

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ И ОБРАЗОВАНИЯ
ФЕРРИТОВ ПРИ ОБЖИГЕ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

С. А. БАХЧИСАРАЙЦЕВА, О. Н. ШАХБАЗЯН и А. А. ДАВТЯН

Армнипроцветмет

Поступило 15 VIII 1980

Изучена кинетика окисления сульфидов меди и образования ферритов в процессе окислительного обжига медных концентратов Арм. ССР. Определена скорость реакции окисления при различных режимах обжига, рассчитана энергия активации. Показано, что при 650—800° процесс идет в кинетическом, а при 800—900°—в диффузионном режимах. Рекомендуется проводить обжиг при 750—800°.

Рис. 6, табл. 2, библиограф. ссылок 6.

Одним из основных процессов пирометаллургического способа получения меди является окислительный обжиг сульфидных медных концентратов. Степень удаления избытка серы из концентратов при обжиге определяет содержание меди в штейне в процессе электроплавки, что в свою очередь определяет работу конвертера.

Степень отгонки серы растет с увеличением избытка воздуха и температуры обжига. Однако эти факторы приводят к образованию ферритов меди $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, в результате чего понижается извлечение меди вследствие возрастания ее электрохимических потерь [1]. Целью настоящей работы явились изучение кинетики и механизма окисления сульфидов в составе концентратов, установление зависимости степени ферритизации штейна от технологических параметров обжига и рекомендация оптимальных условий обжига.

В качестве исходного материала было использована шихта, составленная на основе каджаранского, кафанского и агаракского концентратов в соотношении 60 : 20 : 20, соответственно. Фазовый состав шихты и концентратов, установленный методом определения соединений меди в концентратах [2], приведен в табл. 1.

Исследования проводились в интервале 600—900° на лабораторной установке кипящего слоя (КС), состоящей из узла подачи воздуха (система очистки, расходомер и моностаг), реактора и вертикальной печи с системой регулирования температуры. Шихта обжигалась в цилиндрико-коническом кварцевом реакторе с углом раствора конуса 30°, D цил. части—45 мм, H конич. части—160 мм. Равномерное кипение слоя обес-

печивалось капилляром с $D=1,5$ мм в нижней конической части реактора при расходе воздуха 2 л/мин. Для поддержания постоянной температуры в слое в реактор загружалось 4 г корундовой крошки крупностью 0,5—0,2 мм, а после достижения заданной температуры—0,5 г шихты крупностью 0,09 мм. Продукты обжига, полученные при различных экспозициях, изучались с помощью химического, минералогического и фазового анализов. Фазы в огарках КС устанавливались методом определения в них соединений меди [2]. Минералогические исследования проводились в отраженном и проходящем свете на полированных и прозрачных шлифах.

Таблица 1

Фазовый состав исходных материалов

Концентрат	Формы соединений меди				Формы соединений железа		
	Сu общ.	Сu окисл.	Сu сульф. халькопир.	Сu втор. сульф.	Fe общ.	Fe окисл.	Fe сульф.
Агаракский	17,30	0,84	12,21	4,25	24,01	1,94	22,07
Кафанский	19,25	0,80	14,85	3,60	28,47	1,41	27,06
Каджаранский	16,98	0,51	12,82	3,65	23,54	2,34	21,25
Шихта	17,50	0,53	13,11	3,76	24,62	2,06	22,56

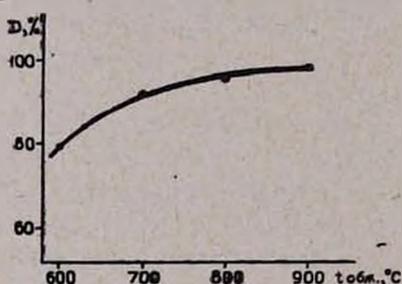


Рис. 1. Зависимость степени десульфуризации шихты от температуры обжига в КС.

