

На правах рукописи



**ТЕРЕНТЬЕВ Владимир Михайлович**

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБЖИГА В  
ПЕЧАХ КИПЯЩЕГО СЛОЯ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ  
СУЛЬФИДНЫХ ЦИНКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

05.16.02 – Metallurgy of black, colored and rare metals

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2017

Диссертация выполнена в ПАО «Челябинский цинковый завод» и на кафедре «Металлургия цветных металлов» Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор,  
**КОЗЛОВ Павел Александрович**

Официальные оппоненты:

**КОЛЕСНИКОВ Александр Васильевич**,  
доктор технических наук, старший научный  
сотрудник, ФГБОУ ВО «Челябинский  
государственный университет»,  
заведующий кафедрой аналитической и  
физической химии;

**ТЮШНЯКОВ Станислав Николаевич**,  
кандидат технических наук, ФГБУН Институт  
металлургии Уральского отделения Российской  
академии наук (г. Екатеринбург),  
научный сотрудник лаборатории  
пирометаллургии цветных металлов

Ведущая организация –

ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-  
металлургический институт (государственный  
технологический университет)»,  
г. Владикавказ

Защита диссертации состоится «10» ноября 2017 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=271547>.

Автореферат разослан «\_\_\_» сентября 2017 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета

Сулицин Андрей Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Мировая тенденция непрерывного увеличения потребления цинка стимулирует рост его производства, однако качество исходного сырья, а именно сульфидных цинковых концентратов, постепенно снижается. Это обусловлено переработкой труднообогатимых руд, что приводит к повышению содержания железа, меди, свинца, кремнезема и других примесей в цинковых концентратах. Получение сульфидных цинковых концентратов дорогостоящий процесс, при котором цена цинка в сульфидных цинковых концентратах получаемых методом флотации может составлять до 60% от стоимости цинка в готовых слитках. Современные заводы используют гидрометаллургический способ получения цинка, который включает в себя обжиг сульфидных цинковых концентратов в печах кипящего слоя. Стабильность работы обжиговых печей кипящего слоя напрямую зависит от технологии процесса обжига, которая определяет качество выпускаемой продукции и её стоимость. Шихта печей кипящего слоя представляет собой смесь сульфидных цинковых концентратов полученных от разных горно-обогатительных комбинатов. В зависимости от состава рудного тела и технологии обогащения концентраты содержат различное количество таких примесей как железо, медь, свинец в виде минералов пирита, марматита, халькопирита, ковелина и галенита, которые влияют на процесс обжига. Дополнительное присутствие в концентратах пустой породы в виде соединений кремния, алюминия, магния и кальция также вносит изменения в поведение концентратов при обжиге. Минералы пирит, марматит, халькопирит, ковелин и галенит находятся в тонкодисперсной и эмульсионной связи со сфалеритом, образуя твердые растворы минералов. Это вынуждает снижать конечную степень измельчения руды для высвобождения минералов от сростков с пустой породой, что приводит к изменению физических свойств цинковых концентратов. Вопрос влияния на процесс обжига содержания примесей и гранулометрического состава концентратов еще недостаточно изучен. Изучение данного вопроса позволит на основании усовершенствования технологии приготовления шихты и внесению конструктивных изменений в элементы печей кипящего слоя добиться стабильной и высокоэффективной работы печей кипящего слоя.

**Степень разработанности темы исследования.** К настоящему времени в книгах и периодических изданиях авторами Лакерником М.М., Пахомовой Г.Н., Снурниковым А.П., Зайцевым В.Я., Маргулисом Е.В., Набойченко С.С., Хабаши Ф. и другими представлена технология гидрометаллургического производства цинка и химизм

протекающих при этом процессов. Описана технология и теоретические основы процесса обжига цинковых концентратов в печах кипящего слоя. Однако многие вопросы, связанные с теорией и практикой обжига тонкодисперсных цинковых концентратов с различным содержанием примесей железа, меди, свинца, оксида кремния и водорастворимых соединений, практически не рассматривались. В литературе отсутствуют данные по влиянию примесей на процесс укрупнения огарка и образование агломерационных спеков в процессе обжига, недостаточно изучена аэродинамика кипящего слоя, который состоит из полидисперсных частиц. Не определены скорости окисления сульфидных цинковых концентратов при обжиге в промышленных печах кипящего слоя для гранул концентратов различной крупности. Изучение данных вопросов позволит улучшить качество продуктов обжига, стабилизировать работу печей кипящего слоя, увеличить производительность печей.

**Целью работы** является исследование поведения при обжиге в печах кипящего слоя тонкодисперсных цинковых концентратов с повышенными содержаниями железа, свинца, меди и кремнезема. На основе полученных результатов необходимо усовершенствовать технологические режимы обжига цинковых концентратов, которые позволят стабилизировать работу печей кипящего слоя.

**Задачи исследования:**

1. Исследовать аэродинамику кипящего слоя в зависимости от физических свойств огарка (плотность, размер частиц) для определения причин образования малоподвижных зон в печи кипящего слоя.

2. Изучить механизм образования агломерационных спеков в печах кипящего слоя и исследовать влияние химического состава концентратов (содержание в концентратах примесей и водорастворимых соединений) на способность к образованию спеков.

3. Определить скорость окислительных реакций сульфидных цинковых концентратов при различных температурах обжига для условий обжига в промышленных печах кипящего слоя.

4. Проанализировать и обобщить на базе теоретических положений термодинамики и кинетики полученные экспериментальные данные по влиянию физических факторов и химического состава концентратов на скорость окислительных реакций при обжиге в кипящем слое.

5. На основании полученных результатов внести изменения в технологические параметры процесса обжига и разработать технические решения по изменению конструкций печей кипящего слоя.

**Научная новизна:**

1. Исследование бинарной системы сульфидных цинковых концентратов, состоящей из тонкодисперсных частиц минералов и гранул, которые представляют собой конгломераты из частиц минералов, позволило установить, что отличие физических свойств частиц и гранул при аналогичности химического состава оказывает существенное влияние на поведение кипящего слоя.

