Анализ физико-химических процессов удаления серы при агломерации рудного сырья

Бобков В.И., доктор технических наук, доцент,
Быков А.А., кандидат педагогических наук, доцент,
Синявский Ю.В., кандидат технических наук, доцент,
Пучков А.Ю., кандидат технических наук, доцент,
Национальный исследовательский университет
Московский энергетический институт, филиал в г. Смоленске

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-61-00096

Аннотация: *в данной работе проводится анализ физико-химических процессов удаления серы при агломерации железорудного минерального сырья, для построения технологически эффективной модели переработки. Рассматриваются термодинамические аспекты образования сульфатов, с учётом особенностей десульфурации окускованных рудных материалов при наличии соединений щелочно-земельных металлов в шихте агломератов, когда сернистый газ ими частично улавливается. Установлено, что добавка известняка к концентрату и чистому пириту не оказывает заметного влияния на удаление серы из шихты в диапазоне температур 600-900°С при кратковременных обжигах из-за слабого поглощения сернистым газом карбоната кальция. Анализ процессов агломерации сернистых железорудных материалов, обнаружил, что свободная известь хорошо поглощает серу, так как для поглощения известняком необходима промежуточная ступень – диссоциация карбоната кальция. Исследованы факторы, способствующие декарбонизации, что приводят к более полному удалению сульфидной серы из окускованных железорудных материалов. Проведенный авторами термодинамический анализ, позволил научно обосновать наблюдаемую экспериментально интенсификацию реакции диссоциации сульфатов с повышением температуры, снижением парциального давления кислорода в печной атмосфере при переработке железорудного агломерата. Полученные в исследовании данные показывают, что в окислительных и слабоокислительных условиях сульфаты разлагаются при повышении температуры, если обеспечен их контакт с окислами кремния и железа или алюминия, а образование расплава ускоряет массообмен и способствует обессериванию. Выявлено, что при этом интенсифицируется жидкофазное спекание, тормозящее выделение газов. В условиях аглопроцесса в целом атмосфера окислительная, хотя в отдельных микрообъемах вблизи горящих частичек кокса возможен восстановительный потенциал газовой фазы. Поэтому имеет смысл рассмотреть равномерное соотношение между сульфатной и сульфидной серой в различных газовых средах.*

Ключевые слова: *агломерация, сера, железорудная шихта, температура, рудное сырьё, диссоциация сульфатов*

Для цитирования: Бобков В.И., Быков А.А., Синявский Ю.В., Пучков А.Ю. Анализ физико-химических процессов удаления серы при агломерации рудного сырья // Chemical Bulletin. 2023. Том 6. № 3. С. 14 – 27.

Поступила в редакцию: 18 июля 2023 г.; Принята в доработанном виде: 15 августа 2023 г.; Одобрена для публикации: 30 сентября 2023 г.

Analysis of physical and chemical processes of sulfur removal during agglomeration of ore raw materials

---

Bobkov V.I., Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor), Associate Professor,
Bykov A.A., Candidate of Pedagogic Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Sinyavsky Yu.V., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Puchkov A.Yu., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
National Research University Moscow Power Engineering Institute in Smolensk

---

Abstract: *this paper analyzes the physical and chemical processes of sulfur removal during agglomeration of iron ore mineral raw materials to build a technologically efficient processing model. Thermodynamic aspects of the formation of sulfates are considered, taking into account the features of desulfurization of calcined ore materials in the presence of alkali-earth metal compounds in the charge of agglomerates, when sulfur dioxide is partially captured by them. It was found that the addition of limestone to concentrate and pure pyrite has no noticeable effect on the removal of sulfur from the charge in the temperature range of 600-900 ° C during short-term firing due to the weak absorption of calcium carbonate by sulfur dioxide. Analysis of the agglomeration processes of sulfurous iron ore materials found that free lime absorbs sulfur well, since an intermediate stage is necessary for limestone absorption – dissociation of calcium carbonate. The factors contributing to decarbonization, which lead to a more complete removal of sulfide sulfur from oxidized iron ore materials, have been investigated. The thermodynamic analysis carried out by the authors allowed us to scientifically substantiate the experimentally observed intensification of the dissociation reaction of sulfates with an increase in temperature, a decrease in the partial pressure of oxygen in the furnace atmosphere during the processing of iron ore agglomerate. The data obtained in the study show that in oxidizing and slightly oxidizing conditions, sulfates decompose with increasing temperature if their contact with silicon and iron or aluminum oxides is ensured, and the formation of a melt accelerates mass exchange and promotes desulfurization. It is revealed that at the same time, liquid-phase sintering intensifies, inhibiting the release of gases. In the conditions of the agglomeration process as a whole, the atmosphere is oxidizing, although in some micro-volumes near the burning coke particles, the reducing potential of the gas phase is possible. Therefore, it makes sense to consider a uniform ratio between sulfate and sulfide sulfur in various gaseous environments.*

Keywords: *agglomeration, sulfur, iron ore charge, temperature, ore raw materials, dissociation of sulfates*

For citation: Bobkov V.I., Bykov A.A., Sinyavsky Yu.V., Puchkov A.Yu. Analysis of physical and chemical processes of sulfur removal during agglomeration of ore raw materials. Chemical Bulletin. 2023. 6 (3). P. 14 – 27.