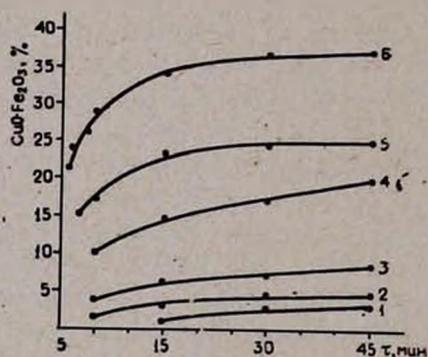


Рис. 2. Зависимость степени ферритообразования в КС от температуры обжига: 1 — 650, 2 — 700, 3 — 750, 4 — 800, 5 — 850, 6 — 900°C.

Данные фазового анализа и расчет степени десульфуризации (табл. 2) указывают на увеличение последней в интервале 600—700°, когда скорости химического взаимодействия сравнительно невелики. Далее реакция десульфуризации замедляется, достигая максимума при 900°. Последующее повышение температуры практически не влияет на степень окисления сульфидов (рис. 1).

Согласно данным фазового и минералогического анализов, при повышении температуры и увеличении времени обжига вначале более ин-

тенсивно окисляется халькопирит, а затем борнит и халькозин. С повышением глубины обработки концентрата наблюдается постепенное увеличение содержания окисленной меди, однако выше 750° количество этой фазы понижается за счет ферритизации огарка. В зависимости от содержания серы медь в огарке присутствует в виде мелких выделений халькопирита, халькозина, борнита, тенорита, куприта и ферритов. В высокотемпературных огарках преобладает ферритная фаза, имеются также гематит, тенорит и кварц, окаймленные ферритами, свободная медь в виде единичных зерен и нераскристаллизованные силикаты. Установлено, что степень ферритообразования югарка повышается с увеличением температуры обжига и времени пребывания частиц в реакционной зоне (рис. 2, 3).

Таблица 2

Формы соединений меди в огарке КС

Режим обжига		Количество меди от 100%				Кол-во S, %	Степень десульфурзации, %
T, °C	время, мин	окисленной	вторичной сульфидной	халькопиритной	ферритной		
600	5	48,2	43,2	8,6	—	7,3	77,2
	15	60,3	32,9	6,8	—	5,5	82,9
	30	69,1	25,3	5,6	—	4,0	87,9
	45	74,8	21,5	4,7	—	3,5	89,8
650	5	62,6	30,7	6,7	—	4,8	85,5
	15	66,9	26,1	5,3	1,7	3,9	88,4
	30	75,1	19,2	3,4	2,2	3,8	89,0
	45	78,2	15,6	2,8	3,4	2,6	92,5
700	5	75,2	18,1	4,0	2,7	3,5	89,4
	15	79,3	13,4	3,5	3,7	2,8	91,5
	30	81,1	11,4	2,6	4,9	2,4	93,0
	45	81,2	11,1	2,1	5,6	2,4	93,2
750	5	77,8	14,2	2,5	5,5	2,9	91,4
	15	79,1	11,7	2,3	6,9	2,2	93,4
	30	79,1	10,2	2,4	8,3	2,2	93,6
	45	79,7	9,3	1,4	9,6	1,9	94,5
800	5	73,1	12,5	2,3	11,1	2,2	93,4
	15	71,6	10,4	2,2	15,8	2,0	94,2
	30	70,2	9,8	2,0	17,9	1,7	95,1
	45	66,7	8,9	1,3	23,1	1,6	95,5
850	3	66,7	14,3	3,2	15,7	1,4	95,8
	5	65,4	12,3	2,1	20,2	1,4	96,0
	15	63,0	9,5	1,9	25,4	1,3	96,3
	30	63,0	9,1	1,7	26,2	1,3	96,3
	45	62,4	8,3	1,6	27,7	1,3	96,4
900	1	65,5	11,2	3,1	20,3	1,5	95,5
	2	63,4	10,6	2,5	23,5	1,5	95,6
	3	61,7	9,9	2,2	26,2	1,4	95,9
	5	58,7	9,3	2,1	29,2	1,4	96,0
	15	55,3	7,3	1,9	35,5	1,3	96,2
	30	54,5	6,8	1,8	36,9	1,3	96,3
	45	53,7	6,5	1,4	38,4	1,3	96,4

В работе [1] показано, что процесс окисления сульфидов меди и железа относится к реакциям первого порядка, что позволило на основании наших экспериментальных данных вычислить энергию активации для различных температурных областей. Энергия активации реакции ферритообразования при 650—800° составляет 8,23 кДж/моль, а при 800—900° равна 2,11 кДж/моль, что указывает на протекание процесса в кинетическом и диффузионном режимах, соответственно [3—6].

