреве.

Рассмотрены особенности режима термической обработки сернистых окатышей в слое. Разработаны рекомендации по режиму обжига слоя окатышей, позволяющие увеличивать степень разложения сульфатов.

Изучен механизм и кинетика диссоциации сульфата кальция при температурах и составах газа, характерных для конвейерных и обжиговых машин. Установлен уровень температур, при которых достигается максимальная скорость диссоциации сульфата кальция.

Осуществлено моделирование процесса термической обработки окатышей на воздухе и в среде гелия. Показано, что при обжиге в слабоокислительной атмосфере существенно понижается содержание серы в окатышах, обожженных при соответствующих температурах. Разработаны рациональные режимы обжига железорудных окатышей с получением их удовлетворительного качества как по прочности, так и по содержанию серы.

Ключевые слова: производство железорудных окатышей; сернистые окатыши; десульфурация окатышей; изотермический нагрев; термическая обработка окатышей; степень разложения сульфатов; дериватограф.

Ссылка для цитирования. Юрьев Б.П., Дудко В.А. Исследование процессов десульфурации при термообработке железорудных окатышей // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2018. № 11. С. 21–28.

Doi: 10.32339/0135-5910-2018-11-21-28

Сера в железных рудах находится в химических соединениях с железом, представленных обычно сульфатами в виде пирита, марказита и пирротина. В концентратах сера находится в виде пирита или пирротина [1]. Содержание сульфатной серы в них незначительно.

При обжиге железорудных окатышей наряду с их упрочнением происходит и удаление серы. В процессе термической обработки офлюсованных окатышей в окислительной атмосфере пирит и пирротин выгорают с выделением диоксида серы, который практически полностью поглощается известняком флюса с образованием сульфата кальция [2]. Избежать процесса сульфатизации в промышленных условиях практически невозможно, поэтому конечное содержание серы в офлюсованных окатышах определяется полнотой и скоростью разложения соединения CaSO_4 .

Из анализа работ [3–18], посвященных вопросу десульфурации окатышей, следует, что удаление серы при их обжиге носит сложный характер. Это связано с наличием ряда параллельных схем химических реакций с различной термодинамической вероятностью, которая зависит от внешних и внутренних условий нагрева.

Все реакции, протекающие в процессе десульфурации окатышей, можно разделить на следующие группы: диссоциация сульфидов, их окисление, образование сульфатов и их диссоциация.

Основные реакции с участием сернистых соединений подробно рассмотрены в работах [2–7], в которых полученные результаты относятся только к изотермическому нагреву. Поэтому в данной работе приведены результаты, полученные при изучении кинетики десульфурации неофлюсованных и офлюсованных соколовско-сарбайских и костомукшских окатышей с различным содержанием исходной серы в концентрате (см. таблицу) при неизотермическом нагреве.

Методика проведения опытов заключалась в нагреве с постоянной скоростью (50–70 °С/мин) навесок окатышей до заданной температуры в потоке воздуха (0,15 м/с) и в последующем охлаждении в воде. Химическим анализом определялось остаточное содержание серы в исследуемых окатышах. Процесс десульфурации изучали при различных скоростях нагрева и основных окатышей.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОКАТЫШЕЙ

CHEMICAL COMPOSITION OF PELLETS

Окатыши	Содержание, %					
	Fe _{общ}	FeO	S _{общ}	SiO ₂	CaO	CaO/SiO ₂
ССГОК	66,8	28,4	0,19	3,44	1,32	0,38
	63,4	26,3	0,53	4,86	0,68	0,15
	65,2	27,8	0,75	3,79	1,23	0,32
	63,8	27,1	0,35	3,54	3,12	0,88
	63,2	27,1	0,16	3,24	4,03	1,24
	62,5	25,4	0,47	4,50	5,70	1,27
	61,8	26,3	0,75	3,67	4,61	1,25
КостГОК	65,4	28,9	0,28	8,44	0,70	0,08
	65,7	29,8	0,50	7,95	0,19	0,02
	61,1	28,1	0,35	7,57	3,89	0,51
	60,9	27,8	0,53	7,69	4,02	0,52
	56,3	25,2	0,37	7,12	8,71	1,22
	56,8	25,4	0,56	7,05	8,80	1,25

