

СТАДИЙНОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Изучение на лабораторной установке в реакторе кипящего слоя при 400-900 °С кинетики окислительного обжига цинкового концентрата и медно-цинкового промпродукта показало, что при температурах до 550-600 °С имеет место практически окисление только сульфидов железа, а при температурах, превышающих 600 °С, идет совместное окисление всех сульфидов металлов, присутствующих в данных концентратах.

Study on laboratory installation in the reactor of fluidized-bed under 400-900 °С kinetics of oxidizing roast zinc concentrate and copper-zinc by-product has shown that at temperatures before 550-600 °С has practically oxidation of only iron sulfides, but at temperatures, exceeding 600 °С, goes a joint oxidation of all metal sulfides, being present in given concentrates.

Поступающие в переработку сульфидные руды и продукты их обогащения обычно представляют собой не моно-, а полиминеральные виды сырья. К таким материалам, в частности, относятся цинковые концентраты и медно-цинковые промпродукты. Основными минералами в них чаще всего являются сфалерит (ZnS) и пирит (FeS_2); в значительных количествах могут также присутствовать халькопирит ($CuFeS_2$), галенит (PbS) и другие сульфиды. В цинковых концентратах доля серы, связанной с цинком, составляет не менее 70-75 %, остальная часть серы связана главным образом с железом в виде FeS_2 и $CuFeS_2$. В медно-цинковых промпродуктах распределение серы между цинком и железом примерно обратное.

При крупности зерна от $-0,3$ до $0,075$ мм температуры воспламенения FeS_2 и $CuFeS_2$ находятся соответственно в пределах 405-424 и 357-380 °С, тогда как температура воспламенения зерен ZnS такой же крупности 623-646 °С.* Еще выше температура воспламенения PbS (710-730 °С для такого же размера частиц).

* Лакерник М.М. *Металлургия цинка и кадмия* / М.М.Лакерник, Г.Н.Пахомова. М.: *Металлургия*, 1969. 267 с.

Поскольку температура воспламенения ZnS примерно на 200 °С выше температур воспламенения FeS_2 и $CuFeS_2$, то это может позволить осуществить селективный перевод в форму оксидов FeS_2 и $CuFeS_2$ при окислительном обжиге концентратов, содержащих эти минералы и ZnS . Проверка высказанного предположения и являлась целью проведенных исследований.

Объектом настоящих исследований был один из цинковых концентратов, перерабатываемых на Челябинском электролитном цинковом заводе, и медно-цинковый промпродукт, получаемый при обогащении руды Учалинского месторождения. По данным химического анализа, состав цинкового концентрата следующий, %: Zn 44,6; Cu 1,17; Fe 10,4; Pb 2,0; S 30,3; SiO_2 2,3. Состав медно-цинкового промпродукта, %: Cu 0,89; Zn 15,7; Fe 33,6; Cd 0,046; S 46,5.

Расчет минералогического состава показал, что в цинковом концентрате доля серы, связанной с цинком, составляет около 73 %, а на долю сульфидов железа (в основном FeS_2) приходится около 25 % серы. В медно-цинковом промпродукте, наоборот, доля серы, связанной с цинком, составляет лишь около 17 %, а остальная сера

связана с железом (в том числе в виде FeS_2 около 81 %).

Кинетику окислительного обжига этих материалов изучали на лабораторной установке в реакторе кипящего слоя при температурах 400-900 °С в воздушной среде. Чтобы практически исключить вынос обжигаемого материала газовым потоком из реактора, для опытов из цинкового концентрата была отсеяна фракция крупностью 0,3 + 0,2 мм, а из медно-цинкового промпродукта – фракция крупностью 0,175 + 0,074 мм.

