Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLII, вып. 3, 1963 г.

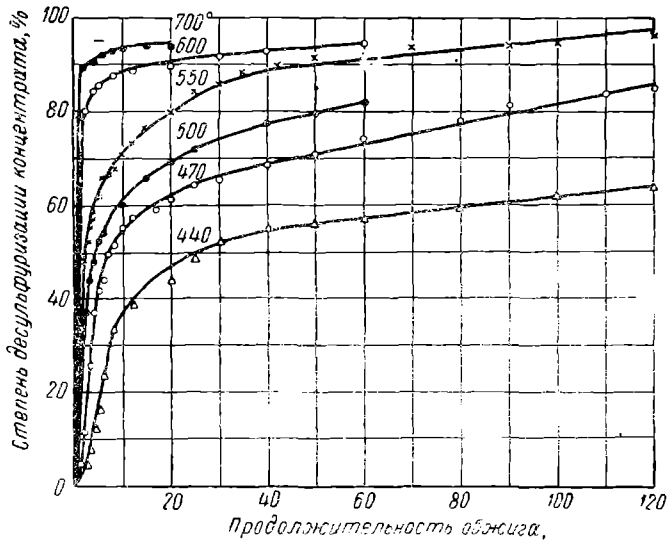
СУЛЬФАТИЗИРУЮЩИЙ ОБЖИГ ПИРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА

Ф. Т. Бумажнов

Пиритные концентраты — один из перспективных видов сырья для получения кобальта. Наиболее распространен в переработке таких концентратов сульфатизирующий обжиг [1, 5, 6]. Установлено, что при сульфатизирующем обжиге пиритного концентрата можно выделить три периода: 1) окислительный; 2) интенсивной сульфатизации; 3) медленной сульфатизации металлов [2]. Настоящая работа имеет целью определить основные факторы, влияющие на процессы в этих периодах обжига пиритного концентрата.

Изучение факторов, оказывающих влияние на процессы окисления пиритного концентрата и сульфатизацию металлов, проводилось в «кипящем» слое на описанных ранее установках [2, 3].

При изучении кинетики диссоциации сульфата кобальта, пирита и взаимодействия сульфата кобальта с сульфидом железа воздушное



исимость десульфуризации концентрата от ратуры и продолжительности обжига

дутье заменялось азотом, предварительно очищенным от кислорода. Взаимодействие сульфата кобальта с сульфидом железа осуществлялось в неподвижном «фильтрующем» слое. Для изучения кинетики диссоциации пирита в установку перед поглотителями вводилось дополнительное устройство для сжигания парообразной серы. В качестве объекта исследований служили: пиритный концентрат, содержащий.

железа 43%, серы 49% и некоторое количество кобальта, меди и цинка; сульфат кобальта, полученный путем обезвоживания при 400° сульфата кобальта классификации ЧДА, и сульфид железа, полученный путем длительной выдержки пирита при 750° в токе чистого азота.

Основным процессом окислительного периода сульфатизирующего обжига является окисление пирита [2]. Из общих положений кинетики гетерогенных процессов известно, что на скорость окисления сульфидов наибольшее влияние оказывают температура, концентрация кислорода в дутье и крупность частиц обжигаемого материала.

Из рис. 1 следует, что скорость окисления концентрата (пирита) резко увеличивается с повышением температуры до 500° Дальнейшее повышение температуры обжига менее интенсивно увеличивает скорость окисления концентрата, что подтверждается расчетом энергии активации суммарного процесса окисления концентрата. Излом прямой на рис. 2 соответствует температуре 500° Угол наклона прямой в интервале 440-500° составляет 34°, а в интервале 500—700° равен 14° что соответствует значению среднетемпературной энергии активации 30880 *кал/мол* для первого интервала температур и 11 440 *кал/мол* для второго.

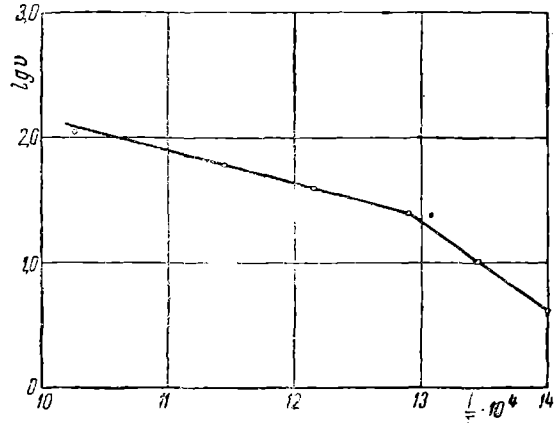


Рис. 2. Зависимость скорости окисления пирита от температуры

Таким образом, до температуры 500° окисление концентрата протекает во внешней кинетической области; выше 500° — переходит в диффузионную область. При 650—700° процесс окисления концентрата несколько интенсифицируется за счет окисления парообразной серы, получающейся при диссоциации пирита.

