УДК 669.046.421

В.В.НАПСИКОВ, *аспирант, ptpe_spmi@bk.ru*
Н.М.ТЕЛЯКОВ, *д-р техн. наук, профессор, ptpe_spmi@bk.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

V.V.NAPSIKOV, *post-graduate student, ptpe_spmi@bk.ru*
N.M.TELYAKOV, *Dr. in eng. sc., professor, ptpe_spmi@bk.ru*
Saint Petersburg State Mining Institute (*Technical 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.

В литературе известно, что при высоких температурах и недостатке кислорода устойчивой конечной фазой обжига сульфида железа является магнетит. Автор [1] пришел к выводу, что при окислении сульфида железа воздухом [2] порядок реакции по кислороду равен нулю, а лимитирующей стадией процесса является стадия образования метастабильных комплексов.

Авторы [1, 3] 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:

$$2MeS + 3O_2 = 2MeO + 2SO_2,$$
$$SO_2 + 1/2\,O_2 = SO_3,$$
$$MeO + SO_3(SO_2, O_2) = MeSO_4.$$

Исследования, проведенные в «кипящем слое», показали, что возможной реакцией является: $3FeS + 2SO_2 = Fe_3O_4 + 2{,}5S_2$. 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 наличие нагретой газовой сплошной фазы, которая в нагретом виде предохраняет конденсацию газообразной серы в сплошной или дисперсной фазе. Последнее может являться 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. В ходе расчета энергии Гиббса с учетом теплоемкости установлено, что реакции взаимодействия сульфида цинка, никеля и кобальта с диоксидом серы осуществляются только при условии предварительного нагрева газа до определенной температуры.

На основании проведенных термодинамических расчетов энергия Гиббса в реакциях взаимодействия сульфида железа и

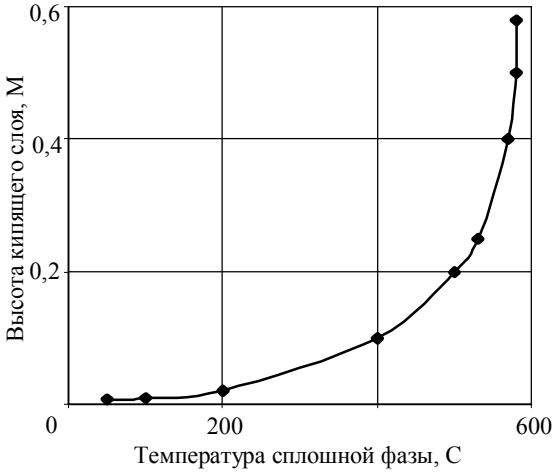


Рис.1. Эпюра профиля температуры сплошной фазы от высоты кипящего слоя

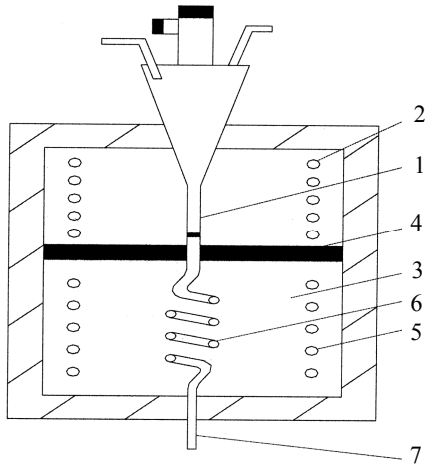


Рис.2. Лабораторная печь кипящего слоя

1 – реакционная камера; 2, 5 – независимые нагреватели; 3 – огнеупорный бетон;4 – поперечная балка; 6 – змеевик; 7 – штуцер

сульфида меди с диоксидом серы положительная, что указывает на невозможность протекания реакций. Но исследования, проведенные в неравновесных условиях, показали, что все реакции, за исключением сульфида меди идут с высокой скоростью.

При исследовании процессов обжига сульфидных материалов в кипящем слое особо указывается на 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) (рис.1).

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 КС с камерой для предварительного нагрева газа (рис.2).

Изучение влияния температуры на степень десульфуризации показало, что пирит активно взаимодействует с диоксидом серы уже при 873K, 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.

Математическая обработка [4] экспериментальных данных показала, что все данные удовлетворительно укладываются на прямые линии (с изломом в точке, соответствующей 50-% удалению серы) в логарифмических координатах. Это указывает, что предварительный нагрев сплошной фазы не приводит к изменению механизма десульфуризации, а скорость и ее полнота существенно увеличиваются.

Проведенные исследования показали, что процесс идет последовательно по двум реакциям что 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 1023K показало, что в неизотермических условиях увеличение концентрации SO_2 с 10 до 100 % не приводит к увеличению скорости десульфуризации процесса. Отсутствие повышения степени десульфуризации с ростом концентрации SO_2 показывает что активные центры дисперсной фазы полностью заполнены адсорбированным диоксидом серы. При пода-

че термоуравновешенной сплошной фазы повышение концентрации диоксида серы до 100 % приводит к значительному увеличению скорости процесса.

ЛИТЕРАТУРА

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

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

3. *Маргулис Е.В.* К теории окислительного обжига сульфидных материалов / ВНИИцветмет. М., 1962. 134 с.

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.* Iron sulphide oxidation kinetics / A.V.Vanyukov, Chjou Chjun-hua // Non-Ferrous Metallurgy. 1959. № 2. P.72-77.

2. *Piskunov I.I.* Sulfur iron oxidation // Izvestiya VUZ. Non-Ferrous Metallurgy. 1961. № 1. P.63-68.

3. *Margulis E.V.* To the theoty of oxidizing burning of sulfide materials. VNIItsvetmet. Moscow, 1962. 134 p.

4. Telyakov N.M. Studying desulphuration kinetics of pyrite with sulphur dioxide // Non-ferrous metals. 1994. № 2. P.17-19.