Анализ кинетических кривых (рис. 1) изменения содержания серы в неофлюсованных окатышах в зависимости от температуры позволил сделать ряд выводов:

- в неофлюсованных окатышах выгорание серы происходит практически пропорционально росту температуры;

- отсутствует какое-либо принципиальное различие в ходе кривых с ростом температуры нагрева для окатышей различного химического состава;

- при температурах выше 1100 °С содержание остаточной серы ниже 0,07 %;

- степень десульфурации окатышей из концентрата Соколовско-Сарбайского ГОКа (ССГОКа) при температурах выше 300 °С несколько ниже, что связано с более высоким содержанием исходного оксида кальция, чем в концентрате Костомукшского ГОКа (КостГОКа), и с незначительным развитием процесса сульфатизации;

- изменение степени десульфурации неофлюсованных окатышей при нагреве отражает механизм процесса выгорания серы, обусловленный окислением сульфидов и удалением серы в виде оксидов SO₂ и SO₃.

При обжиге неофлюсованных окатышей процесс десульфурации завершается с достаточной степенью, при которой остаточное содержание серы в обожженных окатышах не превышает 0,01 % при содержании исходной серы менее 0,5 %. Ход кинетических кривых офлюсованных окатышей выражает иной механизм процесса десульфурации, связанный с образованием и диссоциацией сульфатов. В зависимости от температуры процесс десульфурации разделяется на

три области: низко- (до 600 °С), средне- (600–1100 °С) и высокотемпературную (выше 1100 °С) (рис. 2 и 3).

Рис. 1. Изменение содержания серы в неофлюсованных окатышах с различным содержанием исходной серы при нагреве с постоянной скоростью:
1 — окатыши ССГОКа; 2 — окатыши КостГОКа

Fig. 1. Sulphur content change in non-fluxed pellets with different initial sulphur content at heating with a constant pace:
1 — Sokolov-Sarbai GOK pellets; 2 — Kostomuksha pellets

В низкотемпературной области удаление серы начинается при температурах выше 200 °С и происходит пропорционально росту температуры. Процесс десульфурации соответствует механизму окисления сульфидов и удаления серы в виде оксидов:

Рис. 2. Кинетические кривые десульфурации офлюсованных окатышей ССГОКа ($S_0 = 1,75 \%$, $\text{CaO/SiO}_2 = 1,1 \%$):
1 — продолжительность выдержки 20 мин;
2 — то же, 0 мин

Fig. 2. Kinetic curves of fluxed pellets desulphurization produced at Sokolov-Sarbai GOK ($S_0 = 1.75 \%$, $\text{CaO/SiO}_2 = 1.1 \%$):
1 — exposure duration 20 min; 2 — same, 0 min

Рис. 3. Кинетические кривые десульфурации офлюсованных окатышей КостГОКа ($S_0 = 0,85 \%$, $\text{CaO/SiO}_2 = 0,8 \%$):
1 — продолжительность выдержки 4 мин;
2 — то же, 0 мин

Fig. 3. Kinetic curves of fluxed pellets desulphurization produced at Kostomuksha GOK ($S_0 = 0.85 \%$, $\text{CaO/SiO}_2 = 0.8 \%$):
1 — exposure duration 4 min; 2 — same, 0 min

При высоком содержании исходной серы и достаточной выдержке степень десульфурации может достигать 30–50 %.

В среднетемпературной области десульфурация резко замедляется и практического удаления серы из окатышей не происходит. Степень десульфурации в этой области незначительная (около 10 %) и определяется соотношением и степенью образования сульфатов:

Наиболее интенсивно сульфаты кальция образуются при разложении известняка, который диссоциирует в интервале температур 600–1000 °C:

Свежеобразованная известь активно реагирует с оксидами серы.