2. Исследован процесс образования агломерационных спеков при обжиге цинковых концентратов в зависимости от размера частиц.

3. Предложена оценочная методика определения зависимости механической прочности агломерационного спека получаемого при обжиге различных цинковых концентратов в зависимости от содержания в них примесей.

4. На основании экспериментов по обжигу различных цинковых концентратов в оригинальной лабораторной печи кипящего слоя получены зависимости скорости десульфуризации концентратов от физических и химических свойств концентратов.

**Теоретическая значимость работы:**

1. Предложена формула расчета скорости газовых потоков в кипящем слое частиц состоящих из продуктов обжига сульфидных цинковых концентратов.

2. Определен диффузионный характер протекания реакции окисления сульфидных цинковых концентратов в конгломерационных частицах.

**Практическая значимость работы:**

1. Разработана программа расчета состава шихты обжиговых печей КС из смеси концентратов с различным химическим составом для нивелирования влияния примесей ответственных за образование агломерационных спеков.

2. Внедрено микрогранулирование шихты с использованием связующих веществ для снижения доли тонкодисперсных частиц концентратов в шихте.

3. Внесены изменения в конструкцию печей кипящего слоя с целью рассредоточенной подачи шихты в печь кипящего слоя и регулирования гранулометрического состава огарка в печах КС.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Объектом исследования является технология обжига тонкодисперсных сульфидных цинковых концентратов с повышенным содержанием железа, меди, свинца, кремнезема. Предметом исследований является разработка и реализация научно обоснованного технологического процесса обжига тонкодисперсных сульфидных цинковых результатов.

Методологической основой исследования являются работы ведущих отечественных и зарубежных ученых, посвященных процессу обжига сульфидных концентратов. В процессе исследований использовались аттестованные методики химического, спектрального анализа в лаборатории ОФХМА СТК ЧЦЗ на оборудовании спектрометр ARL 4460, ионный хроматограф Metrohm 850 Professional IC, рентгенофлуоресцентный спектрометр RIGAKU. Изучение состава частиц концентратов и продуктов их обжига производилось на электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV с совмещенным энергодисперсионным спектрометром «Oxford Instrument» INGAx – sight 7574.

Полученные в результате исследований результаты апробировались в условиях работающих печей кипящего слоя при проведении промышленных испытаний.

**Положения и результаты, выносимые на защиту:**

1. Особенности поведения в кипящем слое частиц флотационных цинковых концентратов и гранул из конгломератов образованных из частиц цинковых концентратов.
2. Влияние примесей в цинковых концентратах и водорастворимых соединений на процесс укрупнения огарка и образование агломерационных спеков при обжиге.
3. Влияние факторов удельной плотности и насыпного веса цинковых концентратов и продуктов их обжига на аэродинамику кипящего слоя.
4. Влияние на скорость окисления сульфидных цинковых концентратов (десульфуризация) исходного размера гранул концентрата, аэродинамики кипящего слоя, парциального давления кислорода в зоне реакции и химического состава концентрата.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность результатов обеспечивается их воспроизводимостью при использовании ряда независимых методик проведения эксперимента. Измерение технологических параметров в процессе экспериментов и промышленных испытаний производилось с помощью аттестованных измерительных приборов и оборудования. Химический анализ продуктов производился в аттестованной лаборатории ОФХМА СТК ЧЦЗ. Математическая обработка результатов исследований производилась с помощью стандартных компьютерных программ.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены и обсуждены на VII Международной металлургической конференции «Металлургия-ИНТЕХЭКО – 2014» (г. Москва. 2014 год).

**Личный вклад соискателя:** на всех этапах разработок соискатель являлся непосредственным исполнителем лабораторных исследований, автором и исполнителем оригинальных лабораторных установок, проведения промышленных испытаний и внедрения новых технологических процессов. Разработка и описание технических

решений по совершенствованию технологических процессов и подготовка рекомендаций к их практической реализации, написание и оформление публикаций в научных изданиях.

### **Публикации**

Материалы диссертации опубликованы в 6 печатных работах, в том числе пять статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы 108 наименований. Материал изложен на 151 странице машинописного текста, включая 41 рисунок и 11 таблиц.

*Работа выполнена на Челябинском цинковом заводе и Уральском федеральном университете. Активное участие в проведении экспериментальных работ приняли сотрудники технологического бюро инженерного центра ПАО «ЧЦЗ» при непосредственном участии автора. Проведение промышленных испытаний проводилось под контролем автора с привлечением инженерно-технических работников обжигового цеха ЧЦЗ. Помощь в теоретическом обосновании работы и консультации по созданию лабораторных установок были получены на кафедре «Металлургия тяжелых цветных металлов» ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина». Автор выражает благодарность – за научные консультации при обсуждении результатов исследований профессору доктору технических наук Козлову П.А., профессору кандидату технических наук Агееву Н.Г., за организационную поддержку диссертации техническому директору ПАО «ЧЦЗ» Затонскому А.В.*

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** выделена проблема обжигового передела на гидromеталлургических заводах по производству цинка, раскрыта актуальность и практическая значимость выбранной темы исследования, обозначены объект и основные задачи исследований.

**Первая глава** посвящена обобщенному исследованию физических и химических свойств сульфидных цинковых концентратов, которые являются основным сырьём для получения цинка. Кратко освещена технология получения цинковых концентратов, которая определяет физические свойства концентратов, наличие примесей в виде сульфидов различных металлов, неметаллических соединений в оксидной и сульфатной формах. Показано наличие в концентратах тонкодисперсных отдельных частиц и конгломерационных образований из данных частиц. Исходя из общих свойств цинковых концентратов, проведен краткий анализ металлургических агрегатов для перевода сульфида цинка в оксидную форму (обжиг). Приведены основные реакции окисления

сульфидов металлов и характер их протекания в металлургических печах. На основании анализа сделан выбор в пользу обжиговых печей кипящего слоя, как обеспечивающих необходимое качество продуктов обжига в сочетании с высокой производительностью технологического процесса. Рассмотрены конструкции печей кипящего слоя, технологические приемы ведения процесса обжига. Дано описание технологических приемов обжига сульфидных цинковых концентратов.