Received: July 18, 2023; Revised: August 15, 2023; Accepted: September 30, 2023.

Введение

Железо образует с серой химические соединения FeS_2, Fe_2S_3 и FeS. Состав, близкий к соединению FeS_2, имеет минерал пирит [1]. Природных соединений типа FeS практически нет [2]. Чаще всего встречается пирротин (магнитный колчедан), содержание серы в котором выше стехиометрического, и условно обозначается формулой FeS_{1+x}, где x = 1.12 [3].

Соединение Fe_2S_3 неустойчиво и при нагревании до 200-300°С распадается на FeS и FeS_2. Диссоциация пирита и пирротина согласно последовательности химических превращений А.А. Байкова проходит по схеме: $FeS_2 \rightarrow Fe_2S_3 \rightarrow FeS \rightarrow Fe$.

Учитывая неустойчивость Fe_2S_3, следует, по-видимому, рассматривать только реакции:

$$2FeS_2 = 2FeS + S_2 \quad (1)$$

$$2FeS = 2Fe + S_2 \quad (2)$$

Начало интенсивной диссоциации пирита отмечается для основных разновидностей в интервале 600-650°С [4] в вакууме в нейтральной среде. При обжиге окатышей, содержащих пиритную серу, минералогическим анализом зафиксирован переход первичного пирита во вторичный пирротин при $T > 600°C$ в не окислившихся центральных зонах окатышей [5]. Поскольку при зональном окислении концентрация кислорода на границе гематитовой оболочки и магнетитового ядра стремится к нулю и сохраняется таковой внутри ядра, то результаты минералогического анализа подтверждают возможность протекания реакции (1) в условиях обжига окатышей в зонах с низким парциальным давлением кислорода [6].

В случае окислительных условий имеет место горение сернистых соединений железа:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 3SO_2 \quad (3)$$

$$4FeS + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 4SO_2 \quad (4)$$

Термодинамические расчеты свидетельствуют, что серу содержащим продуктом горения при температуре 1000°С преимущественно является SO_2.

Следует заметить, что при наличии соединений щелочно-земельных металлов в шихте агломератов сернистый газ частично улавливается ими, затрудняя десульфурацию окускованных материалов [7]. Поэтому рассмотрим термодинамические закономерности образования сульфатов.

Приведём термодинамический анализ образования сульфатов кальция и магния в интервале 600-1200°С. Характерно, что поглощать сернистый газ могут карбонаты, окислы и силикаты металлов (Me) в соответствии с реакциями:

$$MeCO_3 + SO_2 + ½O_2 = MeSO_4 + CO_2 \quad (5)$$

$$MeO + SO_2 + ½O_2 = MeSO_4 \quad (6)$$

$$MeO + Fe_2O_3 + SO_2 + ½O_2 = MeSO_4 + FeO_3 \quad (7)$$

$$MeO+SiO_2 + SO_2 + ½O_2 = MeSO_4 + SiO_2 \quad (8)$$

Для реакций (5) и (6) с соединениями кальция найдены уравнения для расчета изменений стандартного потенциала, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Реакция образования сульфата кальция и уравнения для расчета величины ΔG°

Реакция	Уравнения для расчета ΔG°, Дж/моль
$CaO+ SO_2 + ½O_2 =CaSO_4$	-499468,2 + 26639 T
$CaCO_3 +SO_2 + ½O_2 =CaSO_4$	-321860 + 108,81 T
$CaS+4CO_2= CaSO_4+4CO$	176062 – 5,27 T

По величинам ΔG° возможно оценить равновесные концентрации SO_2 и O_2 и сравнить с фактическими при 600-1000°C [8].

Цель исследования

Основной целью исследования является анализ физико-химических процессов удаления серы при агломерации рудного сырья, приводящих к формированию технологически эффективной модели переработки данного сырья.

Материал и методы исследования

Экспериментальные данные показывают, что добавка известняка к концентрату и чистому пириту не оказывает заметного влияния на удаление серы из шихты в интервале 600-900°C при кратковременных обжигах (3-5 мин.). Это говорит о слабом поглощении сернистого газа карбонатом кальция [9]. В то же время, изучая агломерацию сернистых руд, было обнаружено, что свободная известь хорошо поглощает серу. Из этого вытекает, что для поглощения известняком SO_2 необходима промежуточная ступень – диссоциация $CaCO_3$. Следовательно, все факторы, способствующие замедлению этого процесса, приводят к более полному удалению сульфидной серы из окускованных железорудных материалов [10].