Скорость обжига сульфидных концентратов зависит от скорости окисления сульфидов меди и железа, поэтому для изучения кинетики и механизма процесса возникла необходимость в получении огарков с различным содержанием серы. С этой целью в интервале 600—800° был проведен обжиг 50 г шихты в муфельной печи в шамотовых противнях при периодическом перемешивании.

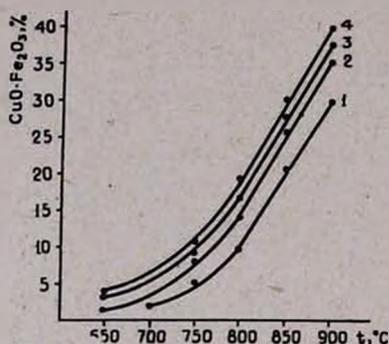


Рис. 3. Зависимость степени ферритообразования в КС от экспозиции: 1—5, 2—15, 3—30, 4—45 мин.

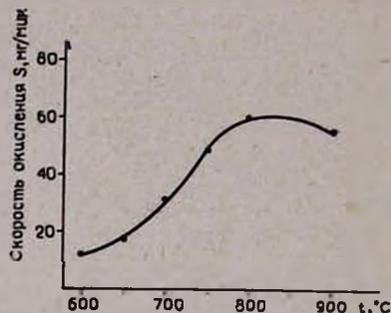


Рис. 4. Зависимость изменения скорости окисления сульфидов от температуры обжига в КС.

Из рис. 4 следует, что реакции десульфуризации и окисления сульфидов меди и железа интенсифицируются с повышением температуры от 600 до 700°. Исходя из данных фазового и минералогического анализов, а также учитывая большее сродство железа к кислороду по сравнению с медью, полагаем, что в этом температурном интервале окисляются пирит и халькопирит. Оставшаяся в огарке сульфидная медь в виде халькозина Cu_2S и ковеллина CuS окисляется при 700—800°, при этом степень десульфуризации огарка достигает максимума 95—96%. Одновременно наблюдается уменьшение количества окисленной фазы за счет связывания окислов меди и железа в ферриты. Кинетическая кривая изменения скорости окисления сульфидов в зависимости от температуры обжига (рис. 5) и расчет константы скорости реакции окисления в зависимости от температуры позволяют заключить о протекании процесса окисления в двух областях—кинетической и диффузионной. Графически найденное значение кажущейся энергии активации при низких температурах составляет 11,95 кДж/моль, а при температурах выше 750°—1,72 кДж/моль, что соответствует кинетическому и диффузионному режимам (рис. 6). Протекание процесса окисления сульфи-

дов в двух областях объясняется постепенной экранизацией сульфидного ядра образующимися при обжиге окислами, в результате чего происходит снижение скорости реакций десульфуризации и окисления, а скорость реакции определяется скоростью диффузии кислорода к сульфидному ядру частицы.



Рис. 5. Изменение количества $\text{Cu}_{\text{окисл.}}$ во времени: 1 — 600, 2 — 650, 3 — 700, 4 — 750°C в стационарных условиях.

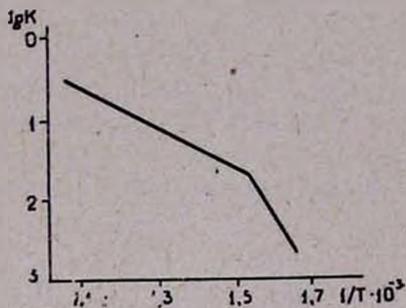


Рис. 6. Зависимость константы скорости реакции окисления от температуры.