**Во второй главе** дано описание физических процессов происходящих в кипящем слое. Сделан обзор существующих формул и методик определения скоростей газовых потоков в слое твердых частиц для формирования кипящего слоя. Для определения критических скоростей газовых потоков (скорость, при которой осуществляется переход неподвижных частиц слоя в подвижное состояние) предлагается принять за основу формулу для расчета перепада давления  $\Delta p$  при движении газа в зернистом слое (аналогично формуле движения жидкости или газа в трубопроводах).

$$\Delta p = \lambda \frac{H}{d_s} \cdot \frac{\rho_c \omega_k^2}{2}, \quad (1)$$

где  $H$  – высота кипящего слоя,  $\rho_c$  – плотность газа,  $d_s$  – эквивалентный диаметр частиц,  $\lambda$  – коэффициент сопротивления потоку. Критическая скорость движения газа через зернистые слои зависит, как уже говорилось выше, от ряда параметров зернистого слоя. Кроме размеров и плотности твердых частиц, поведение слоя определяется величинами порозности слоя  $\varepsilon_o$  (объем свободного пространства между частицами в единице объема, занятого слоем), эквивалентный диаметр каналов в зернистом слое  $d_s$  (отношение свободного объема слоя к его высоте). Вводя в предыдущую формулу значения  $\varepsilon_o$  и  $d_s$  получим

$$\Delta p = \lambda \frac{3H(1-\varepsilon_o)}{2\varepsilon_o d} \cdot \frac{\rho_c \left(\frac{\omega_k}{\varepsilon_o}\right)^2}{2} \quad (2)$$

Проведя математические преобразования, получаем уравнение для расчета критической скорости газа в расчете на полное сечение зернистого слоя:

$$\omega_k = \frac{-150 \frac{(1-\varepsilon_o)\mu_c}{\varepsilon_o^3 d^2} \pm \sqrt{\left(\frac{150(1-\varepsilon_o)\mu_c}{\varepsilon_o^3 d^2}\right)^2 + 7 \cdot \frac{1}{\varepsilon_o^3} \frac{\rho_c}{d} g \rho_m}}{3,5 \frac{1}{\varepsilon_o^3} \cdot \frac{\rho_c}{d}} \quad (3)$$



При расчете скоростей газовых потоков по данной формуле основными параметрами, влияющими на величину скорости, будут являться значение порозности слоя  $\varepsilon_0$  и плотность частиц  $\rho_T$ . При определении данных величин выявлено, что сульфидные цинковые концентраты и продукты их обжига с различным гранулометрическим составом имеют различную порозность слоя и плотность частиц. Исследования физических свойств показали, что флотационный концентрат состоит из размолотых частиц руды с размерами менее 100 мкм и образовавшихся конгломерационных соединений частиц. Исходные частицы обладают большой механической прочностью и плотностью, которая составляет примерно  $3,8 \pm 0,2$  г/см<sup>3</sup>. Конгломерационные соединения за счет пор между частицами имеют плотность на уровне  $3,4 \pm 0,2$  г/см<sup>3</sup> с гораздо меньшей механической прочностью. Продукт обжига (огарок) сохраняет данную тенденцию, и плотность частиц огарка и конгломератов составляет  $4,8 \pm 0,2$  г/см<sup>3</sup> и  $3,5 \pm 0,2$  г/см<sup>3</sup> соответственно.

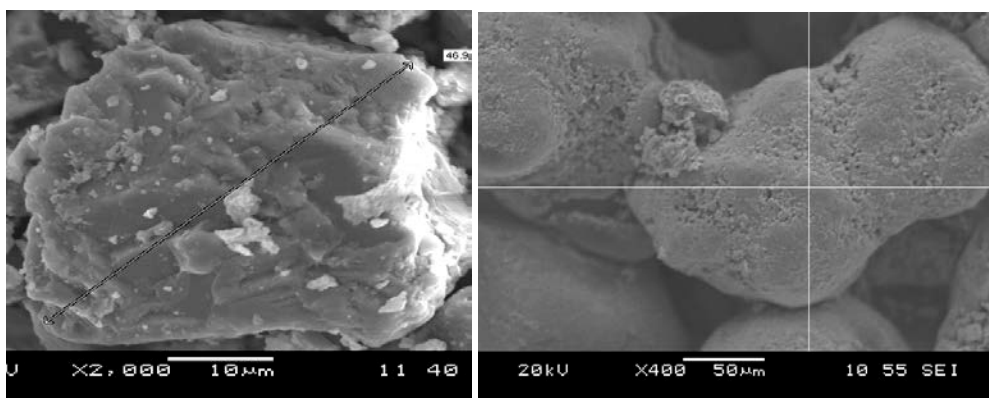


Рисунок 1 – Фотографии частицы цинкового концентрата и частицы огарка, сделанные на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV

Практическая проверка расчетов скоростей газовых потоков по представленному уравнению опробована на модели печи кипящего слоя. Для визуального наблюдения за процессами в кипящем слое стенки модели выполнены из закаленного стекла, давление и количество подаваемого воздуха измерялось с помощью манометров и ротаметра. Изменяя устройство подины, гранулометрический состав огарка, количество подаваемого воздуха были получены экспериментальные значения скоростей газовых потоков  $W_0$ , которые совпали с математическими расчетами, полученными исходя из формулы (3). Графики расчетных величин скоростей газовых потоков для огарка цинкового концентрата с определенным гранулометрическим составом, с различной степенью порозности слоя и насыпной плотности представлены на рисунке 2. На основании

графиков можно сделать вывод о возможности практического применения формулы для расчета скоростей газовых потоков в кипящем слое.

