

**К ВОПРОСУ ОБЕССЕРИВАНИЯ ДОМЕННЫХ ОКАТЫШЕЙ
ИЗ СОКОЛОВСКО-САРБАЙСКИХ КОНЦЕНТРАТОВ
ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ**

В. М. ВИТЮГИН, В. А. ПРОХОРОВИЧ, А. С. БОГМА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Исключительно глубокое обогащение Соколовско-Сарбайских руд предопределяет подготовку концентратов к доменной плавке способом окомкования. Особое внимание при разработке технологии окомкования должно быть уделено достижению очень высокой степени обессеривания (95—97%) окатышей при их обжиге. Выполнение таких жестких требований при обессеривании вызывает необходимость предварительного изучения теоретических основ процесса обессеривания, знание которых поможет разработке рациональной технологии обессеривающего обжига.

Работами института Уралмеханобр [1, 2] проанализированы вопросы обессеривания окатышей, приготовленных только из смеси концентрата со сравнительно крупнозернистым известняком. Между тем, большой интерес представляет изучение обессеривания окатышей, приготовленных из смесей концентрата с тонкоизмельченным доломитом и известью-пушонкой. Кроме того, при разработке технологии обжига окатышей во вращающихся печах требуется изучение процесса обессеривания окатышей как на низкотемпературном этапе окислительного обжига, так и на высокотемпературном.

Сера в сырых окатышах из соколовско-сарбайских концентратов представлена в основном пиритом и пирротинном. При анализе поведения серы в процессе обжига, применительно состава шихты, признанной наиболее рациональной для окатыwania, следует рассмотреть взаимодействие пирита и пирротина с магнетитом, окисью железа и окисями кальция и магния. При нагреве пирита и пирротина в окислительной атмосфере при температурах ниже воспламенения (для пирита крупностью менее 0,1 мм — 325°C, для пирротина — 430°C) происходит их окисление до сульфата [3]. Внутри окатышей при этих температурах вследствие недостатка газообразного кислорода начнется разложение пирита и пирротина. Сульфаты закисного железа, образовавшиеся в периферийных слоях окатышей при наличии достаточного количества кислорода, окисляются до сульфатов окисного железа (при нагреве до температур 450—500°C).

При нагреве окатышей, начиная с температуры 350°C, происходит дегидратация извести-пушонки. Этот процесс заканчивается при температурах 500—550°C и, таким образом, в рассматриваемой системе появляется окись кальция.

Свободная окись кальция уже при температуре 400°C может реагировать в твердой фазе в ядрах окатышей с сернистым железом [4]. Почти одновременно с этим свободная окись кальция будет реагировать с парами элементарной серы [5]. Дальнейший нагрев окатышей приводит к интенсивному окислению сульфидов железа. В интервале температур 735—905°C — доломит, а в интервале температур 900—921°C — известняк будут полностью разлагаться с образованием свободных окислов кальция и магния [6]. При этом часть сернистого газа в присутствии избыточного кислорода будет связана в сульфаты кальция и магния.

На низкотемпературном этапе обжига основной компонент окатышей — магнетит довольно полно окисляется до окиси железа. Окись железа и магнетит в твердой фазе при температурах от 550 до 1000°C вступают во взаимодействие с сернистым железом [7].

Для выяснения распределения серы, оставшейся в окатышах после нагрева в окислительной атмосфере до 900°C, был поставлен следующий опыт. Соколовско-сарбайский концентрат отдельно и в смеси с известняком, магнезитом и известью-пушонкой прокаливался в окислительной атмосфере в течение 30 минут при 900°C. Продукты обжига анализировались на содержание кремнезема, окиси кальция, окиси магния, общей и сульфатной серы. Результаты опыта приведены в табл. 1.

Таблица 1

Исходный материал	Состав прокаленного остатка, %						
	SiO ₂	CaO	MgO	S общая, %		S сульфатная, %	
				до обжига	после обжига	до обжига	после обжига
Концентрат	3,4	1,2	—	0,90	0,16	0,0	0,08
Смесь концентрата с известняком, кр. 1—0 мм	3,2	4,6	—	0,76	0,38	0,65	0,31
Смесь концентрата с известью, известняком и магнезитом, кр. 0,25—0 мм	3,0	4,2	1,2	0,70	0,64	0,06	0,64

Из таблицы видно, что наличие в окатышах тонкозернистых включений окиси кальция и окиси магния существенно влияет как на степень низкотемпературного обессеривания, так и на характер распределения серы в продукте обжига. Очевидно, что в окатышах из рекомендуемой шихты, сходной по составу с третьей смесью, приведенной в таблице, примерно 90% от всей серы после низкотемпературного обжига будет представлено сульфатами кальция и магния, а остальные 10% — сульфидами железа и кальция.