При наличии свободной извести константа равновесия реакции (6) запишется:

$$K_p = a_{CaSO_4} \Big/ P_{O_2}^{½} \cdot P_{SO_2} \cdot a_{CaO}, \quad (9)$$

где a_{CaSO_4} и a_{CaO} – активности реагентов; $P_{O_2}^{½}$ и P_{SO_2} – равновесные парциальные давления кислорода и сернистого газа [11].

При взаимной нерастворимости CaO и $CaSO_4$ можно принять $a_{CaO} = a_{CaSO_4} = 1$.

При этом условия получена следующая зависимость:

$$\lg P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{½} = - 261120/T + 13.93 \quad (10)$$

Используя эту зависимость, нетрудно подсчитать, что при парциальных давлениях O_2 и SO_2, близких к имеющим место в газах, выходящих из зоны горения при агломерации ($P_{O_2}^{½}$ =4.05293·10³Па, P_{SO_2} =3.03974·10³Па), температура, при которой начинается реакция, обратная сульфитизации, равна 1325°C [12].

Указанное значение температуры характерно для чистых окислов кальция. В присутствии окислов железа, кремния и алюминия эта температура будет ниже [13]. В частности, для соединений кальция, входящих в состав обожженных окатышей, выявлено, что сульфатизация возможна в

температурном интервале 400-1100°С, а при T > 1100°С идет разложение сульфата кальция. При агломерации, очевидно, контакт разложившихся частичек известняка с другими окислами будет хуже, чем в обожженных окатышах и максимально возможную температуру сульфатизации следует ожидать в диапазоне 1200-1250°С. Таким образом, при ведении аглопроцесса имеется вероятность сульфатизации извести при интенсивном нагреве шихты [14]. Однако оценить количество образовавшегося сульфата и его вклад в конечное содержание серы в агломерате возможно при наличии данных по кинетике сульфатизации [15]. Для аглошихты подобных исследований нет. Однако были проведены опыты по поглощению сернистого газа известняком и ферритами кальция. Результаты показаны на рис. 1. Из чего видно, что прирост содержания серы в известняке имеет место при нагреве до 1200°С. Дальнейшее увеличение температуры снижает массовую долю серы и свидетельствует о разложении сульфатов. За 1.5-2 мин. Нахождения чистого известняка в зоне температур 1000-1200°С, массовая доля серы в нем может возрасти в среднем на 1-2 мас.%.

Учитывая, что добавки известняка в аглошихте могут достигать 15-20 мас.%, то следует ожидать повышения концентрации серы в шихте перед началом высокотемпературного обжига за счет сульфатизации на 0.15-0.20 мас.% При исходном содержании сульфатной серы в шихте 1.5-2 мас.% в готовом агломерате массовая доля серы за счет вторичной сульфатизации вряд ли существенно изменится [16].

Следует, тем не менее, иметь в виду, что сульфат кальция может появляться в агломерате не только пирометаллургическим путем. Рассмотрим термодинамику взаимодействия SO_2 с влажным карбонатом по реакциям:

$$CaCO_3 + \mathbf{2}SO_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + Ca(HSO_3)_2 \quad (11)$$

$$CaSO_3 + ½O_2 = CaSO_4 \quad (12)$$

Величины констант равновесия реакций (11-12) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значение $\lg K_p$ реакций (11-12)

Реакции	Температуры, ºС			
	333	373	473	1173
11	7,8			
12		0,83	24,1	5,7

Из нее следует, что величина равновесного парционального давления кислорода для реакции (12), равного $P_{O_2} = 1/K_p^2$ при 900°С составляет $6 \cdot 10^6$ Па, что значительно ниже фактического содержания кислорода в газах, выходящих из зоны горения аглошихты, следовательно, приведенные данные говорят о термодинамической вероятности протекания реакций (11-12) в условиях аглопроцесса. Однако, кинетических данных, позволяющих судить о реальном количестве сульфата кальция, полученного путем гидролизации известняка, нет. Косвенно о них можно судить по имеющимся данным, так как процесс сульфатизации при агломерации шихты, содержащей только сульфидную серу, снижает степень десульфурации с 92-97 мас.% до 85-90 мас.%. Это свидетельствует о том, что значительная часть серы в готовом агломерате находится в сульфатной форме. Поэтому в даль-

нейшем следует рассматривать термодинамические и кинетические закономерности диссоциации сульфатов щелочноземельных металлов.

Результаты и обсуждения

В работе [17] указывается, что чистый $CaSO_4$ начинает разлагаться на воздухе при 1200°С, а $BaSO_4$ – при 1510°С. По данным [18] температуры начала и максимальной скорости разложения сульфатов магния, кальция и бария соответственно равны (890 и 1150°С), (900 и 1375°С), (1300-1400°С). Однако термическая устойчивость сульфатов существенным образом зависит от присутствия окислов железа, кремния и алюминия и содержания кислорода в газовой фазе.