Визуальное наблюдение за процессами в кипящем слое, образованном из частиц огарка с размерами менее 40 мкм, 40 – 63 мкм, 63 – 71 мкм, 71 – 100 мкм, 100 – 200 мкм выявило отсутствие равномерного «кипения» материала по объёму слоя. Поведение кипящего слоя было нестабильным, отмечены отдельные зоны неподвижного слоя наряду с туннельными прорывами газа через слой. Переход от фазы фильтрующего слоя до туннельного прорыва газов через слой тонкодисперсных частиц осуществляется в незначительном диапазоне скоростей. При этом отмечены зоны с неподвижными частицами огарка. В основе классификации Geldart (рисунок 3) положено соотношение между разностью плотностей твердых частиц и газа ( $\rho_m - \rho_{cp}$ ) и размером частицы  $d$ , которое определяет поведение кипящего слоя. В зависимости от величины соотношения, поведение кипящего слоя можно разделить на четыре основные группы (зоны А, В, С, D).

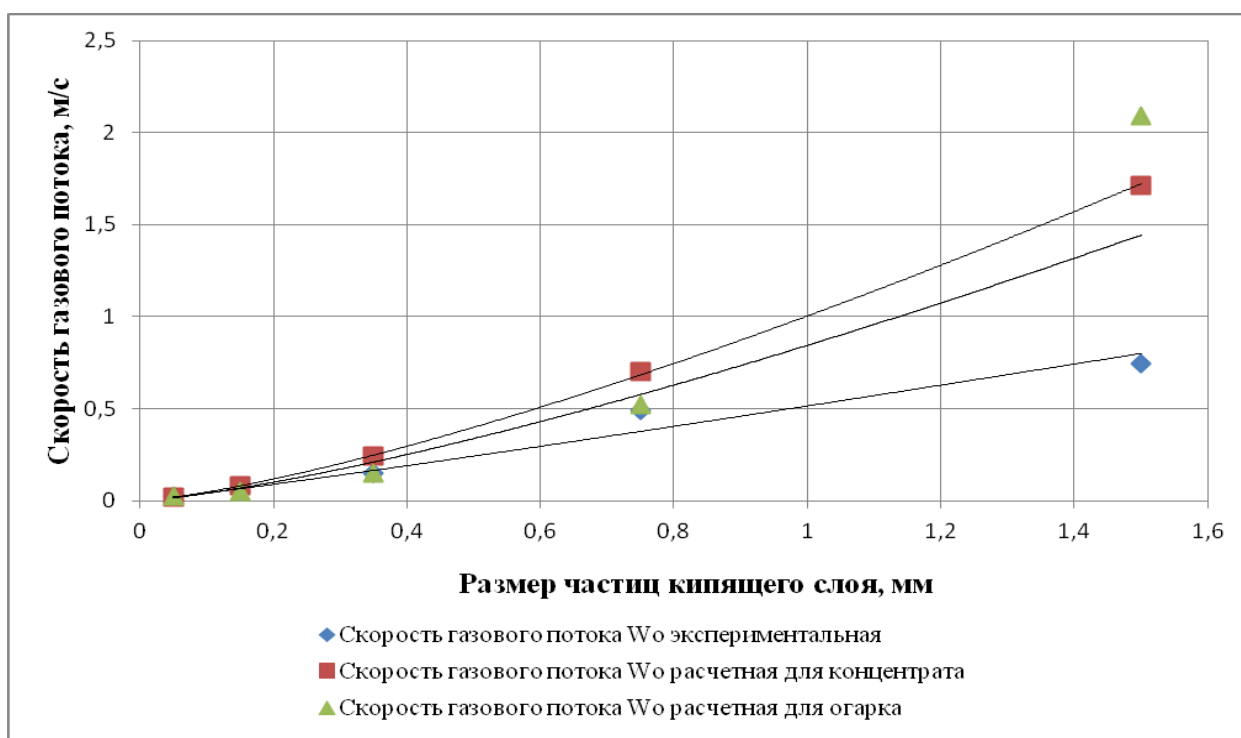


Рисунок 2 – Сопоставление расчетных скоростей газовых потоков и опытных данных для кипящего слоя, состоящего из частиц цинкового концентрата и продуктов его обжига различного диаметра

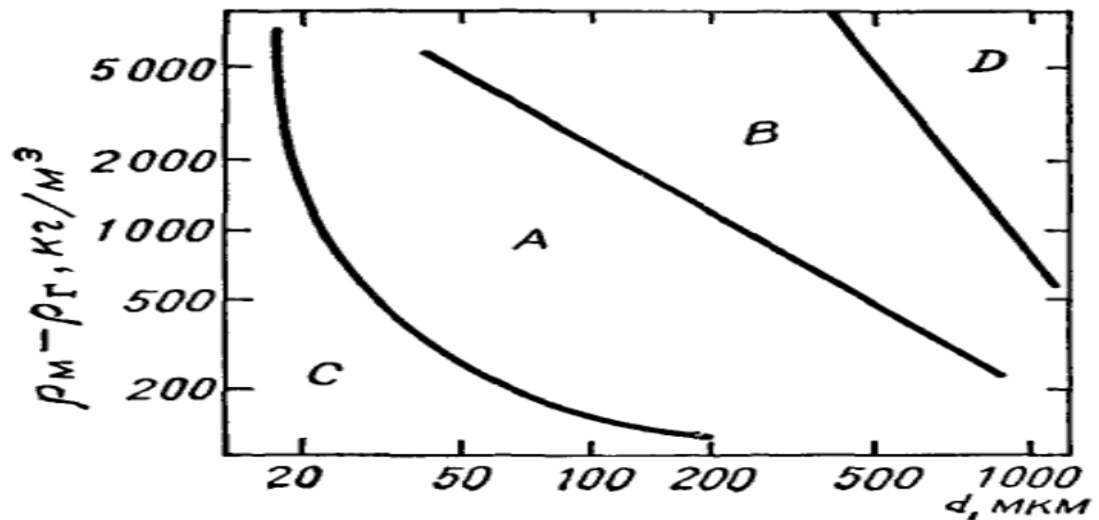


Рисунок 3 – Характеристики поведения кипящего слоя в зависимости от соотношения плотности и размера частиц согласно классификации Geldart

Группа А – «агрегатный» (турбулентный) режим кипящего слоя, характеризующийся интенсивным перемешиванием материала с хаотичным движением всех частиц слоя. Хороший контакт газа и твердых частиц.