В высокотемпературной области окисление сульфидов замедляется и одновременно получает развитие реакция диссоциации сульфатов, которая интенсифицируется в контакте с оксидами железа и кремния:

В этой области температура — главный фактор, определяющий степень десульфурации. Обжиг при температуре более 1100 °C приводит к снижению остаточной серы из офлюсованных окатышей вследствие начала термической диссоциации сульфата кальция CaSO_4 . При температуре, близкой к 1300 °C, степень десульфурации составляет около 95 %. Максимальное удаление серы зависит от основности окатышей и определяется количеством вводимого в шихту известняка.

Рассмотрим особенности режима термической обработки сернистых окатышей в слое. Преобразование сульфидной серы в сульфатную особенно активно протекает до температуры 900 °C, когда она взаимодействует с CaO и кислородом, при этом в первую очередь окисляются сульфиды, а затем магнетит. Неполное окисление сульфидов и, соответственно, образование сульфатов приводит к переходу сульфидов в высокотемпературную область и ухудшению десульфурации. Для улучшения удаления серы из окатышей необходимо завершить процесс окисления сульфидов при средних температурах, а выдержка при температурах выше появления расплава будет способствовать ускорению разложения сульфатов. Оставшиеся сульфиды дадут основное количество серы в обожженных окатышах.

Температура остается главным фактором, определяющим содержание серы в окатышах. Продолжительность обжига также предусматривает конечное содержание серы, особенно для слоя, через скорость нагрева. Процесс окисления сульфидов и образования сульфатов сопровождается значительным тепловыделением. Выделение теплоты происходит при 500–1000 °C,

выше этого интервала начинается поглощение теплоты, связанное с разложением сульфатов и образованием расплава. Выделение большого количества теплоты приводит к раннему появлению расплава, ухудшающему процесс окисления не только сульфидов, но и магнетита, дальнейшее удаление сульфидной серы очень затруднено, а обожженные окатыши получают магнетитовую структуру. Процесс обжига окатышей необходимо вести таким образом, чтобы окислить сульфиды и магнетит до появления расплава, а затем при температурах выше 1150 °С дать время на разложение сульфатов в присутствии расплава.

Таким образом, при слоевом обжиге окатышей требуется, с одной стороны, как можно полнее завершить по всей высоте слоя процессы окисления сульфидов и магнетита и с ростом содержания серы в окатышах увеличивать продолжительность процесса диссоциации и окисления сульфидов, с другой стороны, как можно раньше прогреть нижние горизонты слоя, чтобы окатыши дольше находились при температурах выше 1200 °С, и с ростом содержания исходной серы увеличить скорость нагрева и тем самым время разложения сульфатов.

Результаты промышленных испытаний на КостГОКе показали, что перепад температур между верхним горизонтом слоя и постелью может достигать 200 °С и при температуре материала 1300–1320 °С температура на границе слой – постель может составлять 1100 °С. Такой температурный перепад не обеспечивает получения окатышей с необходимыми прочностью и содержанием серы. Чтобы результаты были удовлетворительными, температура на границе слой – постель должна быть выше 1200 °С.

Для разработки конкретных технологических схем получения малосернистых окатышей необходимы сведения о механизме и кинетике диссоциации сульфата кальция в диапазоне температур и состава 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 $\text{CaO/SiO}_2 = 0,85$ брикеты диам. 12 и высотой 10 мм из концентрата 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 $1,96 \times 10^7$ до $4,90 \times 10^8$ Па.

В первой серии опытов брикеты нагревали со скоростью 0,25 °С/с на воздухе. В ходе опыта одновременно фиксировали изменения температуры, 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 [2]. При температуре 780 °С диссоциирует известняк флюса. В интервале 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 то же, что и в исходном концентрате, но она полностью перешла из сульфидной формы в сульфатную. Дальнейшее повышение температуры ведет к снижению содержания как сульфатной, так и общей серы: при значениях температур, равных 1000, 1120, 1280, 1300 °С, содержится 0,450; 0,220; 0,030; 0,009 % $S_{\text{общ}}$ и 0,430; 0,190; 0,023; 0,009 % $S_{\text{сул}}$ соответственно. Это однозначно указывает на разложение сульфата кальция [14].

