УДК 669.046.421

В.В.НАПСИКОВ, *аспирант, luxorient@mail.ru*
С.А.МИРВАЛИЕВ, *аспирант, sergey_sl_85@mail.ru*
С.Н.САЛТЫКОВА, *канд. техн. наук, доцент, ssn_58@mail.ru*
Н.М.ТЕЛЯКОВ, *д-р техн. наук, профессор, ptpe_spmi@bk.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный университет

V.V.NAPSIKOV, *post-graduate student, luxorient@mail.ru*
S.A.MIRVALIEV, *post-graduate student, sergey_sl_85@mail.ru*
S.N.SALTYKOVA, *PhD in eng. sc., associate professor, ssn_58@mail.ru*
N.M.TELYAKOV, *Dr. in eng. sc., professor, ptpe_spmi@bk.ru*
Saint Petersburg State Mining University

ОБЖИГ СУЛЬФИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

Развитие теории обжига сульфидных материалов имеет большое значение для понимания физической и химической природы обжига и возможностью управления им.

***Ключевые слова*:** обжиг, управление, сульфид железа.

SULPHIDIC MATERIALS ROASTING IN A FLUIDIZED BED

Development of the oxidation theory of iron sulphide has great importance for understanding the physical and chemical nature of roasting and revealing possibility of its management.

***Key words*:** roasting, handling, iron sulphide.

Известно, что при высоких температурах и недостатке кислорода устойчивой конечной фазой обжига сульфида железа является магнетит. В работе [3] отмечается, что при окислении сульфида железа воздухом порядок реакции по кислороду равен нулю, а лимитирующей стадией процесса является стадия образования метастабильных комплексов.

Авторы [1, 2] предложили теорию образования оксисульфидных комплексов. Согласно этой теории первичными продуктами окисления сульфидов являются оксиды соответствующих металлов, которые при определенных условиях могут сульфатизироваться серным ангидридом, превращаясь во вторичные сульфаты. По этой теории процесс обжига протекает по следующей схеме:

$$2MeS + 3O_2 = 2MeO + 2SO_2,$$

$$SO_2 + 1/2O_2 = SO_3,$$

$$MeO + SO_3(SO_2, O_2) = MeSO_4$$

Исследования, проведенные в «кипящем слое», показали, что возможной реакцией является $3FeS + 2SO_{2г} = Fe_3O_4 + 2{,}5S_2$. Эта реакция протекает автогенно за счет тепла от сжигания образовавшейся серы по реакции $S + O_2 = SO_2$. Все исследования проводились при крупности материала –0,25 – +0,1. Другой особенностью протекания этой реакции является нагретая газовая сплошная фаза, которая предохраняет конденсацию газообразной серы в сплошной или дисперсной фазе. Последнее может быть причиной снижения скорости реакции или даже ее остановки в связи с блокированием сульфида конденсированной серой.

В литературе отсутствуют термодинамические данные по окислению сульфидов металлов в зависимости от агрегатного состояния продуктов реакции. Поэтому нами

была предпринята попытка термодинамических расчетов и определения скорости реакций в зависимости от агрегатного состояния продуктов реакции (табл.1).

В ходе расчета энергии Гиббса с учетом теплоемкости установлено, что реакции № 2,3,5 протекают только при условии предварительного нагрева газа.

Таблица 1

Характеристика термодинамического анализа

№ п/п	Реакция	T, К	ΔG, кДж/моль	K_p
1.	$3FeS + 2SO_{2г} =$	873	83765	9,72449*E*-06
	$= Fe_3O_4 + 2,5S_{2г}$	973	89301	1,60597*E*-05
		1073	97042	1,88682*E*-05
		1173	107067	1,70623*E*-05
		1273	119444	1,25515*E*-05
		1373	134230	7,81882*E*-06
		1473	151472	4,24991*E*-06
2.	$2ZnS + SO_2 =$	873	–55494,6	2091,9
	$= 2ZnO + 1,5S_{2г}$	973	–85259,7	37779,6
		1073	–115029,1	398042,1
		1173	–144797,4	2806600,3
		1273	–174559,8	14551934,5
		1373	–204312	59314762,4
		1473	–234050,5	199553472,7
3.	$2NiS + SO_2 =$	873	104027,9	5,96238*E*-07
	$= 2NiO + 1,5S_{2г}$	973	92521,6	1,07865*E*-05
		1073	79574,9	0,0001
		1173	65090,7	0,001
		1473	11651,3	0,38
		1573	–9693,7	2,09
		1773	–57969,6	51,04
4.	$2Cu_2S + SO_2 =$	873	26114,81	0,000387
	$= 2CuO + 1,5S_{2г}$	973	35495,89	0,000195
		1073	46934,89	8,16*E*-05
		1173	60456,67	3,06*E*-05
		1273	76085,9	1,07*E*-05
		1373	93844,25	3,55*E*-06
		1473	113750,1	1,14*E*-06
5.	$2CoS + SO_2 =$	873	376528,01	2,95255*E*-23
	$= 2CoO + 1,5S_2$	973	342808,1	3,94444*E*-19
		1073	301810,9	2,02783*E*-15
		1273	196675,1	8,50343*E*-09
		1473	59037,1	0,008
		1573	–22450,5	5,56
		1673	–112588,06	3276,17

На основании проведенных термодинамических расчетов энергия Гиббса в реакциях № 1, 4 положительная. Но согласно исследованиям, проведенным в неравновесных условиях, все реакции, за исключением № 4, проходят с высокой скоростью.