Группа В – «пескообразный» кипящий слой с образованием газовых проскоков при больших скоростях газа. Худшее по сравнению с группой А перемешивание частиц в слое, образуются крупные пузыри газа в слое.

Группа С – «вязкий» неподвижный слой с образованием устойчивых каналов в слое для прохождения газов.

Группа D – «фонтанирующий» кипящий слой с плохим перемешиванием твердых частиц и газа. Характеризуется интенсивным истиранием частиц с выносом мелких фракций из слоя через газовые каналы.

На основании вышеизложенного можно утверждать, что «вязкий» неподвижный слой (группа С) характерен для тонкодисперсных частиц цинковых концентратов, а «агрегатный» и «пескообразный» слой (группа А и В) для конгломератов частиц. Это позволяет моделировать процесс обжига цинковых концентратов в кипящем слое в зависимости от размера его составляющих его частиц.

**В третьей главе** исследуется влияние примесей в цинковых концентратах на качество получаемых продуктов обжига. Продукты обжига, отобранные непосредственно

из кипящего слоя (огарок), имеют оплавленную поверхность частиц, что свидетельствует об образовании жидкой фазы на поверхности твердой частицы.

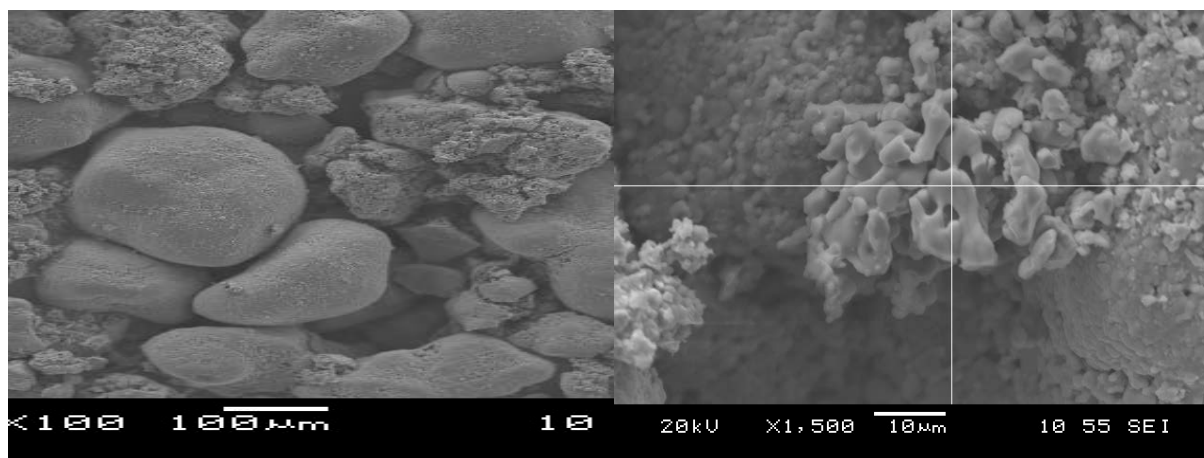


Рисунок 4 – Фотографии частиц огарка с оплавленными включениями (слева) и точка на поверхности частицы, где определяется химический состав

Электронный микроскоп JEOL JSM-6460LV с энергодисперсионным спектрометром INCAx – sight 7574 позволяет определять химический состав на поверхности частицы огарка. Химический состав оплавленных включений позволил определить, что образование жидкой фазы происходит при обжиге легкоплавких эвтектик, которые представляют собой сульфидные смеси различных металлов (FeS-ZnS при 5% ZnS, FeS – Cu<sub>2</sub>S и других). Для определения влияния примесей в концентратах на процессы укрупнения и спекания огарка были проведены лабораторные исследования по обжигу концентратов с различным содержанием примесей. Методика проведения опытов заключалась в отборе проб концентратов с различных горно-обогатительных комбинатов, подготовке концентратов к обжигу (отмывка от сульфатов, сушка и выделение определенных фракций частиц). На стадии предварительных опытов было определено влияние начального размера частиц концентрата. Показано, что при обжиге концентрата в неподвижном слое с размером частиц концентрата менее 100 мкм образуются прочные агломерационные спеки. С увеличением размера частиц концентрата выше 100 мкм после обжига прочность спеков резко снижается. Для обжига использовались подготовленные концентраты с размером частиц 63 – 71 мкм. Обжиг производился в специальных разъемных керамических формах для получения спеков в виде правильных цилиндров с соотношением диаметра цилиндра к высоте как 1 : 1,5. Получившийся спек подвергался разрушению под воздействием постоянно увеличивающейся нагрузки с определением величины усилия разрушения спека. Статистическая обработка результатов опытов

позволила определить для десяти различных концентратов математическую зависимость усилия разрушения спека от содержащихся в нем примесях.

$$P \text{ (кПа)} = 3,43(\% \text{ Fe})^2 + 39,68(\% \text{ Cu}) + 45,96(\% \text{ Pb}) + 24,08(\% \text{ Zn}) - 1425,44$$

Полученное уравнение имеет коэффициент детерминации 0,98, что близко к определению функциональной зависимости. Наибольшее влияние на прочность образовавшегося спека оказывает содержание в концентрате железа.