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 [19] в неизотермических условиях:

$$\frac{da}{dT} = \frac{A}{w} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha), \quad (9)$$

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

принимая их активности равными единице. Тогда связь величины A с давлением диоксида серы и кислорода при неизменных режиме и механизме процесса можно представить в виде следующей формулы [20]:

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

где A_0 — постоянный множитель; P_{SO_2} и P_{O_2} — парциальные давления SO_2 и O_2 в газовом потоке; K — константа равновесия реакции.

Если отклонение от состояния равновесия велико, величина $P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{0,5} / K \leq 1$, тогда параметр A можно считать постоянным. В этом случае, дифференцируя соотношение (9) и принимая, что в точке максимума $d^2\alpha/dT = 0$, получаем

$$A = \frac{E}{RT^2} \frac{w}{f'(\alpha_{\max})} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\max}}\right), \quad (10)$$

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

Из уравнения (10) следует, что в случае неизменного ($E \approx \text{const}$) механизма процесса и близкого к симметричному хода дифференциально-термогравиметрической кривой ($\alpha_{\max} \approx 0,5$) 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 (9). Проводя интегрирование при постоянной скорости нагрева и последующее логарифмирование, получили

$$\lg\left[\frac{F(\alpha)}{T^2}\right] = \lg\frac{4R}{wE} - \frac{E}{2,3RT} + \lg\left(1 - \frac{2RT}{E}\right), \quad (11)$$

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

Поскольку изменение величины $\lg\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)$

в интервале температур 1000–1200 °C протекания процесса диссоциации соединения CaSO_4 на воздухе составляет не более 3 % от изменения

отношения $\frac{E}{2,3RT}$, уравнение (11) можно записать в виде

$$\lg\left[\frac{F(\alpha)}{T^2}\right] = \lg\frac{A_1 R}{wE} - \frac{E}{2,3RT},$$

где A_1 — постоянная величина.

Проверка применимости различных кинетических уравнений, приведенных в работе [19], 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

$$-\frac{\ln(1 - \alpha)^{1/3}}{T^2} = \frac{A_1 R}{wE} \exp\left(-\frac{E}{2,3RT}\right). \quad (12)$$

Ускорить десульфурацию можно путем уплотнения порошковой смеси, окучкованной в виде окатышей или брикетов. Однако окатыши ССГОКа сравнительно неплотные ($\Pi = 32\text{--}34\%$). Одним из путей интенсификации этого процесса является использование слабоокислительного газа-теплоносителя, так как снижение содержания кислорода в газовой фазе сдвигает равновесие реакции (6) 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 °C их нагревали на воздухе, переводя практически всю серу в сульфатную форму, а в интервале температур 900–1250 °C — 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 °C. Математическая обработка дериватограмм показала, что все они описываются уравнением (12).

Сопоставление кинетических параметров диссоциации сульфата кальция на воздухе и в нейтральном газе, рассчитанных с использованием уравнения (12), 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:

O ₂ , %	21,0	21,0	21,0	10,0	0,10	0,10
П, %	26,5	28,5	32,0	28,5	28,5	32,0
A, с ⁻¹	104,0	57,3	34,0	25,5	0,58	0,58
E×10 ⁻³ , Дж/моль	125,4	125,4	125,4	115,4	72,7	72,7

Отметим, что кажущаяся энергия активации рассматриваемого процесса в гелии в 2 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 $P_{O_2} \approx 1$ кПа кислорода в химически чистом гелии. При этом удаление газообразных продуктов реакции идет путем молекулярной диффузии.

Разложение сульфата кальция на воздухе начинается при более высоких значениях $P_{O_2} > 21,3$ 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, при которых 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 «аглошаша» 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 рис. 4, 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.

