

## СУЛЬФАТИЗИРУЮЩИЙ ОБЖИГ СФАЛЕРИТА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

А. А. Парфенов

При сульфатизирующем обжиге медно-цинковых концентратов и промпродуктов труднее всего достичь высокой степени сульфатизации цинка.

При изучении причин этого явления основное внимание следует уделить кинетике реакции образования сульфата цинка.

Кинетике окисления сфалерита посвящено много работ [1, 2, 4, 6]. Представлялось, однако, необходимым исследовать скорость окисления сульфида цинка в воздушной и газовой средах, соответствующих условиям сульфатизирующего обжига с применением более совершенной методики [5].

Опыты проводились с природным сфалеритом:  $Zn=64,1\%$ ,  $S=31,78\%$ ,  $Fe=3,68\%$ . Крупность частиц минерала —  $0,246 + 0,208$  м.м. Математическим анализом кривых 2, 3,

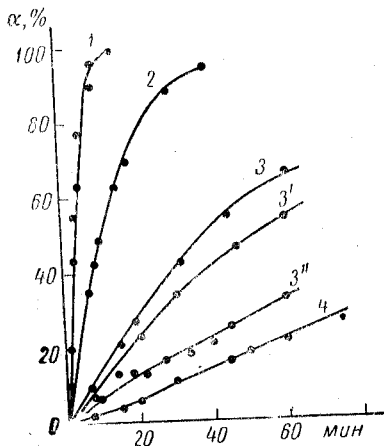


Рис. 1. Кинетика десульфуризации сфалерита при различных температурах и содержаниях кислорода в газовой среде: 1 — 800° С, 21% O<sub>2</sub>; 2 — 750° С, 21% O<sub>2</sub>; 3 — 700° С, 21% O<sub>2</sub>; 3' — 700° С, 15% O<sub>2</sub>; 4 — 650° С, 21% O<sub>2</sub>

4 (рис. 1) устанавливается закономерность изотермического процесса, описываемая уравнением Бэнхэма,

$$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = \lg b + m \lg \frac{\tau}{\tau_{\text{инд}}}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — степень десульфуризации;  $\tau_{\text{инд}}$  — время индукционного периода.

Графически обработанными данными уравнения (1) (рис. 2) устанавливается та величина  $\alpha$ , при которой определяется концентрация образовавшейся окиси цинка, отвечающая окончанию индукционного периода ( $\alpha = 0,2$  — пунктирная линия, параллельная оси абсцисс). Скорость процесса определяется продолжительностью индукционного периода и значениями тангенса угла наклона линий, поэтому наблюдаемую константу скорости  $k$ , выраженную в долях прореагировавшего сульфида в единицу времени, можно представить как долю сульфида, прореагировавшего за время индукционного периода  $k = \frac{\alpha}{\tau_{\text{инд}}}$ .

Кажущаяся энергия активации процесса окисления сфалерита составляет 49900 кал/моль, что свидетельствует о кинетическом режиме протекания процесса в изученном интервале температур.

Зависимость скорости окисления сфалерита от концентрации кислорода, при процессе во внешней кинетической области, изучалась в средах, содержащих 4, 15 и 21% кислорода при

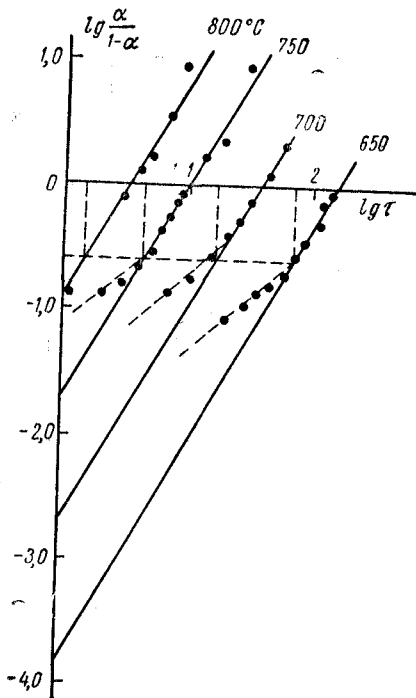


Рис. 2. Изменение значений  $\frac{\alpha}{1-\alpha}$  во времени при разных температурах

700° С. Математический анализ кривых (рис. 1, кривые 3, 3' и 3'') свидетельствует о линейной зависимости величины константы скорости от содержания кислорода  $k = a C^{0,5}$ , что указывает на нулевой порядок реакции по кислороду [5] и соответствует образованию в первичном акте сульфата цинка.