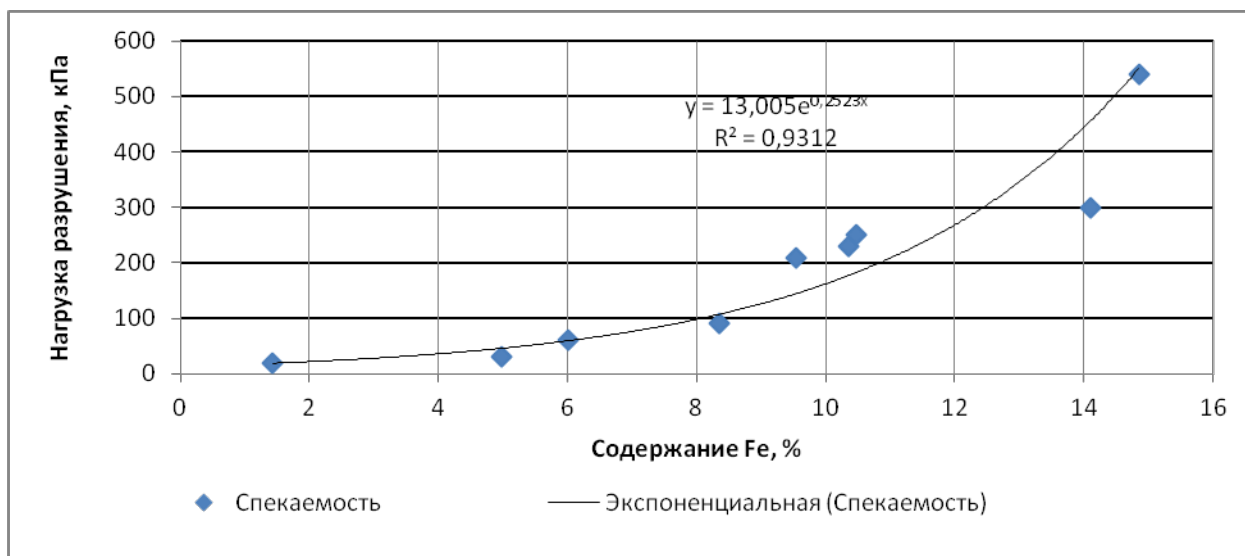


Рисунок 5 – Результаты статистической обработки данных нагрузки разрушения образца от содержания железа в концентрате

В ходе проведения лабораторных опытов были рассмотрены вопросы влияния на процесс спекания огарка водорастворимых соединений (ВРС). Для определения влияния на прочность спека содержания в концентратах ВРС были проведены опыты по обжигу концентратов с различным химическим составом, как в состоянии поставки, так и после отмывки концентратов водой. Величины усилия разрушения полученных спеков не отличались, как для спеков предварительно содержащего ВРС, так и спеков от отмывтого от ВРС концентрата. Влияние содержащихся в концентратах ВРС заключается в окомковании и грануляции исходных частиц концентратов в конгломерационные частицы. Обладая цементирующими свойствами, ВРС способствует упрочнению конгломерационных частиц, которые не разрушаются под воздействием высоких температур при обжиге. Это способствует накоплению в печи кипящего слоя крупных частиц огарка ухудшающих аэродинамику кипящего слоя.

Во время процесса обжига цинковых концентратов в неподвижном слое частиц было обнаружено образование кристаллов в объеме образовавшихся агломерационных спеков.

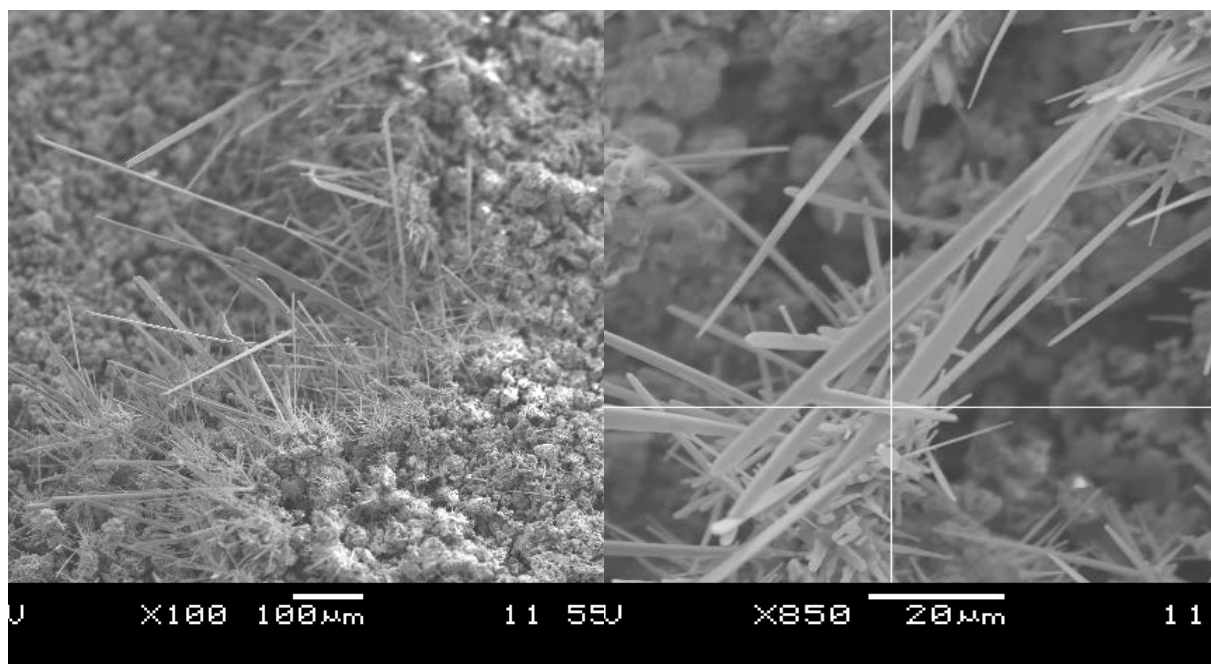


Рисунок 6 – Образование кристаллов из газовой фазы при обжиге цинковых концентратов в неподвижном слое

По химическому составу данные кристаллы (рисунок 6) представляют собой смесь оксидов цинка и металлического цинка. Предлагается следующий механизм образования кристаллов. Под воздействием температуры в условиях низкой концентрации газообразных исходных веществ и продуктов реакции протекают химические реакции с образованием металлического цинка и его последующем окислении с образованием кристаллов из газовой среды.



Диаграммы парциальных давлений, построенные с помощью программы HSC 5.1, показывают образование металлического цинка при парциальных давлениях  $\text{O}_2$  менее  $10^{-27}$  Па и  $\text{SO}_2$  менее  $10^{-29}$  Па для температуры 600 °С. С повышением температуры до 1000 °С образование металлического цинка происходит при парциальных давлениях  $\text{O}_2$  менее  $10^{-13}$  Па и  $\text{SO}_2$  менее  $10^{-30}$  Па. Реакции (4), (5) термодинамически возможны, причем реакция (4) термодинамически выгодна при повышении температуры, в то время как реакция (5) термодинамически выгодна при понижении температуры.