Методом ДТА в сочетании с химическим и рентгеноструктурным анализом твердых продуктов установлено, что разложение чистого $CaSO_4$ в токе азота начинается около 1220°С. В то же время, в токе кислорода или его смеси с SO_2 в отношении 1:1 до 1300°С не обнаруживается эндотермического пика, соответствующего диссоциации $CaSO_4$. Добавка Al_2O_3 к сульфату кальция вызывает диссоциацию последнего в токе азота уже при 1000°С с достижением максимальной скорости при 1180°С. Замена Al_2C_3 на SiO_2 и Fe_2O_3 снижает температуру разложения сульфата, но во всех случаях характерно отсутствие свободной окиси кальция и наличие двойных окислов типа ферритов, алюминатов и силикатов кальция. Эти экспериментальные данные коррелируют с ранее полученными по взаимодействию сульфата кальция с окислами железа, кремния и алюминия в азоте и на воздухе.

На рис. 1 приведены результаты, из которых видно, что при температурах 1000-1300°С в азоте диссоциация сульфата кальция имеет место в брикетах без добавок и с добавками SiO_2, Fe_2O_3 и Al_2O_3, на воздухе разложение $CaSO_4$ даже при 1400°С практически не идет. Наиболее активно десульфурация протекает в смеси $CaSO_4$ и SiO_2.

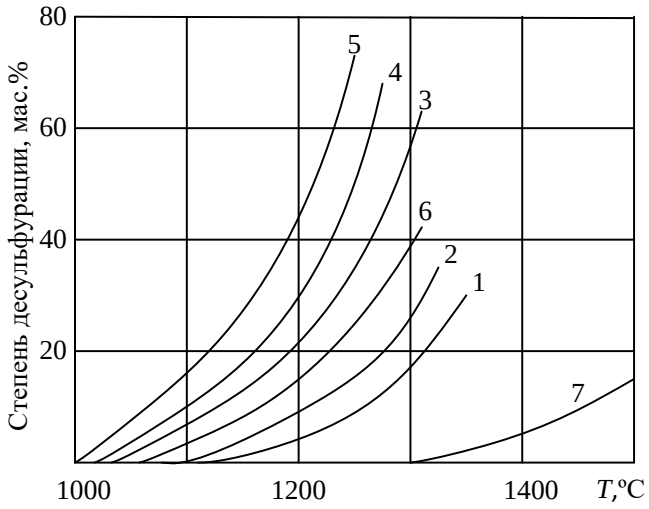

Рис. 1. Зависимость степени десульфурации сульфата кальция от температуры при обжиге в течение 30 мин. В токе азота (кривые 1 – 6) и на воздухе (кривая 7). 1, 2, 3, 4 – 100, 90, 70, 50 мас.% $CaSO_4$ в смеси с Fe_2O_3. 5, 6 – 70 мас.% $CaSO_4$ в смеси с SiO_2 и Al_2O_3. 7 – 100 мас.% $CaSO_4$

Для объяснения этих результатов рассмотрим термодинамический анализ реакций

$$CaSO_4 + Al_2O_3 = CaAl_2O_4 + SO_2 + ½O_2 \quad (13)$$

$$CaSO_4 + SiO_2 = CaSiO_3 + SO_2 + ½O_2 \quad (14)$$

$$CaSO_4 + Fe_2O_3 = CaFe_2O_4 + SO_2 + ½O_2 \quad (15)$$

$$CaSO_4 = CaO + SO_2 + ½O_2 \quad (16)$$

Для реакций (15) и (16), используя величины стандартного изобарного потенциала ΔG°, рассчитали произведение равновесных давлений сернистого газа и кислорода по уравнению

$$\ln\left(P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{½}\right)_p = \Delta G^\circ / RT \quad (17)$$

Графическая визуализация уравнения (17) в виде зависимости величины P_{SO_2} от температуры показана на рис. 2.