На рис. 3 приведена зависимость степени десульфуризации концентрата от концентрации кислорода в дутье. Как следует из анализа полученных кривых, зависимость между парциальным давлением кислорода в газовой смеси P_{O_2} и временем τ, необходимым для достижения заданной десульфуризации, может быть выражена в следующем виде:

$$\frac{1}{P_{O_2}^m}$$

где k и m — постоянные величины при постоянной температуре.

Прологарифмировав это выражение, можно убедиться, что между логарифмом парциального давления кислорода в газовой смеси и логарифмом времени, необходимого для достижения заданной степени десульфуризации, существует линейная зависимость, а величина, представляющая собой тангенс угла наклона прямых в системе координат $\lg\tau - \lg P_{O_2}$, позволяет характеризовать эту зависимость для разных температур. До удаления 60% серы, показатель m является постоянной величиной и равен 0,932, т. е. весьма близок единице. Дальнейшее продолжение обжига приводит уменьшению значений m, что обусловлено наложением диффузионных процессов. В аналогичных опытах, проведенных при 470°, показатель m близок к 0,7

Таким образом, с повышением температуры обжига возрастает влияние концентрации кислорода в дутье на скорость окисления пирита.

При температурах обжига выше 500° можно считать скорость окисления концентрата прямо пропорциональной концентрации кислорода в дутье.

Изучение влияния крупности материала (0,05—0,3 *мм*) показало, что при высоких температурах (700°) обжига степень десульфуризации концентрата мало зависит от крупности частиц обжигаемого материала. Наибольших значений разница степеней десульфуризации классов различной крупности достигает в первый момент обжига и очень быстро уменьшается со временем. Максимальная разница степеней десульфуризации не превышает 10%.

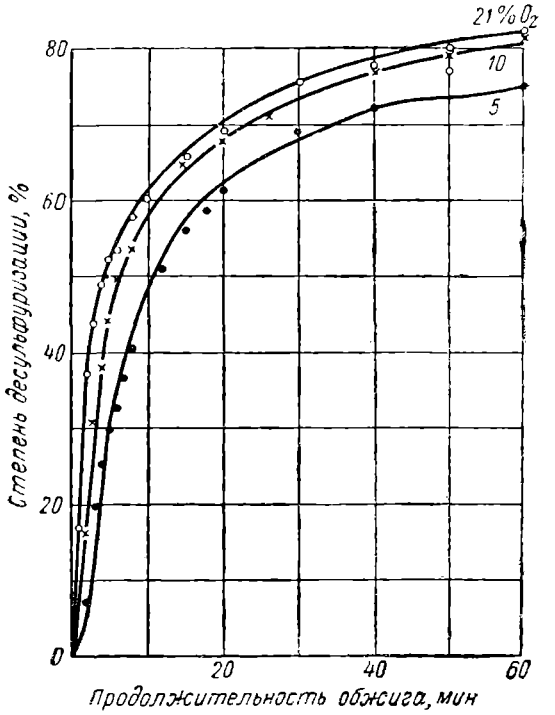


Рис. 3. Зависимость десульфуризации концентрата от концентрации кислорода (21, 10, 5%) в дутье при 500°

Диссоциация пирита в кипящем слое протекает со значительной скоростью уже при 550° и резко увеличивается при дальнейшем повышении температуры (рис. 4). При 700—750° процесс диссоциации и окисления концентрата протекает с соизмеримыми скоростями. При 500° диссоциация пирита протекает чрезвычайно медленно. Из расчета константы скорости диссоциации и зависимости ее от величины $\frac{1}{T}$ (рис. 5) следует, что в интервале 550—750° среднетемпературная энергия активации процесса составляет 32 000 *кал/мол*, е. процесс диссоциации протекает в кинетической области.

Сопоставление степени десульфуризации концентрата при 500° в случае окисления концентрата (рис. 1) и случае диссоциации пирита (рис. 4) показывает, что при 500° и ниже скорость диссоциации пирита чрезвычайно мала по сравнению со скоростью окисления концентрата. Таким образом, до температуры 500° диссоциация пирита не является обязательно последовательной стадией суммарного процесса окисления пирита.

Результаты рентгеноструктурного анализа продуктов обжига в интервале 450—500° подтверждают высказанное положение и указывают на присутствие в обожженном материале двух сосуществующих фаз — пирита и гематита. Полученные данные хорошо согласуются с выводами других исследователей [4].

При высоких температурах, как следует из сопоставления рис. 1 и 4, скорости диссоциации и окисления пирита соизмеримы. Поэтому суммарный акт окисления пирита при высокой температуре слагается из диссоциации пирита и окисления парообразной серы и твердых частиц сульфида железа. Результаты рентгеноструктурного анализа продуктов обжига подтверждают это положение и указывают на присутствие в обожженном материале двух сосуществующих фаз — пирротина и гематита.