Рис. 4. 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

Fig. 4. Dependence of sulphur content in roasted pellets on the roasting temperature:
1 and 3 — roasting in air and in helium during 360 sec;
2 — roasting in air during 180 sec and in helium during — 180 sec

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 влияет на десульфурацию [16, 17]. Дальнейшее увеличение до 6 % окисленности газовой фазы ведет к возрастанию содержания серы в 2 раза.

Заключение

Изучен процесс десульфурации неофлюсованных и офлюсованных соколовско-сарбайских и костомукшских окатышей с различным содержанием исходной серы в концентрате при неизотермическом нагреве. С использованием дериватографа, трубчатой электропечи и установки типа “аглочаша” проведено моделирование про-

цесса обжига окатышей в потоках воздуха и гелия и изучен механизм и кинетика диссоциации сульфата кальция. Разработаны рациональные режимы обжига, позволяющие получать окатыши с достаточной прочностью и низким содержанием серы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванов, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавин и др. — М.: Недра, 1974. — 399 с.
2. Физико-химические и теплотехнические основы производства железорудных окатышей / В.М. Абзалов, В.А. Горбачев, С.Н. Евстюгин и др. / Под ред. академика РАН Л.И. Леонтьева. — Екатеринбург: МИЦ, 2015. — 335 с.
3. Юсфин Ю.С., Базилевич Т.Н. Обжиг железорудных окатышей. — М.: Металлургия, 1973. — 272 с.
4. Авдонина М.П. Минералообразование при обжиге соколовско-сарбайских магнетитовых окатышей: сб. научных трудов ин-та “Уралмеханобр”. — Свердловск, 1970. № 17. С. 274–289.
5. Копырин И.А., Борц Ю.М., Граур Н.Ф. Производство окатышей различной основности. — М.: Металлургия, 1975. — 192 с.
6. Берман Ю.А. Основные закономерности производства окатышей. — Челябинск: Металлургия, 1991. — 184 с.
7. Комиссаров Г.М., Куликов И.С. Окисление серы магнетитом, гематитом и углекислым газом // Изв. вузов. Черная металлургия. 1976. № 1. С. 24–28.
8. Тимофеева А.С., Никитченко Т.В., Федина В.В. Влияние флюса на десульфурацию железа при обжиге окатышей // Сталь. 2017. № 1. С. 2, 3.
9. Александров П.В., Медведев А.С., Имидеев В.А., Медведева М.Л. Поведение серы и хлора в процессе низкотемпературного обжига сульфидных концентратов цветных и редких металлов с хлоридом натрия // Технология металлов. 2015. № 6. С. 3–8.
10. Вегман Е.Ф. Металлургия чугуна. — М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004. — 774 с.
11. Зинягин Г.А., Сушков П.Н. Технология прямого получения железа в шахтных печах при повышенном содержании серы в шихтовых материалах // Черные металлы. 2004. № 2. С. 18–22.
12. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа. — М.: ИКЦ “Академкнига”, 2007. — 464 с.
13. Берсенов И.С., Берсенов Е.С., Колясников А.М., Шонохов Д.А. Технологические особенности термической десульфурации высокозернистых железорудных концентратов // Черная металлургия. Бюллетень научнотехнической и экономической информации. 2016. № 4. С. 32–35.
14. Окунев А.Н., Галимов М.Д. Окисление железа и серы в окисно-сульфидных системах. — М.: Наука, 1983. — 126 с.
15. Танутров Н.Н., Смоленская Е.А. Кинетика и макромеханизм термического разложения сульфата кальция // Сб. научных трудов АН Каз. ССР. 1979. № 11. С. 77–82.
16. Меламуд С.Г., Братыгина Л.Е., Пахомов Е.А. и др. Кинетика десульфурации офлюсованных окатышей ССГОКа в газовых средах с различным содержанием кислорода. Сообщение 1 // Изв. вузов. Черная металлургия. 1984. № 6. С. 30–35.
17. Меламуд С.Г., Братыгина Л.Е., Пахомов Е.А. и др. Кинетика десульфурации офлюсованных окатышей ССГОКа в газовых средах с различным содержанием кислорода. Сообщение 2 // Изв. вузов. Черная металлургия. 1984. № 8. С. 28–33.
18. Малышева Т.Я., Юсфин Ю.С., Плотников С.В. Технологические аспекты производства окатышей из магнетитовых руд // Изв. вузов. Черная металлургия. 2011. № 9. С. 3–5.
19. Уэндлант У. Термические методы анализа. — М.: Мир, 1978. — 526 с.
20. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1. — Свердловск: Металлургиздат, 1962. — 671 с.