Таким образом, при анализе высокотемпературной стадии (1000—1350°C) обессеривания окатышей необходимо рассмотреть, главным образом, поведение сульфатов кальция и магния.

К моменту начала высокотемпературной стадии обжига окатышей магнетит практически полностью перейдет в окись железа. Последняя будет вступать во взаимодействие как с сульфидами, так и с сульфатами.

При нагревании окатышей до температуры 1150°C происходит полное разложение сульфата магния и начинается слабое разложение сульфата кальция. Эти благоприятные для обессеривания процессы существенно улучшаются в присутствии окислов кремния, алюминия и железа. Однако, несмотря на это, сульфат кальция разлагается очень мед-

ленно, и только при повышении температуры обжига до 1300—1350°C разложение его ускоряется.

Весьма существенным фактором высокотемпературного обессеривания окатышей является параллельное протекание процесса диссоциации окиси железа, сопровождающееся выделением атомарного кислорода. Этот кислород может обеспечить полное удаление серы из сульфида железа, несмотря на возможное оплавление материала.

Такое положение лишний раз указывает, что главное внимание в процессе высокотемпературного обессеривания офлюсованных окатышей необходимо уделять сере, связанной в виде сульфата кальция. В этом отношении заслуживает внимания решение вопроса обессеривания окатышей, предлагаемое институтом Уралмеханобр. Офлюсование окатышей крупнозернистым известняком в значительной мере препятствует образованию сульфата кальция на низкотемпературной стадии окислительного обжига.

В свете вышеприведенного теоретического анализа процесса обессеривания становится ясным значение окиси магния. Этот компонент улучшает обессеривание окатышей на высокотемпературной стадии, главным образом потому, что образует легко разлагаемый сульфат, а не потому, что повышает температуру размягчения окатышей.

Роль отдельных стадий обессеривания окатышей при окислительном обжиге, как видно из анализа, в значительной мере определяется составом окатышей. Если обжигу подвергаются нефлюсованные окатыши, то главная роль в обессеривании принадлежит низкотемпературной стадии. При обжиге высокоосновных окатышей, особенно офлюсованных тонкозернистой известью, обессеривание происходит в основном на высокотемпературной стадии. Отсюда вытекает вывод, что для обеспечения полного обессеривания окатышей необходимо в соответствии с их составом устанавливать время обжига на низкотемпературной и высокотемпературной стадиях обжига.

При установлении наивыгоднейшего режима обессеривания офлюсованных окатышей в процессе обжига не менее важной целью обжига является упрочнение окатышей и повышение степени окисленности их. Чрезмерный перегрев окатышей, полезный для обессеривания, может привести к сплавлению отдельных окатышей и к расстройству процесса обжига, а также к понижению степени окисленности за счет диссоциации окиси железа. Исходя из этого, экспериментальная проверка обессеривания офлюсованных окатышей из соколовско-сарбайских концентратов производилась для таких условий обжига, которые отвечают режимам работы шахтных печей, вращающихся печей и ленточных обжиговых машин.

Для оценки влияния состава окатышей и температуры обжига их на степень обессеривания была проведена серия опытов в трубчатой электрической печи. В рабочее пространство печи при определенной постоянной температуре вводилась партия сухих окатышей в количестве 3—5 штук и выдерживалась при этой температуре в течение 30 минут в потоке горячего воздуха с условной скоростью 0,4 м³/м²сек. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Окислительный обжиг окатышей из чистого концентрата с естественной основностью (по отношению кальция к кремнезему) около 0,35 показал, что степень обессеривания увеличивается пропорционально температуре обжига. Интенсивное разложение и окисление пирита и пирротина начинается в интервале температур от 300 до 500°C. Отсутствие в окатышах активных окислов кальция и магния приводит к тому, что уже при низких температурах обжига удаляется до 85% серы. При темпера-

турах выше 1250°C происходит практически полное обессеривание окатышей.

При окислительном обжиге окатышей с включениями крупнозернистого известняка несколько меняется механизм обессеривания. На низкотемпературной стадии обжига (от 300 до 700°C), когда известняк еще не разложился, влияние его практически не сказывается. При дальнейшем повышении температуры обжига степень обессеривания окатышей с крупнозернистым известняком резко падает из-за связывания сернистых газов образующейся активной окисью кальция в труднорастворимый сульфат кальция.