В процессе окисления пирита происходит выход ионов кобальта из решетки магнетита и образование свободных окислов кобальта — соединений легко и полно сульфатизирующихся смесями воздуха и сернистого ангидрида. Параллельно с этим протекает процесс ферритизации кобальта. Образование феррита кобальта протекает как за счет взаимо-

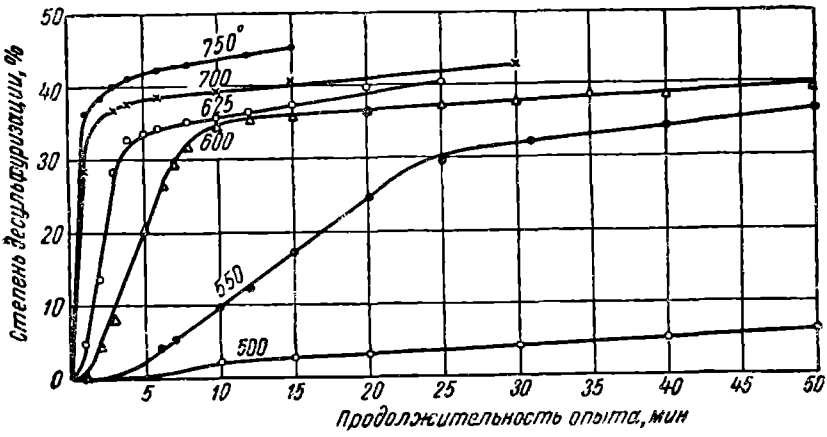


Рис. 4. Зависимость диссоциации пирита от температуры и продолжительности опыта

действия ионов кобальта, не вышедших из решетки магнетита, так, вероятно, и за счет взаимодействия закиси кобальта и окиси железа.

Изучение термической диссоциации искусственного сульфата кобальта в кипящем слое и процесса взаимодействия сульфата кобальта с сульфидом железа в зависимости от температуры показали, что в «кипящем» слое термическая диссоциация сульфата кобальта с заметной скоростью протекает уже при 650° и резко увеличивается с повышением температуры.

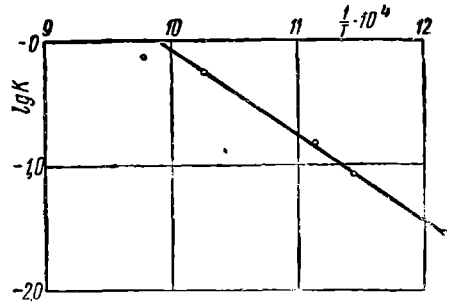


Рис. 5. Зависимость константы скорости диссоциации пирита от температуры

Взаимодействие сульфата кобальта с сульфидом железа с заметной скоростью начинает протекать при 450° и также интенсивно увеличивается с повышением температуры. При всех температурах разложение сульфата кобальта за счет его взаимодействия с сульфидом железа протекает с бóльшей скоростью, чем термическая диссоциация сульфата кобальта. При высоких температурах (700°) взаимодействие сульфата кобальта с сульфидом железа протекает со скоростью, исключающей возможность накопления первичных сульфатов кобальта. Таким образом, и в результате протекания указанного взаимодействия в процессе окисления пирита, т. е. в окислительном периоде сульфатизирующего обжига, происходит образование окисленных соединений кобальта. Расчет процесса термической диссоциации сульфата кобальта и взаимодействия сульфата кобальта с сульфидом железа (по обобщенному топокинетическому уравнению Ерофеева) и константы скорости (по уравнению Саковича) показал, что энергия активации процесса термической диссоциации сульфата кобальта в интервале 650—800° составляет 52 *ккал/мол,* а процесса вза-

имодействия сульфата кобальта сульфидом железа в интерва. 500—700° только 32 *ккал/мол.*

Анализ приведенных выше данных позволяет заключить, что окисление пиритного концентрата является сложным суммарным процессом, скорость которого резко увеличивается с повышением температуры обжига и концентрации кислорода в дутье и менее интенсивно зависит от крупности частиц обжигаемого материала. В результате суммарного процесса окисления пиритного концентрата, т. е. окислительном