STUDY OF DESULPHURIZATION PROCESSES AT HEAT TREATMENT OF IRON ORE PELLETS

*B. P. YUR'EV, Associate Professor of the Dpt “Heat physics and informatics in metallurgy”, yurev-b@mail.ru;
V. A. DUDKO, Head of laboratory, Dpt “Heat physics and informatics in metallurgy”
(Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University
after the First President of Russia B.N. El'tsin, Russia, Sverdlovsk rgn., Ekaterinburg)*

Abstract. Main reactions of iron ore pellets desulphurization are considered in details in a number of papers, in which the results obtained refer only to their isothermal heating. Therefore studies of authors were concentrated on desulphurization kinetics of nonfluxed and fluxed Sokolov-Sarbai and Kostomuksha pellets, having different content of initial Sulphur in concentrate at non-isothermal heating.

Regime peculiarities of sulphuric pellets thermal treatment in a layer considered. Recommendations on roasting regime of pellets layer elaborated, which enable to decrease the sulfates decomposition degree.

The mechanism and kinetics of calcium sulfate dissociation at temperatures and gas content, typical for conveyer and sintering machines, studied. The temperature level determined, at which maximum dissociation velocity of calcium sulfate is reached.

Simulation of the process of pellets thermal treatment in air and in helium media realized. It was shown that at roasting in a low-oxidizing atmosphere the sulphur content in pellets, roasted at correspondent temperatures, was decreased considerably. Rational iron ore pellets roasting regimes elaborated aimed at their acceptable properties both by strength and by Sulphur content.

Key words: iron ore pellets production; sulphuric pellets; pellets desulphurization; isothermal heating; pellets thermal treatment; sulfates decomposition degree; derivatograph.

For citation: Yur'ev B.P., Dudko V.A. Study of desulphurization processes at heat treatment of iron ore pellets. *Chernaya metallurgiya. Byulleten nauchno-tehnicheskoy i ekonomicheskoy informacii = Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information*, 2018, no. 11, pp. 21–28. (In Russ.).