Таблица 2

Состав сухих окатышей	Температура печи, °C	Содержание серы, %		Степень обессеривания, %
		до опыта	после опыта	
Чистый концентрат	300	0,9	0,74	17,8
	500	0,9	0,27	70,1
	700	0,9	0,16	82,3
	900	0,9	0,15	83,4
	1100	0,9	0,13	85,6
	1200	0,9	0,09	90,0
	1250	0,9	0,07	92,2
	1300	0,9	0,03	96,7
	1350	0,9	0,01	98,8
Концентрат 93,5% известняк (кр. 1—0 мм) 6,5%	300	0,84	0,65	22,6
	500	0,84	0,31	63,2
	700	0,84	0,22	73,8
	900	0,84	0,45	46,5
	1100	0,84	0,34	59,6
	1200	0,84	0,36	57,2
	1250	0,84	0,3	64,2
	1300	0,84	0,05	94,0
	1350	0,84	0,02	97,6
Концентрат 87,5% известняк (кр. 0,25—0 мм) 3%	300	0,81	0,62	23,5
	500	0,81	0,50	38,3
	700	0,81	0,47	42,0
Известь-пушонка (кр. 0,25—0 мм) 2%	900	0,81	0,42	48,2
	1100	0,81	0,40	50,6
	1200	0,81	0,36	55,6
Магнезит (кр. 0,25—0 мм) 2,5%	1250	0,81	0,20	75,3
	1300	0,81	0,04	95,2
Возврат 5%	1350	0,81	0,02	97,5

Так, если обжиг окатышей при температуре 700°C показал степень обессеривания 73,8%, то обжиг при 900°C снизил степень обессеривания

до 46,5%. Замедляющее действие известняка на степень обессеривания окатышей проявляется при обжиге вплоть до температуры 1250°C. И только при температурах 1300—1350°C, когда сульфаты кальция начинают разлагаться, степень обессеривания окатышей при окислительном обжиге достигает нормы.

Обжиг окатышей с присадкой тонкоизмельченных извести и магнезита уже на низкотемпературном этапе показывает замедленное обессеривание. При этом замедляющий эффект присадок извести, а затем и магнезита, проявляется вплоть до температуры 1250°C. Дальнейшее повышение температуры обжига приводит к прогрессивному обессериванию окатышей до нормы. Следует отметить, что при повышенных температурах обжига обессеривание окатышей с присадками извести и магнезита происходит интенсивнее, чем для окатышей с присадками известняка. Это подтверждает указывавшееся ранее положительное влияние окиси магния на процесс высокотемпературного обессеривания.

Для уточнения эффекта присадок магнезита были проведены опыты по обжигу порошкообразного концентрата без добавок и с добавками известняка и магнезита. Окислительный обжиг проводился при 1250°C в течение 10 минут. Температура обжига была выбрана с учетом температур диссоциации сульфатов магния (1155°C) и кальция (1450°C).

Как показывают результаты этих опытов (табл. 3), присадка магнезита обеспечивает высокую степень обессеривания в отличие от присадки известняка, резко тормозящей обессеривание при температуре опыта.

Таблица 3

Состав материала, %	Содержание серы, %		Степень обессеривания, %
	до опыта	после опыта	
Концентрат без присадок	0,90	0,03	96,7
Концентрат 92 известняк 8	0,83	0,30	63,8
Концентрат 92 магнезит 8	0,83	0,04	95,2

Анализируя результаты опытов, приведенные в табл. 2 и 3, можно сделать заключение, что оптимальный состав шихты для производства малосернистых офлюсованных окатышей должен включать соединения магния и, лучше всего в форме доломита. Конечная температура обжига окатышей должна составлять около 1300°C.

Выводы

1. Проанализирован процесс обессеривания окатышей, приготовленных из смесей соколовско-сарбайского концентрата с тонкоизмельченными доломитом и известью-пушонкой, на низкотемпературном и высокотемпературном этапах окислительного обжига.
2. Показано, что введение доломита в шихту для окатышей благоприятствует обессериванию их при обжиге.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Г. Хохлов, И. Е. Ручкин. Получение офлюсованных окатышей из соколовско-сарбайских концентратов. Сб. Горнодобывающая промышленность Казахстана, Алма-Ата, 102, 1959.

2. Д. Г. Хохлов. Выгорание серы при обжиге офлюсованных окатышей. *Сталь*, № 7, 592, Металлургиздат, М., 1962.
3. А. А. Цейдлер. *Металлургия меди и никеля*, М., Metallurgizdat, 30, 130, 1958.
4. Ж. Л. Верт, М. В. Каменцев. Исследование взаимодействия окислов, входящих в состав боксита, с сульфидами. *Абразивы*, вып. 15, 3, М., ЦБТИ, 1956.
5. В. А. Ванчиков, А. П. Любан, В. Г. Манчинский. Поглощение серы компонентами доменной шихты. *Сталь*, № 6, 508, М., Metallurgizdat, 1954.
6. А. А. Байков. *Собрание трудов АН СССР*, М-Л, том IV, 286, 1949.
7. В. И. Смирнов, А. А. Веселовский. Взаимодействия высших окислов железа с сульфидами тяжелых металлов. *Труды Уральского индустриального института, ОНТИ-НКТП, Св-М*, сб. 5, 39, 1938.