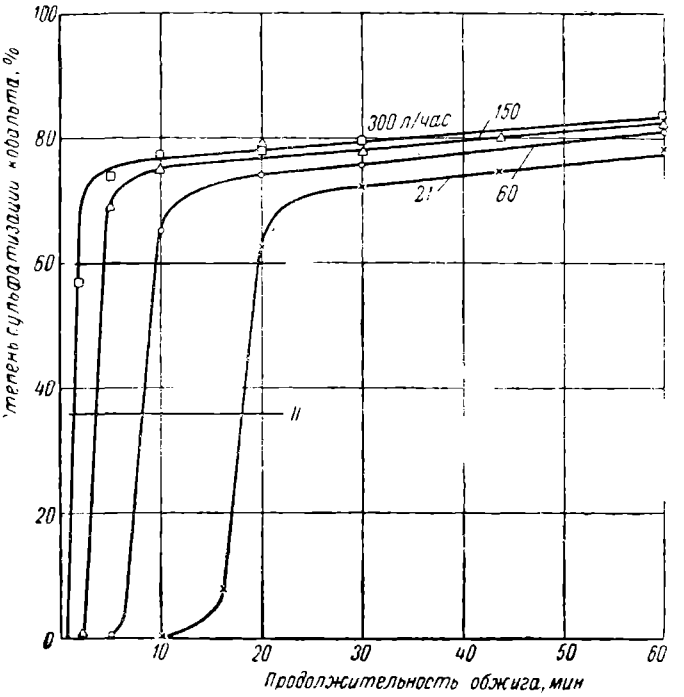


Рис. 6. Зависимость степени сульфатизации кобальта от расхода газовой смеси

периоде сульфатизирующего обжига, происходит подготовка кобальта к сульфатизации в последующем периоде обжига. Подготовка заключается в выходе ионов кобальта из решетки магнетита и образовании свободных окислов кобальта за счет рассмотренных выше процессов. Кроме того, в окислительном периоде образуются окислы железа, которые катализируют реакцию окисления сернистого ангидрида.

На рис. 6 приведена зависимость степени сульфатизации кобальта от продолжительности обжига при различных расходах газовой смеси. С увеличением расхода газовой смеси от 0,1 до 2,3 $м^3/мин$ на 1 *кг* концентрата продолжительность окислительного периода сульфатизирующего обжига уменьшается. Количество кислорода, подаваемого в реакционное пространство при различных расходах газовой смеси, и наблюдение за продолжительностью «горения» концентрата свидетельствуют о том, что окислительный период занимает такой промежуток времени, в течение которого при данном расходе газовой смеси подается количество кислорода, необходимое для полного окисления всей навески концентрата. Таким образом, сокращение продолжительности окислительного периода сульфатизирующего обжига при увеличении расхода газовой смеси прямо пропорционально увеличению количества кислорода, поданного в реакционное пространство. Этот результат хо-

рошо согласуется с приведенными выше данными кинетики окисления концентрата.

Во втором периоде сульфатизирующего обжига, как следует из данных рис. 6, степень сульфатизации кобальта несколько повышается с увеличением расхода газовой смеси. Достигнутое преимущество в степени сульфатизации сохраняется и в последующем периоде обжига. Как видно по участкам кривых, соответствующим второму периоду сульфатизирующего обжига, зависимость между временем τ, необходимым для достижения заданной степени сульфатизации кобальта, и расходом газовой смеси V может быть представлена в виде

$$\tau = k \frac{1}{V^m}$$

По результатам расчета, для сечений *I* и *II* величина m близка к единице. Таким образом, при изменении расхода газовой смеси от 0,1 до 2,3 *м*^{3}/*мин* на 1 *кг* концентрата время, необходимое для достижения заданной степени сульфатизации кобальта, во втором периоде обжига обратно пропорционально количеству газовой смеси (воздуха), поданной в реакционное пространство. При увеличении расхода газовой смеси продолжительность второго периода обжига практически остается постоянной, а продолжительность окислительного периода уменьшается пропорционально количеству кислорода, т. е. пропорционально количеству газовой смеси, поданной в реакционное пространство.

В третьем периоде сульфатизирующего обжига увеличение расхода газовой смеси не изменяет скорости сульфатизации кобальта (рис. 6).

При постоянной температуре и продолжительности обжига между степенью сульфатизации кобальта во втором периоде обжига и величиной $\frac{1}{P_{SO_2}}$ существует линейная зависимость (рис. 7). Аналитически указанная зависимость для 700° может быть выражена уравнением

$$\alpha = 0{,}87 - 0{,}5 \frac{1}{P_{SO_2}}$$

где α — степень сульфатизации кобальта;

P_{SO_2} — парциальное давление сернистого ангидрида в газовой смеси.

Линейная зависимость степени сульфатизации кобальта от величины $\frac{1}{P_{SO_2}}$ сохраняется до 10% сернистого ангидрида в дутье. Дальнейшее увеличение концентрации сернистого ангидрида в дутье не только не приводит к увеличению степени сульфатизации кобальта, но, наоборот, за счет падения активности кислорода снижает ее.

При 650° у кривой $\alpha = f\left(\frac{1}{P_{SO_2}}\right)$ меньший угол наклона (рис. 7), что соответствует меньшему значению m, т. е. при температуре обжига 650° сульфатизация кобальта в меньшей степени, чем при 700°, зависит от концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе. Это объясняется тем, что при 650° система сернистый ангидрид — закись кобальта значительно больше, чем при 700°, удалена от равновесия.