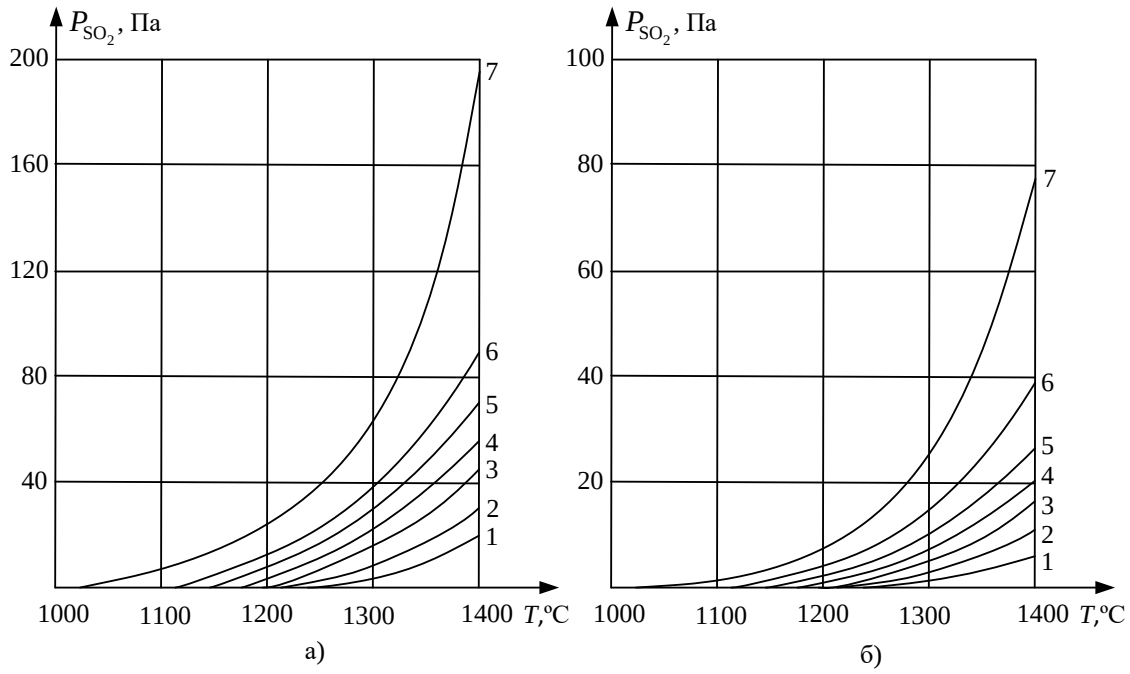

Рис. 2. Температурная зависимость равновесного парциального давления P_{SO_2}.

а) – для реакции 15, б) – для реакции 16 при давлении кислорода,
Па: 1 – $2.1\cdot10^4$, 2 – 10^4, 3 – $5\cdot10^3$, 4 – $2\cdot10^3$, 5 – 10^3, 6 – $5\cdot10^2$, 7 – 10^2

Из указанных зависимостей можно оценить влияние добавок Fe_2O_3 и $CaSO_4$ и состава газовой атмосферы на изменение температурного интервала диссоциации сульфата кальция. Для этого воспользуемся уравнением изотермы реакции:

$$\Delta G = RT\left[\ln\left(P_{SO_2}\cdot P_{O_2}^{½}\right) - \ln\left(P_{SO_2}\cdot P_{O_2}^{½}\right)_p\right], \quad (18)$$

где: $\ln\left(P_{SO_2}\cdot P_{O_2}^{½}\right)$ – произведение давлений газов в печной атмосфере; $\ln\left(P_{SO_2}\cdot P_{O_2}^{½}\right)_p$ – произведение равновесных давлений газов, вычисленных по уравнению (17).

Из термодинамики известно, что химическая реакция протекает только в случае $\Delta G<0$ или в соответствии с уравнением (18) при условии: $\left(P_{SO_2}\cdot P_{O_2}^{½}\right) < \left(P_{SO_2}\cdot P_{O_2}^{½}\right)_p$, используя которое, нетрудно убедится, что добавка Fe_2O_3 и $CaSO_4$ снизит температуру начала диссоциации при P_{O_2} =1,013247·10^3Па и P_{SO_2} =1.066235Па на 150ºС, а уменьшение содержания кислорода до 1.013247·10^5Па при P_{SO_2} =1.013247Па – на 125 ºС.

Расчёты, подобные положенным в основу графиков 1 – 2, можно провести для реакций (13) и (14). Учитывая, что свободные энергии образования силикатов и алюминатов кальция составляют 125.4 и 20.9 кДж/моль, влияние SiO_2 и Al_2O_3 на диссоциацию $CaSO_4$ должно быть соответственно сильнее или слабее Fe_2O_3, для которой $\Delta G°$ =66.88 кДж/моль.

Этот вывод справедлив при равных содержаниях сопоставляемых окислов в смеси с $CaSO_4$.

Следовательно, термодинамический анализ качественно объясняет наблюдаемую эксперимен-

тально интенсификацию диссоциации сульфатов с повышением температуры, снижением парциального давления кислорода в печной атмосфере и введением добавок SiO_2, Fe_2O_3 и Al_2O_3.

Заметим, что термодинамический фактор будет определять конечное содержание серы в окисных смесях только в тех случаях, когда сульфаты диссоциируют при температурах, незначительно превышающих температуру начала процесса $T_{нач}$, определяемую из графиков рис. 2. В случае быстрого нагрева до температур, превышающих $T_{нач}$ на 100-150°С, оценить влияние различных факторов на конечное содержание серы в смеси возможно, только имея данные по кинетике разложения сульфатов. Для условий аглопроцесса таких работ нет.

В исследовании [19] сульфат кальция синтезировали путём длительного окислительного обжига при 900-1000°С офлюсованных известняком брикетов из сульфидсодержащих концентратов, а затем исследовали его диссоциацию в температурном интервале 100-1350°С.Установлено, что при температуре T>1700°С, и где жидкие фазы не появляются.

Имитирующим звеном разложения $CaSO_4$ является реакция твердофазного образования феррита, и скорость процесса определяется плотностью образцов. Повышение температуры боле 1200°С приводит к интенсивному шлакообразованию. В этом случае скорость десульфурации резко увеличивается, а медленным звеном становится удаление газообразных продуктов реакций по порам брикета. Характерно, что в области температур 1250-1300°С изменение содержания кислорода в газовой сфере практически не оказывается на конечном содержании серы в образцах [20].