**В четвертой главе** исследуется процесс обжига цинковых концентратов в кипящем слое. Для моделирования процессов обжига в промышленных печах кипящего слоя, создана лабораторная печь кипящего слоя для определения скорости окисления

различных цинковых концентратов. Модель обжиговой печи кипящего слоя способна поддерживать заданную температуру процесса обжига за счет термических нагревателей, регулировка и замеры газовых параметров задаются с помощью ротаметров и манометров. Модель имеет возможность отбора проб обжигаемого материала в течение процесса.

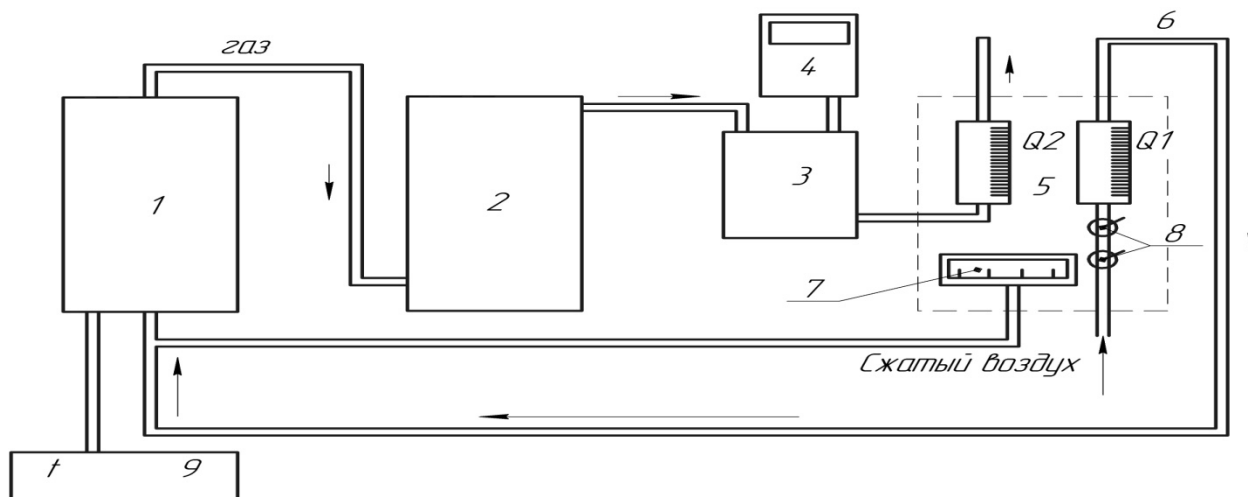


Рисунок 7 – Схема лабораторной установки по исследованию процесса обжига в печи кипящего слоя

На рисунке 7 представлена схема лабораторной установки для изучения процесса обжига в печах КС. На схеме представлены лабораторная печь 1, котел охлаждения обжиговых газов 2, буферная емкость 3 с зондом от газоанализатора «Optima 7» 4. Блок регулировки и измерения расхода газов 5 включает в себя два ротаметра Q1 и Q2, манометр 7, регулирующие краны 8. Подача воздуха в печь осуществляется по трубопроводам 6, движение газовых потоков указано стрелками. Регулировка и измерение температуры в реакционной зоне печи осуществляется с помощью регулятора температуры 9.

Методика проведения опытов заключалась в определении скорости окисления сульфидов в условиях турбулентного кипящего слоя при избытке окислителя. При этом в печи с инертным материалом создавался кипящий слой с необходимой температурой. Далее в печь засыпалась навеска сухого цинкового концентрата с определенным гранулометрическим составом. Во время опыта производились замеры количества поступающего в реакционную зону печи воздуха ротаметром Q1, количество отходящих газов из печи ротаметром Q2, давление в воздушной коробке печи. Температура и концентрация в отходящих газах кислорода и сернистого ангидрида измерялась с помощью газоанализатора «Optima 7» в реальном режиме. По результатам опытов строились графики зависимости содержания сульфидной серы в концентрате от времени.