Многочисленные работы по окислению сульфидов доказывают, что получить сульфат непосредственно окислением сульфидов можно только при низких температурах за длительное время. При обычных же для обжига температурах (650—750° С) «первичный» сульфат вообще не образуется [3] вследствие развития реакций типа  $MeS + MeSO_4 \rightarrow MeO + SO_2$ . Химический анализ окисленных образцов сфалерита, полученных в предыдущих опытах, обнаруживает практическое отсутствие сульфата цинка, как самостоятельной фазы. Введение сернистого ангидрида в дутье при обжиге чистого сульфида цинка не дает заметного повышения содержания сульфата в огарке, но значительно снижает скорость окисления. Анализ газовой смеси на  $SO_2$  позволяет определить степень превращения сернистого ангидрида в серный. Смесь сернистого газа и воздуха может подаваться в реактор и минуя платиновый катализатор. Степень сульфатизации и другие результаты опытов определялись фазовым анализом навески, выгружаемой по истечении заданного времени реагирования.

Для сульфатизации использовался порошок химически чистой окиси цинка крупностью — 0,246 + 0,208 мм, полученный дроблением таблеток, и такой же крупности окись цинка, полученная обжигом сфалерита до практически нулевого содержания серы. Как показывают кривые 1 и 10 рис. 3, сульфатизация окиси цинка возможна только при наличии серного ангидрида. Увеличение продолжительности процесса до 60 мин не дает сколько-нибудь существенного возрастания степени сульфатизации. Для создания потока смеси  $SO_3$  и воздуха в реакторе, во избежание протекания реакции во внешней диффузионной области, изучены зависимости скорости сульфатизации окиси цинка при максимальной температуре (700° С) от концентрации сернистого ангидрида в исходной смеси и от расхода смеси при оптимальной температуре платинового катализатора, обеспечивающей наиболее полное превращение сернистого ангидрида в серный.

Уже 2—3%  $SO_3$ , при расходе дутья 3 л/мин., обеспечивают исключение внешней диффузионной области. В дальнейшем все испытания велись при содержании в исходной смеси 20%  $SO_2$ , что давало в смеси, поступающей в реактор, 8—9%  $SO_3$ .

Характер зависимости степени сульфатизации от времени при разных температурах свидетельствует о быстром наступлении торможения процесса вследствие образования пленки сульфата, препятствующей дальнейшему проникновению серного ангидрида в глубь зерна (рис. 3, кривые 3, 4, 6, 7, 8).

Скорость химического взаимодействия окиси цинка с серным ангидридом при изученных температурах настолько велика, что невозможно уловить детали начального момента процесса. Суммарная скорость процесса определяется, по-видимому, скоростью массопередачи через слой сульфата и граничный слой к поверхности раздела фаз. Об этом свидетельствует также величина условной энергии активации ( $3700 \text{ кал/моль}$ ), полученная построением касательных к кинетическим кривым.

Определяющее значение диффузии в данном процессе подтверждается также опытами по определению влияния крупности частиц окиси цинка на скорость ее сульфатизации при  $500^\circ \text{C}$  (рис. 3, кривые 2, 4, 5, 9). Интересно, что максимальная степень сульфатизации полностью обожженного сфалерита (кривая 5) ниже, чем гранул реактивной окиси цинка той же крупности ( $-0,246 + 0,208 \text{ мм}$ ). Это свидетельствует о влиянии на скорость реакции кристаллической структуры и пористости

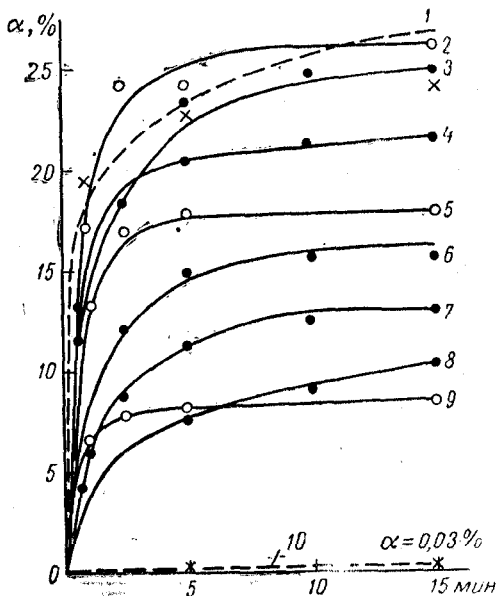


Рис. 3. Кинетика сульфатизации окиси цинка

Содержание в газовой среде при  $700^\circ \text{C}$  и крупности частиц  $(-0,246) - (+0,208) \text{ мм}$ : 1 — 8—9%  $\text{SO}_2$ ; 10 — 20%  $\text{SO}_2$ .

Влияние температуры при 8—9%  $\text{SO}_2$  и крупности частиц  $(-0,246) - (+0,208) \text{ мм}$ : 3 —  $700^\circ$ ; 4 —  $500^\circ$ ; 6 —  $300^\circ$ ; 7 —  $200^\circ$ ; 8 —  $120^\circ$ .

Влияние крупности материала при  $500^\circ \text{C}$  и 8—9%  $\text{SO}_2$ , мм: 2 —  $(-0,175) - (+0,14)$ ; 4 —  $(-0,246) - (+0,208)$ ; 5 —  $(-0,246) - (+0,208)$ , ZnO получен обжигом сфалерита; 9 —  $(-0,830) - (+0,630)$

твердого реагента, что еще раз подтверждает определяющее значение диффузии.