Для уменьшения электрохимических потерь меди с отвальными шлаками было изучено влияние различных количеств флюсующих добавок на степень ферритизации огарка при обжиге. Изменение количества кремнезема от 38 до 45% и CaO от 6 до 10% при обжиге в интервале 700—900° показало, что при низких температурах добавка кварца снижает степень ферритообразования огарка на 1—3%, причем оптимальное количество SiO_2 составляет 38%. Ввиду того, что по данным минералогического анализа в огарках не обнаружено образования новых химических соединений, уменьшение количества ферритов можно объяснить разубоживанием частиц окислов меди и железа кремнеземом. Добавка окиси кальция, в отличие от SiO_2 , в большей степени уменьшает количество ферритов при высоких температурах вследствие реакции замещения меди в ферритах и образования феррита кальция. Оптимальной является добавка CaO в количестве 6%, однако опустить количество ферритов в огарке более чем на 2—3% при этом не удастся.

На основании проведенных исследований по изучению кинетики окисления сульфидов и ферритообразования можно сделать вывод о целесообразности проведения обжига сульфидных медных концентратов при 750—800°, обеспечивающих высокую степень десульфуризации огарка при незначительном содержании в нем ферритной фазы.

Добавка кремнезема и окиси кальция в шихту при обжиге в незначительной степени влияет на степень ферритизации огарка.

ՍՈՒԼՖԻԴՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԵՎ ՖԵՐԻՏՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՊՂՆՁԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏՆԵՐԻ ԹՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ս. Ա. ԲԱԽՉԻՍԱՐԱՅՑԵՎԱ, Հ. Ն. ՇԱԿԻՅԱՆ Ե Ա. Ա. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պղնձի սուլֆիդների օքսիդացման կինետիկան և ֆերրիտների առաջացումը Հայկ. ՍՍՀ-ի պղնձի կոնցենտրատների օքսիդային թրծման պրոցեսում:

Որոշված է օքսիդացման ուսկցիայի արագությունը թրծման տարբեր ջերմաստիճանների համար, հաշվարկված է ակտիվացման էներգիան և ցույց է տրված, որ պրոցեսը գնում է կինետիկ և դիֆուզիոն ուժիմաներով, խորհուրդ է տրվում թրծումն իրականացնել 750—800°C-ում: Որոշված է, որ ֆլուանների ներկայությունը թրծման բովարտանուրդում շատ քիչ է ազդում կիսայրուրի ֆերիտիզացման աստիճանի վրա:

KINETICS OF COPPER SULPHIDE OXIDATION AND FERRITE
FORMATION DURING THE OXIDIZING PROCESS OF
COPPER CONCENTRATES

S. A. BAKHCHISSARAYTSEVA, O. N. SHAKHBAZIAN and A. A. DAVTIAN

The kinetics of [copper sulphide oxidation and ferrite formation during the oxidizing roasting process of Armenian copper concentrates has been studied. The reaction rate of oxidation at different roasting temperatures was determined, the energy of activation was calculated, and it was shown that the process proceeds at kinetic and diffusion regimes. The roasting process is recommended to be carried out at a temperature interval of 750—800°C.

It has been found that the presence of flux in the mixture has little influence upon the ferrite formation degree.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Ванюков, В. Я. Зайцев, Теория пирометаллургических процессов, Изд. «Металлургия», М., 1973.
2. Н. А. Филиппова, Фазовый анализ руд и продуктов их переработки, Изд. «Химия», М., 1975.
3. С. А. Казеев, Кинетические основы металлургических процессов, Изд. «Металлургия», Л., 1946.
4. М. М. Павлюченко, Е. А. Прядли, Гетерогенные химические реакции, Сб. статей, Изд. Мянского госуд. ун-та, 1965.
5. А. И. Зеликман, Г. М. Вольтман, Цветная металлургия, № 4, Изд. вузов, 1968.
6. Р. П. Бабенко, А. И. Тихонов, В. И. Смирнов, Цветная металлургия, № 1, Изд. вузов, 1972.