Doi: 10.32339/0135-5910-2018-11-21-28

REFERENCES

1. Ivanov V.P., Kasatov B.K., Krasavin T.N. etc. *Termicheskii analiz mineralov i gornykh porod* [Thermal analysis of minerals and rocks]. Moscow: Nedra, 1974, 399 p. (In Russ.).
2. Abzalov V.M., Gorbachev V.A., Evstyugin S.N., Klein V.I., Leont'ev L.I., Yur'ev B.P. *Fiziko-khimicheskie i teploekhnicheskie osnovy proizvodstva zhelezorudnykh okatyshei* [Physical, chemical and heat engineering basis of iron ore pellets production]. Leont'ev L.I. ed. Ekaterinburg: MITs, 2015, 335 p. (In Russ.).
3. Yusfin Yu.S., Bazilevich T.N. *Obzhig zhelezorudnykh okatyshei* [Roasting of iron ore pellets]. Moscow: Metallurgiya, 1973, 272 p. (In Russ.).
4. Avdonina M.P. *Mineraloobrazovanie pri obzhige Sokolovsko-Sarbaiskikh magnetitovykh okatyshei: sb. nauchnykh trudov in-ta "Uralsmekhanobr"* [Formation of minerals at roasting of Sokolov-Sarbai magnetite pellets: Proc. of the Institute "Uralmekhanobr"]. Cverdlovsk, 1970, no. 17, pp. 274–289. (In Russ.).
5. Kopyrin I.A., Borts Yu.M., Graur N.F. *Proizvodstvo okatyshei razlichnoi osnovnosti* [Production of pellets of different basicity]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 192 p. (In Russ.).
6. Berman Yu.A. *Osnovnye zakonomernosti proizvodstva okatyshei* [Main regularity of pellets production]. Chelyabinsk: Metallurgiya, 1991, 184 p. (In Russ.).
7. Komissarov G.M., Kulikov I.S. Sulphur oxidizing by magnetite, hematite and carbon dioxide. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya*, 1976, no. 1, pp. 24–28. (In Russ.).
8. Timofeeva A.S., Nikitchenko T.V., Fedina V.V. Influence of flux on iron desulphurization at pellets roasting. *Stal'*, 2017, no. 1, pp. 2, 3. (In Russ.).
9. Aleksandrov P.V., Medvedev A.S., Imideev V.A., Medvedeva M.L. Sulphur and chlorine behavior in the process of low temperature roasting of sulphide concentrates of non-ferrous and rare metals with sodium chlorides. *Tekhnologiya metallov*, 2015, no. 6, pp. 3–8. (In Russ.).
10. Vegman E.F. *Metallurgiya chuguna* [Metallurgy of hot metal]. Moscow: IKTs "Akademkniga", 2004, 774 p. (In Russ.).
11. Zinyagin G.A., Sushkov P.N. Technology of direct reduction of iron in shaft furnaces at increase sulphur content in burden materials. *Chernye metally*, 2004, no. 2, pp. 18–22. (In Russ.).
12. Yusfin Yu.S., Pashkov N.F. *Metallurgiya zheleza* [Metallurgy of hot metal]. Moscow: IKTs "Akademkniga", 2007, 464 p. (In Russ.).
13. Bersenev I.S., Bersenev E.S., Kolyasnikov A.M., Shonokhov D.A. Technological peculiarities of thermal desulphurization of high-grained iron ore concentrates. *Chernaya metallurgiya. Byulleten nauchno-tehnicheskoy i ekonomicheskoy informacii = Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information*, 2016, no. 4, pp. 32–35. (In Russ.).
14. Okunev A.N., Galimov M.D. *Okislenie zheleza i sery v oksidno-sul'fidnykh sistemakh* [Iron and sulphur oxidation in oxide-sulphide systems]. Moscow: Nauka, 1983, 126 p. (In Russ.).
15. Tanutrov N.N., Smolenskaya E.A. *Kinetika i makromekhanizm termicheskogo razlozheniya sul'fata kal'tsiya* [Kinetics and macro-mechanism of thermal decomposition of calcium sulphate]. *Sb. nauchnykh trudov AN Kaz. SSR* [Collection of scientific papers of the Kazakh Academy of Sciences. SSR]. 1979, no. 11, pp. 77–82. (In Russ.).
16. Melamud S.G., Bratygina L.E., Pakhomov E.A. etc. Desulphurization kinetics of SSGOK fluxed pellets in gas media with different oxygen content. Report 1. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya*, 1984, no. 6, pp. 30–35. (In Russ.).
17. Melamud S.G., Bratygina L.E., Pakhomov E.A. etc. Desulphurization kinetics of SSGOK fluxed pellets in gas media with different oxygen content. Report 2. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya*, 1984, no. 8, pp. 38–33. (In Russ.).
18. Malysheva T.Ya., Yusfin Yu.S., Plotnikov S.V. Technological aspects of pellets production of magnetite ores. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya*, 2011, no. 9, pp. 3–5. (In Russ.).
19. Uendlant U. *Termicheskie metody analiza* [Thermal methods of analysis]. Moscow: Mir, 1978, 526 p. (In Russ.).
20. Esin O.A., Gel'd P.V. *Fizicheskaya khimiya pirometallurgicheskikh protsessov. Ch. 1* [Physical chemistry of pyrometallurgical processes. Part 1]. Chelyabinsk: Metallurgizdat, 1962, 671 p. (In Russ.).