Опыты проводились на лабораторной установке. Вкратце методика исследований* состоит в том, что навеска исходного материала обжигается в кипящем слое в кварцевом реакторе. Образующиеся при обжиге газы просасываются через поглотитель, заполненный раствором перекиси водорода, где из них улавливаются SO_2 и SO_3 в виде водного раствора серной кислоты. Меняющееся с течением времени электрическое сопротивление образующегося в поглотителе раствора серной кислоты периодически измеряется кондуктометрическим методом. По градуировочной кривой находится количество уловленной раствором серы, а затем рассчитывается степень десульфуризации.

Опыты проводили в реакторе диаметром в зоне обжига материала около 8 мм при расходе дутья 1 дм³/мин и массе навесок 0,1 г. В большинстве опытов обжиг вели при одной температуре, когда исходный материал загружали в реактор, разогретый до заданной температуры, при подаваемом в него дутье. В некоторых опытах температурный режим обжига был ступенчатым. В этом случае материал сначала обжигали некоторое время при одной температуре, затем с остановкой или без остановки дутья резко увеличивали электропитание печи, поднимали за 2-5 мин температуру в зоне обжига материала до второго ее значения, после чего обжиг вели дальше.

Из результатов опытов видно, что при 400 °С ни обжиг цинкового концентрата, ни

* Орлов А.К. Кинетика обжига медно-свинцового штейна в кипящем слое / А.К.Орлов, М.В.Гельдт // Известия вузов. Цветная металлургия. 1990. № 5. С.23-30.

медно-цинкового промпродукта практически не идет (рис.1 и 2, начальные участки кривых 1), но уже при 425 °С (рис.1, кривая 2) процесс окисления цинкового концентрата идет с заметной скоростью (за 20 мин степень десульфуризации составила около 3 %). При 450 °С за 10 мин обжига цинкового концентрата (рис.1, кривая 3) и медно-цинкового промпродукта (рис.2, кривая 2) степень десульфуризации составила, соответственно, около 10 и 37 %, что от доли серы, находящейся в этих материалах в виде сульфидов железа, составляет примерно 40-45 %.

Как и следовало ожидать, дальнейшее повышение температуры сопровождается увеличением скорости обжига и степени десульфуризации. Характер кинетических кривых для обоих материалов примерно один и тот же. Для цинкового концентрата при температурах до 550 °С (рис.1, кривые 2-8), а для медно-цинкового промпродукта при температурах до 600 °С (рис.2, кривые 2-6) процесс обжига материала протекает наиболее интенсивно в первые 2-4 мин. Затем скорость обжига резко снижается, а через 8-10 мин процесс перехода серы в газовую фазу почти совсем прекращается. Обжиг цинкового концентрата при 550 °С в течение 40 мин (рис.1, кривая 8) дал степень десульфуризации около 23 %, что составляет около 90 % серы, приходящейся на долю сульфидов железа. При 600 °С такой же результат был достигнут за 4 мин обжига, а к 40 мин степень десульфуризации составила около 32 %, значительно превысив долю серы, приходящейся на FeS_2 и CuFeS_2 (около 25 %). Значит, при этой температуре при обжиге цинкового концентрата частично уже имело место и окисление ZnS .

Обжиг медно-цинкового промпродукта показал, что при температурах 550-650 °С (рис.2, кривые 5-8) уже за 10 мин степень десульфуризации достигает 60-63 %, что составляет около 75 % от рассчитанного количества серы, входящей в состав пирита. При обжиге этого материала существенно окисление ZnS начало протекать только при 700 °С (рис.2, кривая 9).