Как видно из рис. 8, при увеличении концентрации сернистого ангидрида в дутье до 10% общий характер кривых сульфатизации кобальта во времени не изменяется, т. е. по-прежнему кривые имеют три участка, отвечающие соответствующим периодам сульфатизирующего обжига. Однако в третьем периоде обжига при 750° и концентрации сернистого ангидрида в дутье 2—10% степень сульфатизации кобальта

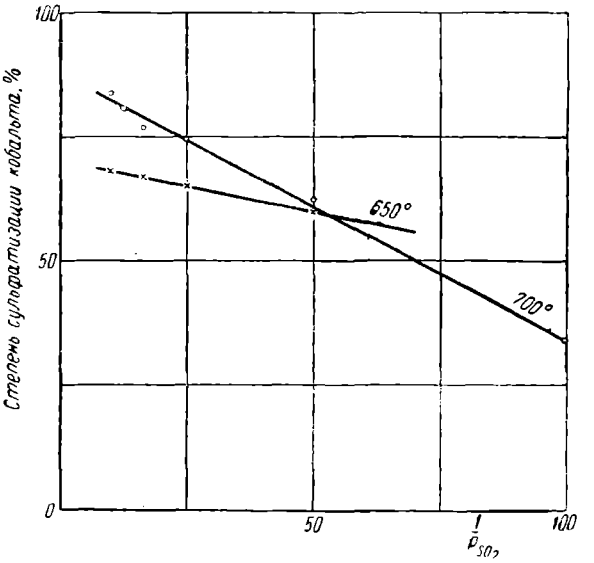


Рис. 7. Математическая обработка данных по зависимости степени сульфатизации кобальта от концентрации сернистого ангидрида в дутье при постоянной продолжительности обжига

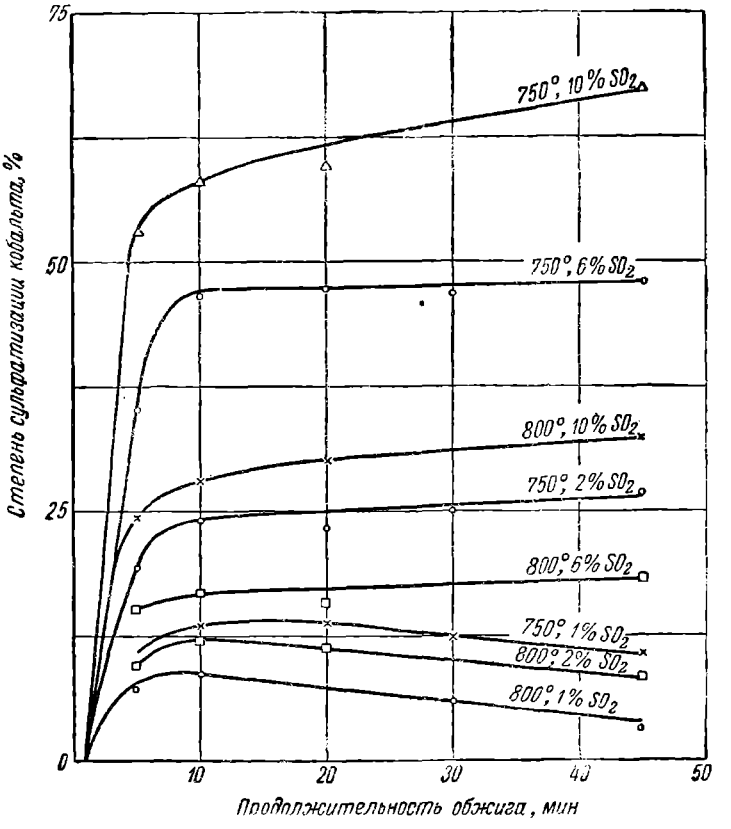


Рис. 8. Зависимость степени сульфатизации кобальта от концентрации сернистого ангидрида в дутье и продолжительности обжига при 750 и 800°

увеличивается во времени, а при концентрации 1% — уменьшается. При температуре обжига 800° наблюдается аналогичная зависимость, но падение степени сульфатизации кобальта во времени наблюдается уже и при 2% сернистого ангидрида в дутье.

Падение степени сульфатизации кобальта во времени при 750—800° обусловлено термической диссоциацией сульфата кобальта при низких концентрациях сернистого ангидрида в газовой фазе.