Рассмотренные процессы окисления сульфида цинка и сульфатизации окиси протекают совместно при обжиге сульфида цинка в атмосфере, содержащей серный ангидрид. Содержание  $\text{SO}_2$  в исходном реакционном газе во всех опытах оставалось одинаковым — 20%. Степень превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  на катализаторе колебалась незначительно: в первой серии опытов, где реакционный газ представлял собой смесь 20%  $\text{SO}_2$  с воздухом, содержание  $\text{SO}_3$  в смеси, поступавшей в реактор, было 8—9%. Во второй серии опытов (исходная смесь газов 20%  $\text{SO}_2$ , 80%  $\text{O}_2$ ) в реактор поступал газ с содержанием 10—11%  $\text{SO}_3$ . Необходимо было проследить во времени за нарастанием количества цинка в воднорастворимой (сульфатной) и оксидной фазах.

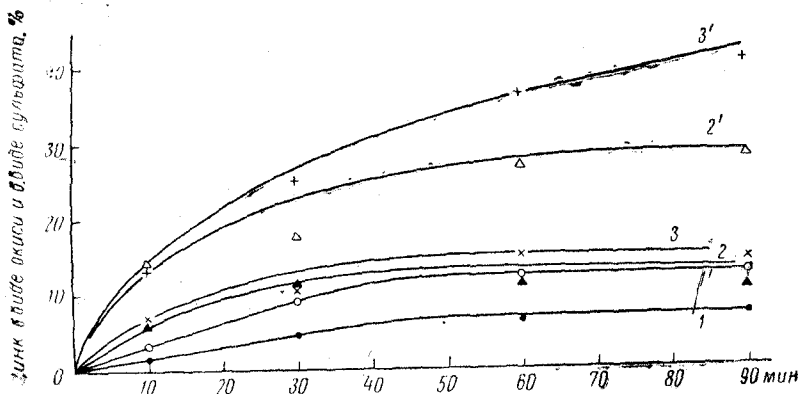


Рис. 4. Изменение содержания  $\text{ZnSO}_4$  (кривые 1, 2, 3) и  $\text{ZnO}$  (кривые 1', 2', 3') во времени при обжиге сфалерита в газовой среде с различными содержаниями кислорода и серного ангидрида

Как показывают кривые 1 и 1' (рис. 4), без обогащения газовой среды кислородом  $\text{ZnS}$  окисляется очень медленно, степень сульфатизации также мала. Но даже небольшое количество образующегося  $\text{ZnO}$  не успевает полностью прореагировать с серным ангидридом.

Резкое обогащение дутья кислородом значительно ускоряет процесс окисления сульфида, но мало влияет на скорость сульфатизации образующегося  $\text{ZnO}$  (рис. 4, кривые 2 и 2').

Еще большее содержание кислорода (92%  $O_2$  и 8%  $SO_2$  в исходной смеси, 5—6%  $SO_3$  в реакционном газе) обеспечивает быстрое окисление  $ZnS$  (рис. 4, кривые 3 и 3'), содержание же сульфата в огарке увеличивается практически в прежнем темпе. Эти данные еще раз свидетельствуют о диффузии как стадии, определяющей скорость образования воднорастворимого сульфата при обжиге сфалерита.

### Заключение

Для более полного перевода цинка в сульфат при обжиге сфалерита и содержащих его сульфидных концентратов необходимо обеспечить: а) наличие в дутье серного ангидрида, что выполнимо при обжиге концентратов, содержащих минералы железа (пирит, халькопирит); б) максимальное увеличение поверхности окиси цинка, доступной для проникновения серного ангидрида, что выполнимо при более тонком измельчении концентрата с последующей грануляцией, а также при введении добавок, способствующих частичному обнажению поверхности зерен от пленки сульфата, мешающей дальнейшей диффузии, но, естественно, не снижающей извлечение цинка в раствор при последующем водном выщелачивании огарка.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Диев Н. П., Окунев А. И. О возможности побочных реакций при окислении сульфида цинка. ДАН СССР, т. ХСVII, № 2, 1954.
  2. Лейзерович Г. Я., Бабина Л. П. Опытное определение скорости окисления цинковой обманки. Цветные металлы, № 3, 1950.
  3. Маргулис Е. В., Пономарев В. Д. О химизме окисления сульфида цинка. АН Каз. ССР, вып. 3, 1960.
  4. Печковский В. В. Исследование роли некоторых окислов в процессе окислительного обжига сульфида цинка. Цветные металлы, № 2, 1954.
  5. Пискунов И. Н. О некоторых закономерностях окисления сернистого железа. Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, № 6, 1961.
  6. Смирнов В. И., Бабенко А. Р. Кинетика окисления сульфидов в кипящем слое. Сб. научн. тр. Уральск. Политехн. ин-та, № 73, 1958.
-