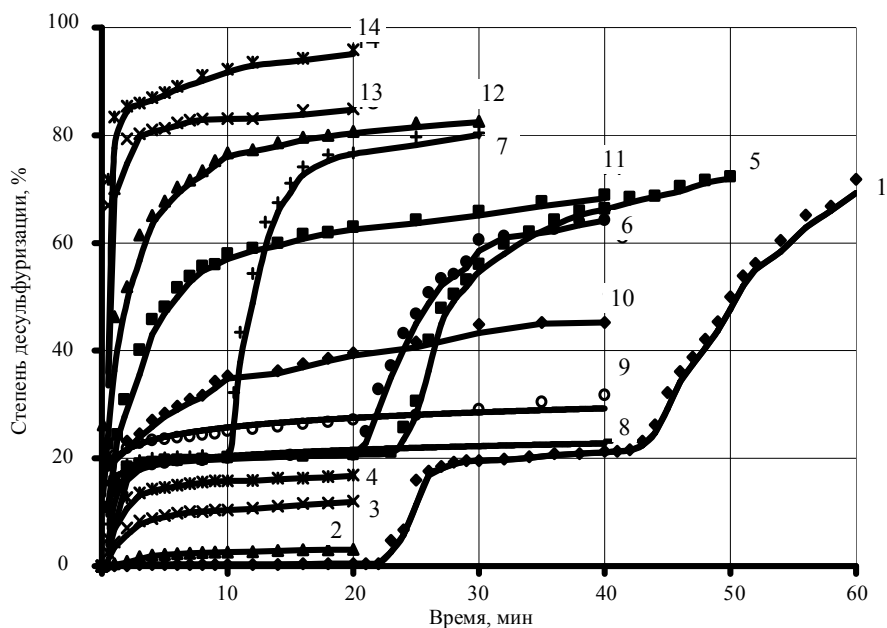


Рис.1. Кинетика окислительного обжига цинкового концентрата при различных времени и температуре

1 – 0-20 мин, 400 °С; 20-40 мин, 500 °С; 40-60 мин, 700 °С (нагрев до 500 и 700 °С без остановки дутья); 2 – 425 °С; 3 – 450 °С; 4 – 475 °С; 5 – 0-20 мин, 500 °С; 20-50 мин, 700 °С (нагрев с 500 до 700 °С в течение 3 мин без остановки дутья); 6 – 0-20 мин 500 °С; 20-40 мин, 700 °С (нагрев с 500 до 700 °С в течение 3 мин с остановкой дутья); 7 – 0-10 мин, 500 °С; 10-30 мин, 750 °С (нагрев с 500 до 750 °С в течение 3 мин с остановкой дутья); 8 – 550 °С; 9 – 600 °С; 10 – 650 °С; 11 – 700 °С; 12 – 750 °С; 13 – 800 °С; 14 – 900 °С