Определение зависимости степени сульфатизации кобальта во времени в интервале температур, исключающем термическую диссоциацию сульфата кобальта, а также определение степени сульфатизации кобальта при наличии в газовой фазе паров серной кислоты показало, что увеличение концентрации сернистого ангидрида в дутье не увеличи-

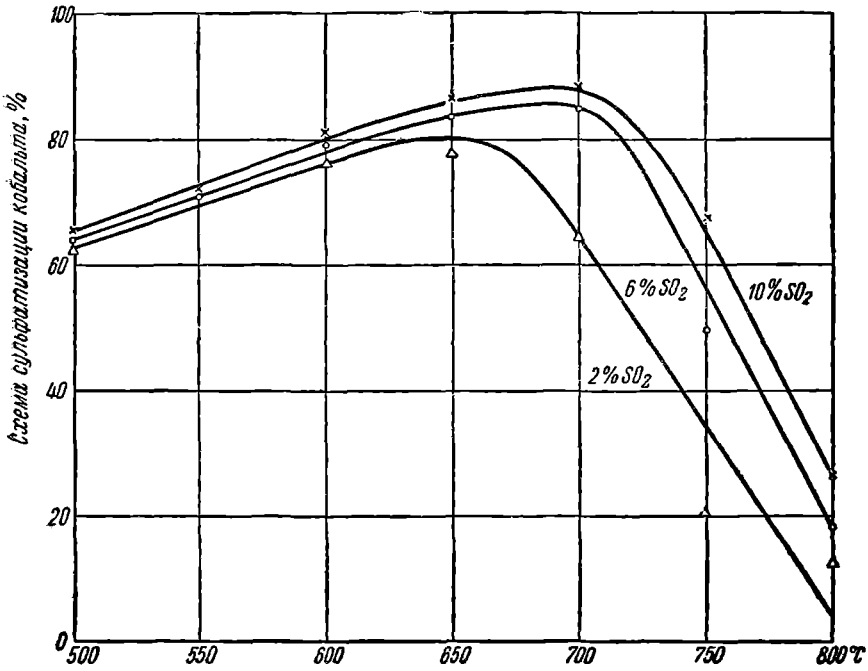


Рис. 9. Зависимость сульфатизации кобальта от температуры при различном содержании сернистого ангидрида в дутье

вает скорости сульфатизации кобальта в третьем периоде обжига. Повышение степени сульфатизации кобальта достигается лишь в периоде интенсивной сульфатизации и не позволяет значительно увеличить извлечение кобальта в третьем периоде сульфатизирующего обжига. Введение паров серной кислоты в газовую фазу повышает извлечение кобальта в среднем на 10%.

Увеличение степени сульфатизации кобальта при введении в газовую фазу паров серной кислоты определяется большими абсолютными значениями отрицательных величин изобарно-изотермического потенциала реакции взаимодействия закиси кобальта с серной кислотой по сравнению с взаимодействием закиси кобальта с серным ангидридом. Кроме того, наличие паров серной кислоты в газовой фазе позволяет извлечь значительную часть ферритного кобальта, чего нельзя достичь при сульфатизации смесями воздуха и сернистого ангидрида.

Из данных рис. 9 следует, что с повышением температуры обжига от 500 до 650—700° степень сульфатизации кобальта увеличивается. Причем изменение концентрации сернистого ангидрида в дутье от 2 до 10% в интервале 500—600° не влияет резко на степень сульфатизации

кобальта. В интервале 650—700° это влияние более существенно. В интервале 700—800° при всех изученных концентрациях сернистого ангидрида в дутье степень сульфатизации кобальта падает и тем больше, чем ниже концентрация сернистого ангидрида. Полученные зависимости степени сульфатизации кобальта от температуры и состава газовой фазы хорошо согласуются с данными термодинамического расчета.

Результаты термодинамического расчета показаны на рис. 10, который построен на основании следующих положений.