Приведенные данные показывают, что в окислительных и слабоокислительных условиях сульфаты разлагаются при температуре 1100°С в случае, если обеспечен их контакт с окислами кремния и железа или алюминия. Появление расплава ускоряет массообмен и способствует обессериванию. Однако следует иметь в виду, что при этом интенсифицируется жидкофазное спекание, тормозящее газовыделение.

В условиях аглопроцесса в целом атмосфера окислительная, хотя в отдельных микрообъемах вблизи горящих частичек кокса возможен восстановительный потенциал газовой фазы. Поэтому имеет смысл рассмотреть равномерное соотношение между сульфатной и сульфидной серой в различных газовых средах.

Проводится термодинамический анализ реакции: $CaS + 4CO_2 = CaSO_4 + 4CO$.

В которой P_{O_2} определяется газовой смесью CO_2 и CO. Показано, что сульфаты кальция более вероятны, чем сульфиды при температурах 1000-1200°С при $P_{CO_2} \cdot P_{CO} \geq 20$.

Представление о степени восстановления сульфатов за время высокотемпературной обработки слоя в аглопроцессе тоже можно получить из данных табл. 3.

Таблица 3

Влияние окислительного потенциала системы на процесс восстановления $CaSO_4$

Температура, °С	Содержание сульфидной серы (мас. %), при отношении CO_2:CO				Время, мин
	3	5	10	20	
500	2.0				5
1000	4.4 18.0 26.2	 22.4	 3.6	 0.1	2 5 10
1100	19.7	7.1	0.54	0.1	10
1200	3.5 5 10.3	 3.5	 0.3	 0.1	2 5 10

Данные табл. 3 согласуются с термодинамическими расчетами и показывают, что восстановление сульфата кальция начинается при температуре 900°С. Наибольшая скорость восстановления наблюдается при температуре 1000°С и сравнительно высоком содержании восстановителя – CO_2:CO=3:1. Рост температуры замедляет газообмен в слое и вызывает кинетические торможения процесса. Снижение восстановительного потенциала газовой фазы до соотношения CO_2:CO=20:1 делает термодинамически невозможным восстановление и содержание сульфидной серы стремится к нулю. Следует заметить, что даже в восстановительной среде за 2-5 мин при T>1200°С степень газового восстановления сульфата кальция не превышает 3-5 мас.%.

В агломерационном процессе возможен контакт сульфатов не только с газообразным, но и с твердым восстановителем.

Рассмотрим реакции восстановления барита и сульфата кальция: $BaSO_4 + 4CO = BaS + 4CO_2$ и $CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$, данные по которым сведены в табл. 4.

Таблица 4

Степень восстановления сульфатов

Температура, °С	Время, мин	Степень восстановления твёрдым углеродом, мас.%		Степень восстановления CO, мас.%	
		$BaSO_4$	$CaSO_4$	$BaSO_4$	$CaSO_4$
600	60	7.54	0.41		
650	60		1.71	5.14	1.05
700	60	17.7	9.29	42.8	3.28
750	60		66.6		36.23
800	60	98.26	89.9	98.0	
900	60	100	94.8	99.1	100
1000	60			100	

Как ясно из таблицы, опыты были проведены в условиях, не соответствующих агломерационному процессу как по времени, так и по температуре. Однако приведенные данные показывают, что восстановление твердым углеродом менее эффективно, чем CO, поэтому в высокотемпературной зоне во время спекания вряд ли следует ожидать степени восстановления большей, чем указанно в работе [10] для 1200°C.

Заключение

Представленный анализ термохимических реакций с серосодержащими минералами, показывает, что практическое отсутствие данных по кинетике в условиях, приближенных к аглопроцессу, делает невозможным предсказать их роль при десульфурации аглоруды. Достаточно определенно можно утверждать, что с наибольшей скоростью протекают реакции разложения сульфата кальция и бария в присутствии окислов кремния, железа и алюминия.

При температурах аглопроцесса 1200-1400°C, когда через расплав обеспечен хороший контакт $BaCO_4$ и $CaSO_4$ с Fe_2O_3 и SiO_2, определять степень десульфурации аглоспека будут реакции (13-15).Образование вторичных сульфатов кальция при получении офлюсованного агломерата за время интенсивного нагрева слоя не должно получать существенного развития. Однако, сульфатизация влажной шихты может заметно увеличить количество термостойких сульфатов. Для выработки рекомендаций, позволяющих ускорить диссоциацию сульфатов, помимо детального изучения кинетики этих реакций необходим анализ влияния технологических факторов на десульфурацию аглоспеков.

Литература

1. Li J., An H.-F., Liu W.-X., Yang A.-M., Chu M.-S. Effect of basicity on metallurgical properties of magnesium fluxed pellets // Journal of Iron and Steel Research International. 2020. № 27 (3). P. 239 – 247.