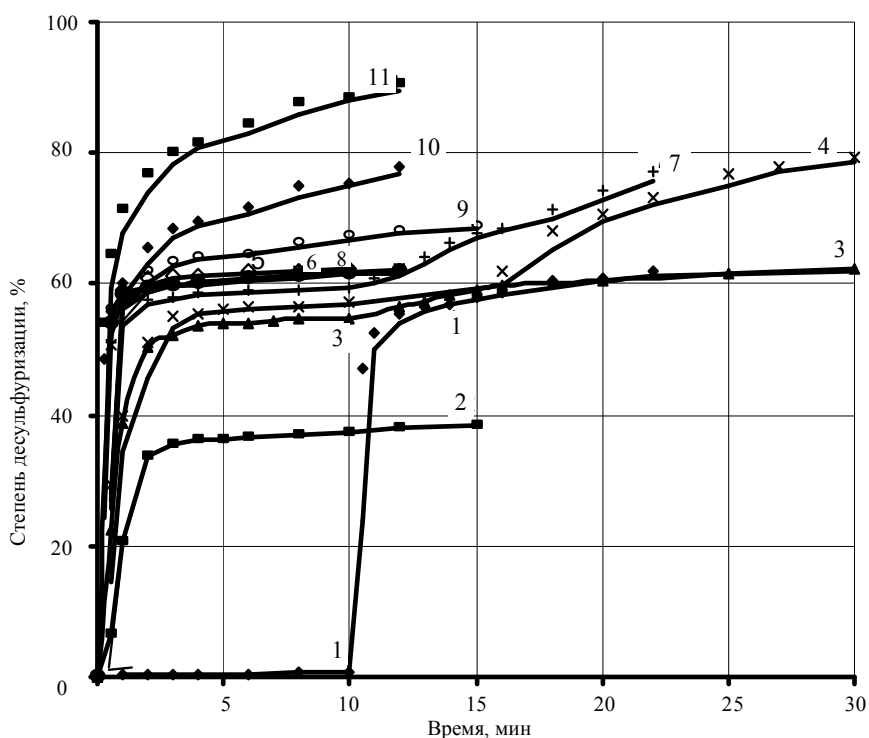


Рис.2. Кинетика окислительного обжига медно-цинкового промпродукта при различных времени и температуре

1 – 0-10 мин, 400 °С; 10-22 мин, 600 °С (нагрев до 600 °С в течение 2 мин с остановкой дутья); 2 – 450 °С; 3 – 0-10 мин, 500 °С; 15-30 мин, 700 °С (нагрев до 700 °С в течение 5 мин без остановки дутья); 4 – 0-10 мин, 500 °С; 15-30 мин, 800 °С (нагрев до 800 °С в течение 5 мин без остановки дутья); 5 – 550 °С; 6 – 600 °С; 7 – 0-10 мин, 600 °С; 10-22 мин, 800 °С (нагрев до 800 °С в течение 2,25 мин с остановкой дутья); 8 – 650 °С; 9 – 700 °С; 10 – 800 °С; 11 – 900 °С

Еще более убедительно стадийность окисления сульфидов при обжиге исследованных концентратов подтвердили опыты со ступенчатым изменением температуры в ходе ведения процесса обжига (рис.1, кривые 1, 5-7; рис.2, кривые 1, 3, 7).

При обжиге цинкового концентрата (рис.1) быстрое повышение температуры в реакторе с 400 до 500 °С (второй участок кривой 1) дало примерно тот же результат, что имел место при обжиге материала, загруженного сразу в реактор, разогретый до 500 °С (начальные участки кинетических кривых 5-7). Третий участок кинетической кривой 1, отражающий ход обжига той же навески при температуре, повышенной еще раз уже до 700 °С, достаточно хорошо совпадает с начальным участком кинетической кривой 11, которая получена обжигом навески концентрата сразу при температуре 700 °С. Более близкие совпадения кинетических кривых получены при однократном повышении температуры с 500 до 700 °С (второй участок кривых 5 и 6) в сравнении с кривой 11 и с 500 до 750 °С (второй участок кривой 7) в сравнении с кривой 12, отражающей ход процесса обжига сразу при 750 °С.

При обжиге медно-цинкового промпродукта (рис.2) быстрое повышение температуры в реакторе с 400 до 600 °С (второй участок кривой 1) дало примерно такую же кинетическую кривую, как и при

загрузке материала сразу в реактор, разогретый до 600 °С (кривая 6). Такая же картина наблюдается при ступенчатом повышении температуры с 500 до 700 °С (в этом случае второй участок кривой 3 аналогичен участку кривой 9 при времени обжига более 5 мин) и с 500-600 до 800 °С (в этом случае вторые участки кривых 4 и 7 аналогичны второй части кривой 10, полученной при загрузке материала сразу в реактор, разогретый до 800 °С).

Таким образом, проведенные исследования по изучению кинетики окислительного обжига цинкового концентрата и медно-цинкового промпродукта отчетливо показали принципиальную возможность селективного окисления большей части сульфидов железа, присутствующих в данных материалах, не затрагивающего при этом сульфида цинка, проведением окислительного обжига при 550-600 °С. При температурах более 600-700 °С имеет место совместное окисление всех сульфидов, присутствующих в исследованных материалах.

Результаты исследований могут служить основанием для разработки комбинированных технологических схем переработки различных полиминеральных сульфидных материалов, подобных исследованным, а также других сульфидных видов сырья, имеющих в своем составе сульфиды металлов с большим различием температур их воспламенения.