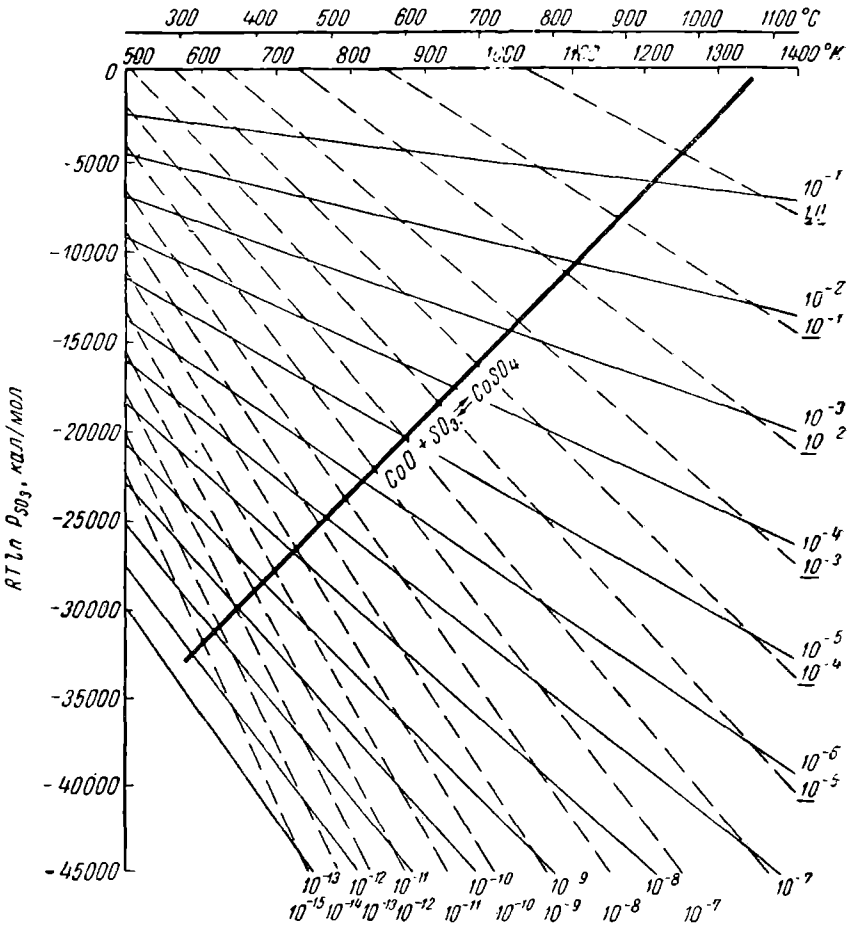


Рис. 10. Зависимость изобарно-изотермического потенциала образования сульфата кобальта от температуры и потенциала в системе от температуры и состава газовой фазы

Образование сульфата кобальта может быть представлено суммарной реакцией

$$CoO + SO_3 \rightleftarrows CoSO_4, \qquad (1)$$

изобарно-изотермический потенциал которой

$$\Delta Z_T^0 = RT \ln P'_{SO_3}.$$

Результаты расчета зависимости ΔZ_T^0 образования сульфата кобальта от температуры показаны на рис. 10 соответствующей прямой.

Потенциал изотермического расширения серного ангидрида при изменении давления от 1 *атм* до P

$$\Delta Z_T = RT \ln P_{SO_3}$$

Рассчитав зависимость потенциала расширения серного ангидрида при различных температурах и давлениях серного ангидрида, получим семейство прямых (сплошные линии), выходящих из точки с координатами $T=0$, $\Delta Z_T^0=0$. В точках пересечения этих прямых с прямой равновесного изобарно-изотермического потенциала для реакции (1) система будет находиться в равновесии, так как

$$\Delta Z_T=\Delta Z_T^0 \quad \text{или} \quad RT\ln P_{SO_3}=RT\ln P'_{SO_3}.$$

Если при заданной температуре $P_{SO_3}>P'_{SO_3}$, то реакция (1) сдвинется вправо — в сторону образования сульфата. При $P_{SO_3}<P'_{SO_3}$, напротив, будет наблюдаться диссоциация сульфата кобальта. Таким образом, зная концентрацию сернистого ангидрида в газовой смеси (см. таблицу), можно определить направление реакции (1).

С другой стороны, величина парциального давления серного ангидрида при заданной температуре определяется реакцией

$$SO_2+\frac{1}{2}O_2\rightleftarrows SO_3, \qquad (2)$$

изобарно-изотермический потенциал которой

$$\Delta Z_T=RT\ln K_p=RT\left(\ln P_{SO_2}P_{O_2}^{\frac{1}{2}}-\ln P_{SO_3}\right)$$

Зависимость парциального давления серного ангидрида от температуры и состава газовой смеси

Смесь,	Равновесное парциальное давление серного ангидрида при температуре (*град*), *атм*					
	600	650	700	750	800	850
SO_2 — 1, O_2 — 20,8, N_2 — 78,2	0,0080	0,0068	0,00533	0,00343	0,00278	0,00200
SO_2 — 2, O_2 — 20,6, N_2 — 77,4	0,0160	0,0135	0,0105	0,00684	0,00552	0,00400
SO_2 — 6, O_2 — 19,7, N_2 — 74,3	0,0477	0,0399	0,0314	0,01998	0,0162	0,01170
SO_2 — 10, O_2 — 18,9, N_2 — 71,1	0,0787	0,0652	0,0507	0,0326	0,0263	0,0191

Придавая различные значения произведению $P_{SO_2}P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$ при определенных P_{SO_3}, можно определить изобарно-изотермический потенциал в системе при различных содержаниях кислорода, серного и сернистого ангидрида. В результате расчета ΔZ_T получается семейство прямых (рис. 10, штриховые линии), выходящих из точки с координатами $T=0$; $\Delta Z_T=21\,600$ *кал/мол*. Полученное семейство прямых указывает, каким должно быть произведение $P_{SO_2}P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$, чтобы обеспечить заданное парциальное давление серного ангидрида.