2. Пучков А.Ю., Лобанева Е.И., Култыгин О.П. Алгоритм прогнозирования параметров системы переработки отходов апатит-нефелиновых руд // Прикладная информатика. 2022. Т. 17. № 1. С. 55 – 68.

3. Meshalkin, V.P., Bobkov, V.I., Dli, M.I., Fedulov, A.S. Mathematical simulation of chemical and energo-technological processes and procedures of coke fines burning in agglomerated layer // CIS Iron and Steel Review. 2020. 19. P. 13 – 17.

4. Dli M.I., Vlasova E.A., Sokolov A.M., Morgunova E.V. Creation of a chemical-technological system digital twin using the Python language // Journal of Applied Informatics. 2021. Vol. 16. № 1 (91). P. 22 – 31.

5. Belyakov N.V., Nikolina N.V. Plant protection technologies: From advanced to innovative // Journal of Physics: Conference Series. 2021. № 1942 (1). P. 012072.

6. Meshalkina V.P., Bobkov V.I., Dli M.I., Garabadzhiu A.V., Panchenko S.V., Orekhov V.A. Experimental Studies of the Physicochemical Process of Heating Ore Phosphorites // Russian Journal of General Chemistry. 2023. Vol. 93. № 3. P. 686 – 693.

7. Meshalkin V.P., Orekhov V.A., Dli M.I., Bobkov V.I., Chistyakova T.B. Method to Calculate the Limiting and Optimal Conditions of the Chemical and Energy Engineering Process of Calcination of Lump and Pelletized Phosphate Ore Raw Materials on the Grate of a Traveling-Grate Roasting Machine // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2023. Vol. 57. № 4. P. 450 – 458.

8. Zhu X., Ji Y.A digital twin-driven method for online quality control in process industry // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2022. № 119 (5-6). P. 3045 – 3064.

9. Shekhovtsov V.V., Vlasov V.A., Skripnikova N.K., Semenovykh M.A. Structure Formation of Concrete Systems Modified By Nonstandard Particles // Russian Physics Journal. 2021. № 63 (9). P. 1590 – 1595.

10. Bobkov V.I., Dli M.I., Sokolov A.M., Rubin Y.B. Analysis of chemical-metallurgical agglomeration processes during charge sintering // CIS Iron and Steel Review. 2020. № 20. P. 7 – 11.

11. Ming Yan, Xinnan Song, Jin Tian, Xuebin Lv, Ze Zhang, Xiaoyan Yu and Shuting Zhang. Construction of a New Type of Coal Moisture Control Device Based on the Characteristic of Indirect Drying Process of Coking Coal // Energies 2020. № 13 (16). P. 4162.

12. Tomtas P., Skwiot A., Sobiecka E., Obraniak A, Ławińska K., Olejnik T.P. Bench Tests and CFD Simulations of Liquid-Gas Phase Separation Modeling with Simultaneous Liquid Transport and Mechanical Foam Destruction // Energies. 2021. № 14 (6). P. 1740.

13. Nayak D., Ray N., Dash N., (...), Pati S., De P.S. Induration aspects of low-grade ilmenite pellets: Optimization of oxidation parameters and characterization for direct reduction application // Powder Technology. 2021. № 380. P. 408 – 420.

14. Li J., An H.-F., Liu W.-X., Yang A.-M., Chu M.-S. Effect of basicity on metallurgical properties of magnesium fluxed pellets // Journal of Iron and Steel Research International. 2020. № 27 (3). P. 239 – 247.

15. Wang S., Guo Y., Zheng F., Chen F., Yang L. Improvement of roasting and metallurgical properties of fluorine-bearing iron concentrate pellets // Powder Technology. 2020. № 376. P. 126 – 135.

16. Kossoy A. Effect of thermal inertia-induced distortions of DSC data on the correctness of the kinetics evaluated // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2021. Т. 143. № 1. P. 599 – 608.

17. Tian Y., Qin G., Zhang Y., Zhao L., Yang T. Experimental research on pellet production with boron-containing concentrate // Characterization of Minerals, Metals, and Materials. 2020. P. 91 – 102.

18. Tian H., Pan J., Zhu D., Wang D., Xue Y. Utilization of Ground Sinter Feed for Oxidized Pellet Production and Its Effect on Pellet Consolidation and Metallurgical Properties // Minerals, Metals and Materials Series. 11th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. 2020. P. 857 – 866.

19. Matkarimov S.T., Berdiyarov B.T., Yusupkhodjayev A.A. Technological parameters of the process of producing metallized iron concentrates from poor raw material // International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering. 2019. № 8 (11). P. 600 – 603.

20. Орехов В.А. Цифровизированное многомасштабное моделирование тепло-технологических рудовосстановительных процессов в электротермической фосфорной печи // Энергобезопасность и энергосбережение. 2023. № 4. С. 31 – 35.

References

1. Li J., An H.-F., Liu W.-X., Yang A.-M., Chu M.-S. Effect of basicity on metallurgical properties of magnesium fluxed pellets. Journal of Iron and Steel Research International. 2020. № 27 (3). P. 239 – 247.