При исследовании процессов обжига сульфидных материалов в кипящем слое особо подчеркивается необходимость проведения исследований в изотермических условиях. Нами было показано, что по мере прохождения сплошной фазы в слое дисперсного материала температура газа повышается по экспоненциальной зависимости, составляя 293 К на выходе, и достигает температуры частицы на высоте 0,3-0,5 м (в условиях изучения реакции в кипящем слое).

Была предпринята попытка изучения реакции взаимодействия пирита с диоксидом серы в условиях, когда температура сплошной фазы приближается к температуре дисперсной фазы. Для этого была разработана методика и выполнена лабораторная печь кипящего слоя с камерой для предварительного нагрева газа.

Изучение влияния температуры на степень десульфуризации показало, что пирит активно взаимодействует с диоксидом серы уже при 873 К, причем в первые минуты процесс характеризуется высокой скоростью удаления серы. После удаления 45-48 % S скорость десульфуризации падает. При подаче термоуравновешенной сплошной фазы процесс взаимодействия пирита с диоксидом серы отличается более высокой скоростью и полнотой удаления серы. Результаты исследования представлены в табл.2.

Согласно проведенным исследованиям процесс идет последовательно по двум реакциям. Это подтвердилось рентгеноструктурным и микроскопическим анализом конечных фаз, взятых при разных температурах на всем протяжении обжига:

$$FeS_2 \rightarrow FeS + S_2,$$

$$3FeS + 2SO_2 = Fe_3O_4 + 2,5S_2.$$

Изучение влияния концентрации диоксида серы на степень десульфуризации пирита при температуре 1023 К показало, что в неизотермических условиях увеличение концентрации SO_2 с 10 до 100 % не

Таблица 2

Результаты окисления пирита диоксидом серы

Температура в зоне реакции, °С	Температура сплошной фазы –20 °С			Термоуравновешенная сплошная фаза		
	Вес огарка, г	Содержание S в огарке, %	Степень превращения, %	Вес огарка, г	Содержание S в огарке, %	Степень превращения, %
600	2,27	36,01	45,5	1,97	33,53	55,95
650	2,10	33,95	52,47	1,93	31,78	59,11
700	1,93	30,02	61,37	1,76	25,39	70,20
750	1,92	27,32	85,03	1,70	19,80	77,60
800	1,88	21,93	72,51	1,44	16,28	84,33

Примечание. Продолжительность обжига 120 мин; концентрация SO_2 – 10 %, расход 2 л/мин.

приводит к увеличению скорости десульфуризации процесса. Отсутствие повышения степени десульфуризации с ростом концентрации SO_2 свидетельствует о том, что активные центры дисперсной фазы полностью заполнены адсорбированным диоксидом серы. При подаче термоуравновешенной сплошной фазы повышение концентрации диоксида серы до 100 % приводит к значительному увеличению скорости процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ванюков А.В., Чжоу Чжун-хуа.* Кинетика окисления сульфидов железа // Цветная металлургия. 1959. № 2. С.72-77.

2. *Маргулис Е.В.* Металлургия свинца и цинка. М.: Металлургиздат, 1962. С.134.

3. *Пискунов И.И.* О некоторых закономерностях окисления сернистого железа // Цветная металлургия. 1961. № 1. С.63-68.

4. *Теляков Н.М.* Изучение кинетики десульфуризации пирита диоксидом серы / Н.М.Теляков, И.А.Федоров // Цветные металлы. 1994. № 2. С.17-19.

REFERENCES

1. *Vanyukov A.V., Chjou Chjun-hua.* Iron sulphide oxidation kinetics // Non-Ferrous Metallurgy. 1959. P.72-77.

2. *Margulis E.V.* Lead and zinc metallurgy. Moscow: Metallurgizdat, 1962. P.134.

3. *Piskunov I.I.* Sulfur iron oxidation // Nonferrous Metallurgy. 1961. № 1. P.63-68.

4. *Telyakov N.M., Fedorov I.A.* Studying desulphuration kinetics of pyrite with sulphur dioxide // Nonferrous Metals. 1994. № 2. P.17-19.