Как видно на рис. 10, при 750° равновесное значение P_{SO_3} для реакции (1) равно 10^{-3} *атм*. Чтобы поддержать это значение в системе, необходимо иметь произведение $P_{SO_2}P_{O_2}^{\frac{1}{2}}=10^{-3}$ *атм* (точнее, несколько менее этой величины) Таким образом, при этих условиях система находится в равновесии. Если температуру повысить до 800°, то, как следует из рисунка, величина P_{SO_3} будет меньше упругости диссоциации сульфата и реакция (1) будет сдвинута влево, т. е. будет наблюдаться диссоциация сульфата кобальта.

Чтобы предотвратить диссоциацию сульфата кобальта при этой температуре, необходимо парциальное давление серного ангидрида в га-

зовой фазе 3 *мм рт. ст.* Такую величину может обеспечить газовая смесь, содержащая около 2% сернистого ангидрида (см. таблицу). Поэтому при концентрации сернистого ангидрида 2% и ниже и температуре 800° степень сульфатизации кобальта уменьшается во времени (рис. 8), т. е. происходит диссоциация сульфата кобальта. Аналогичные расчеты для температуры 750° показывают, что диссоциация сульфата кобальта должна протекать при содержании сернистого ангидрида в газовой смеси 1% и менее.

Как видно из приведенной таблицы, при концентрации сернистого ангидрида в дутье 10% парциальное давление серного ангидрида будет составлять 20,3 *мм рт. ст.*, что незначительно превышает упругость диссоциации сульфата кобальта при 800° Поэтому скорость и степень сульфатизации кобальта в этих условиях будут невелики. Если сопоставить аналогичные величины для температуры 700°, то получим следующие значения: упругость диссоциации сульфата кобальта равна 0,18 *мм рт. ст.*, а парциальное давление серного ангидрида 38 *мм рт. ст.*, что примерно в 200 раз превосходит упругость диссоциации сульфата кобальта. Следовательно, скорость и степень сульфатизации кобальта при этих условиях должны быть значительно большими, чем при 800° и такой же концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе.

Как следует из данных рис. 10, при 500—600° достаточно весьма малых концентраций (1—2%) сернистого ангидрида в дутье, чтобы упругость диссоциации сульфата кобальта была превзойдена в тысячи раз. Поэтому увеличение концентрации сернистого ангидрида в дутье при обжиге пиритно-кобальтового концентрата в этом интервале температур выше 2% не вызывает столь резкого превосходства над упругостью диссоциации сульфата кобальта, а поэтому и менее интенсивно влияет на степень сульфатизации кобальта.

ВЫВОДЫ

1. Определено влияние основных факторов на скорость процессов в различных периодах сульфатизирующего обжига.

На скорость суммарного процесса окисления концентрата наибольшее влияние оказывают концентрация кислорода в газовой фазе, температура и продолжительность обжига. В интервале 450—500° процесс окисления концентрата протекает в кинетической области и энергия активации составляет 30 880 *кал/мол*. При 500° процесс окисления концентрата переходит в диффузионную область, и кажущаяся энергия активации составляет 11 440 *кал/мол*.

При температурах выше 500° скорость окисления концентрата прямо пропорциональна концентрации кислорода в газовой фазе. Крупность концентрата не оказывает существенного влияния на скорость окисления концентрата.

При 650—700° окисление концентрата, его диссоциация и взаимодействие сульфата кобальта с сульфидом железа протекают с соизмеримыми скоростями.

На степень сульфатизации наибольшее влияние оказывают температура обжига, концентрация сернистого ангидрида в газовой фазе и количество дутья до 2,3 *м³/мин* на 1 *кг* концентрата, подаваемого в реакционное пространство.

Между степенью сульфатизации кобальта и величиной $\frac{1}{P_{SO_2}}$ существует линейная зависимость, сохраняющаяся до 10% сернистого ангидрида. Дальнейшее увеличение концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе приводит к падению степени сульфатизации кобальта.

Зависимость степени сульфатизации кобальта от температуры выражается кривой с максимумом (700°).

2. Результаты приведенного термодинамического анализа полученных данных по сульфатизации кобальта находятся в полном согласии с экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лейзерович Г. Я., Лонский И. С. Сульфатизирующий обжиг пиритно-кобальтового концентрата. Сб. тр. ин-та Гинцветмет, 1959, № 15.
2. Бумажнов Ф. Т. Сульфатизирующий обжиг пиритного концентрата. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1963, № 12.
3. Пискунов И. Н. Методика исследований процессов обжига сульфидных материалов. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1960, № 1.
4. Окунев А. И., Поповкина Л. А. Экспериментальное изучение процесса окисления сульфидов термо-весовым методом. Цветные металлы, 1959, № 5.
5. Scharf H. B., Dominguer E. C. Min. Eng., 1956, may.
6. Sahnai Nakabe. J. Metals, 1951, v. 3, N 6.