2. Puchkov A.Ju., Lobaneva E.I., Kultygin O.P. Algoritm prognozirovanija parametrov sistemy pererabotki othodov apatit-nefelinovyh rud. Prikladnaja informatika. 2022. T. 17. № 1. S. 55 – 68.

3. Meshalkin, V.P., Bobkov, V.I., Dli, M.I., Fedulov, A.S. Mathematical simulation of chemical and energotechnological processes and procedures of coke fines burning in agglomerated layer. CIS Iron and Steel Review. 2020. 19. P. 13 – 17.

4. Dli M.I., Vlasova E.A., Sokolov A.M., Morgunova E.V. Creation of a chemical-technological system digital twin using the Python language. Journal of Applied Informatics. 2021. Vol. 16. № 1 (91). P. 22 – 31.

5. Belyakov N.V., Nikolina N.V. Plant protection technologies: From advanced to innovative. Journal of Physics: Conference Series. 2021. № 1942 (1). P. 012072.

6. Meshalkina V.P., Bobkov V.I., Dli M.I., Garabadzhiu A.V., Panchenko S.V., Orekhov V.A. Experimental Studies of the Physicochemical Process of Heating Ore Phosphorites. Russian Journal of General Chemistry. 2023. Vol. 93. № 3. P. 686 – 693.

7. Meshalkin V.P., Orekhov V.A., Dli M.I., Bobkov V.I., Chistyakova T.B. Method to Calculate the Limiting and Optimal Conditions of the Chemical and Energy Engineering Process of Calcination of Lump and Pelletized Phosphate Ore Raw Materials on the Grate of a Traveling-Grate Roasting Machine. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2023. Vol. 57. № 4. P. 450 – 458.

8. Zhu X., Ji Y.A digital twin-driven method for online quality control in process industry. International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2022. № 119 (5-6). P. 3045 – 3064.

9. Shekhovtsov V.V., Vlasov V.A., Skripnikova N.K., Semenovykh M.A. Structure Formation of Concrete Systems Modified By Nonstandard Particles. Russian Physics Journal. 2021. № 63 (9). P. 1590 – 1595.

10. Bobkov V.I., Dli M.I., Sokolov A.M., Rubin Y.B. Analysis of chemical-metallurgical agglomeration processes during charge sintering. CIS Iron and Steel Review. 2020. № 20. P. 7 – 11.

11. Ming Yan, Xinnan Song, Jin Tian, Xuebin Lv, Ze Zhang, Xiaoyan Yu and Shuting Zhang. Construc-tion of a New Type of Coal Moisture Control Device Based on the Characteristic of Indirect Drying Process of Coking Coal. Energies 2020. № 13 (16). P. 4162.

12. Tomtas P., Skwiot A., Sobiecka E., Obraniak A, Ławińska K., Olejnik T.P. Bench Tests and CFD Simulations of Liquid-Gas Phase Separation Modeling with Simultaneous Liquid Transport and Mechanical Foam Destruction. Energies. 2021. № 14 (6). P. 1740.

13. Nayak D., Ray N., Dash N., (...), Pati S., De P.S. Induration aspects of low-grade ilmenite pellets: Optimization of oxidation parameters and characterization for direct reduction application. Powder Technology. 2021. № 380. P. 408 – 420.

14. Li J., An H.-F., Liu W.-X., Yang A.-M., Chu M.-S. Effect of basicity on metallurgical properties of magnesium fluxed pellets. Journal of Iron and Steel Research International. 2020. № 27 (3). P. 239 – 247.

15. Wang S., Guo Y., Zheng F., Chen F., Yang L. Improvement of roasting and metallurgical properties of fluorine-bearing iron concentrate pellets. Powder Technology. 2020. № 376. P. 126 – 135.

16. Kossoy A. Effect of thermal inertia-induced distortions of DSC data on the correctness of the kinetics evaluated. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2021. T. 143. № 1. P. 599 – 608.

17. Tian Y., Qin G., Zhang Y., Zhao L., Yang T. Experimental research on pellet production with boron-containing concentrate. Characterization of Minerals, Metals, and Materials. 2020. P. 91 – 102.

18. Tian H., Pan J., Zhu D., Wang D., Xue Y. Utilization of Ground Sinter Feed for Oxidized Pellet Production and Its Effect on Pellet Consolidation and Metallurgical Properties. Minerals, Metals and Materials Series. 11th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. 2020. P. 857 – 866.

19. Matkarimov S.T., Berdiyarov B.T., Yusupkhodjayev A.A. Technological parameters of the process of producing metallized iron concentrates from poor raw material. International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering. 2019. № 8 (11). P. 600 – 603.

20. Orehov V.A. Cifrovizirovannoe mnogomasshtabnoe modelirovanie teplo-tehnologicheskih rudovosstanovitel'nyh processov v jelektrotermicheskoj fosfornoj pechi. Jenergobezopasnost' i jenergosberezhenie. 2023. № 4. S. 31 – 35.