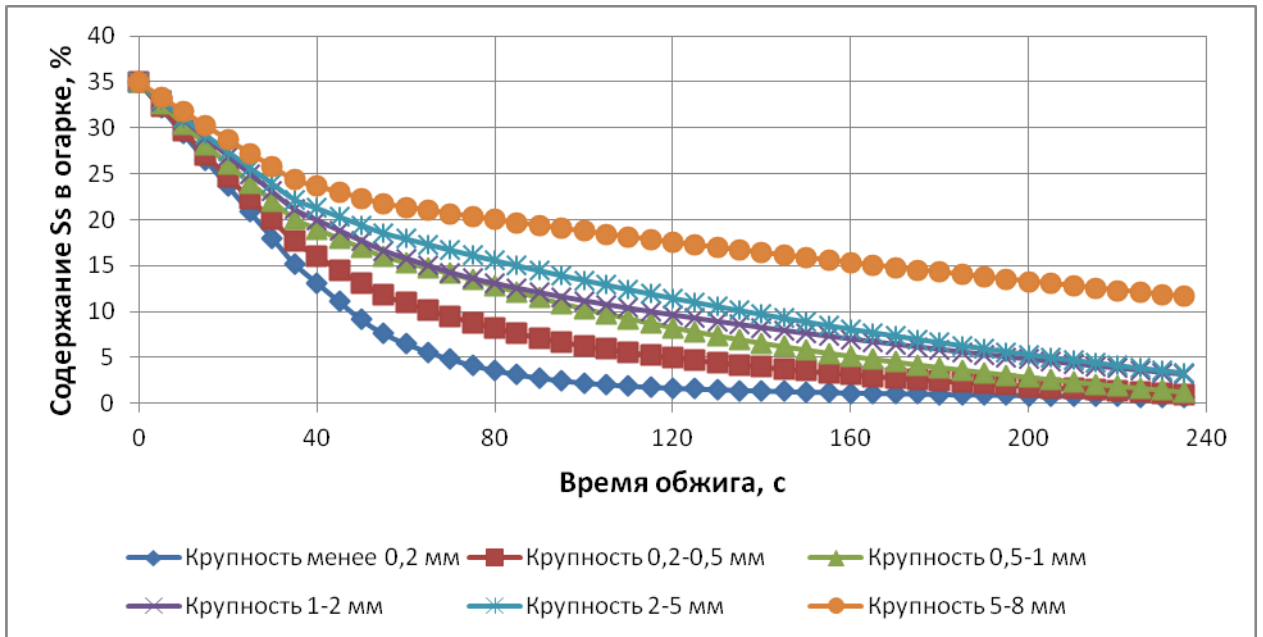


Рисунок 8 – Изменение содержания Ss в продуктах обжига концентрата ЦК1 при температуре 950 °С для частиц различного размера

Для расчета скоростей окисления сульфидных цинковых концентратов использовали кинетическое уравнение Аврами – Ерофеева.

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n) \quad (6)$$

и его дифференциальную форму

$$d\alpha/d\tau = nk^{1/n}(-\ln(1-\alpha))^{(n-1)/n}(1-\alpha) \quad (7)$$

где

$\alpha$  – степень десульфуризации, %

$\tau$  – время продолжительности опыта, с

$k, n$  – коэффициенты.

Скорость десульфуризации по мере протекания процесса обжига цинковых концентратов непрерывно падает, что связано с уменьшением площади реакционной поверхности и увеличением диффузионного сопротивления по ходу обжига. Обработка данных опытов по формуле (7) позволила построить кривые графиков представленных на рисунке 8 в логарифмической форме.



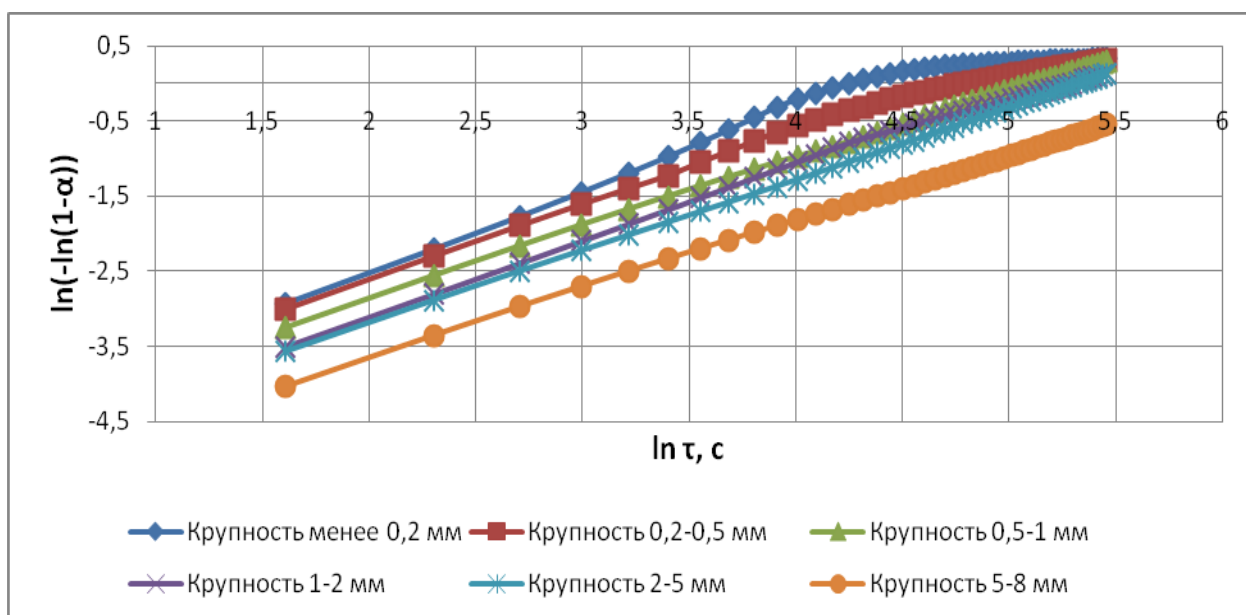


Рисунок 9 – Изменение содержания Ss в продуктах обжига концентрата ЦК1 при температуре 950 °С для частиц различного размера в логарифмических координатах

Графики, изображенные на рисунке 9, выведены из логарифмической формы уравнения (6) и представляют собой ломаные линии, состоящие из двух ветвей. Сам факт излома прямых на графиках говорит об изменении скорости десульфурации при обжиге и свидетельствует о двух стадиях процесса обжига. Начальная стадия процесса обжига характеризуется высокой скоростью окисления и зависит от площади реакционной поверхности и лимитируется внешними диффузионными процессами на поверхности частиц. При степени десульфурации  $\alpha$  от 50 до 80 % (в зависимости от размера частиц) начинает оказывать влияние внутридиффузионные процессы – переход газообразных продуктов сквозь слой образовавшихся оксидов. Цинковые концентраты, представляющие собой полидисперсную систему из отдельных частиц и конгломератов, образованных в результате соединения данных частиц, имеют различную реакционную поверхность. Пористость конгломератов частиц не даёт возможности определить истинную реакционную поверхность конгломерата пересчетом на геометрическое соотношение площади поверхности и радиуса сферы. Для оценки влияния на скорость окисления цинковых концентратов размеров его частиц (что для частиц и конгломератов частиц характеризует процессы внешней диффузии) были построены графики скоростей десульфурации в зависимости от размера частиц. Значения скоростей обжига сравнивались для одинаковых величин степени десульфурации ( $\alpha$  равнялась 25, 50, 75, 95 %), что позволяло предполагать одинаковые величины реакционной поверхности и диффузионного сопротивления. Как видно из графиков, представленных на рисунке 10,

скорость десульфуризации в зависимости от размера частиц имеет линейную зависимость. Углы наклона линий графиков для разной степени десульфуризации примерно равны, что говорит о единой закономерности протекающих процессов внешней диффузии.

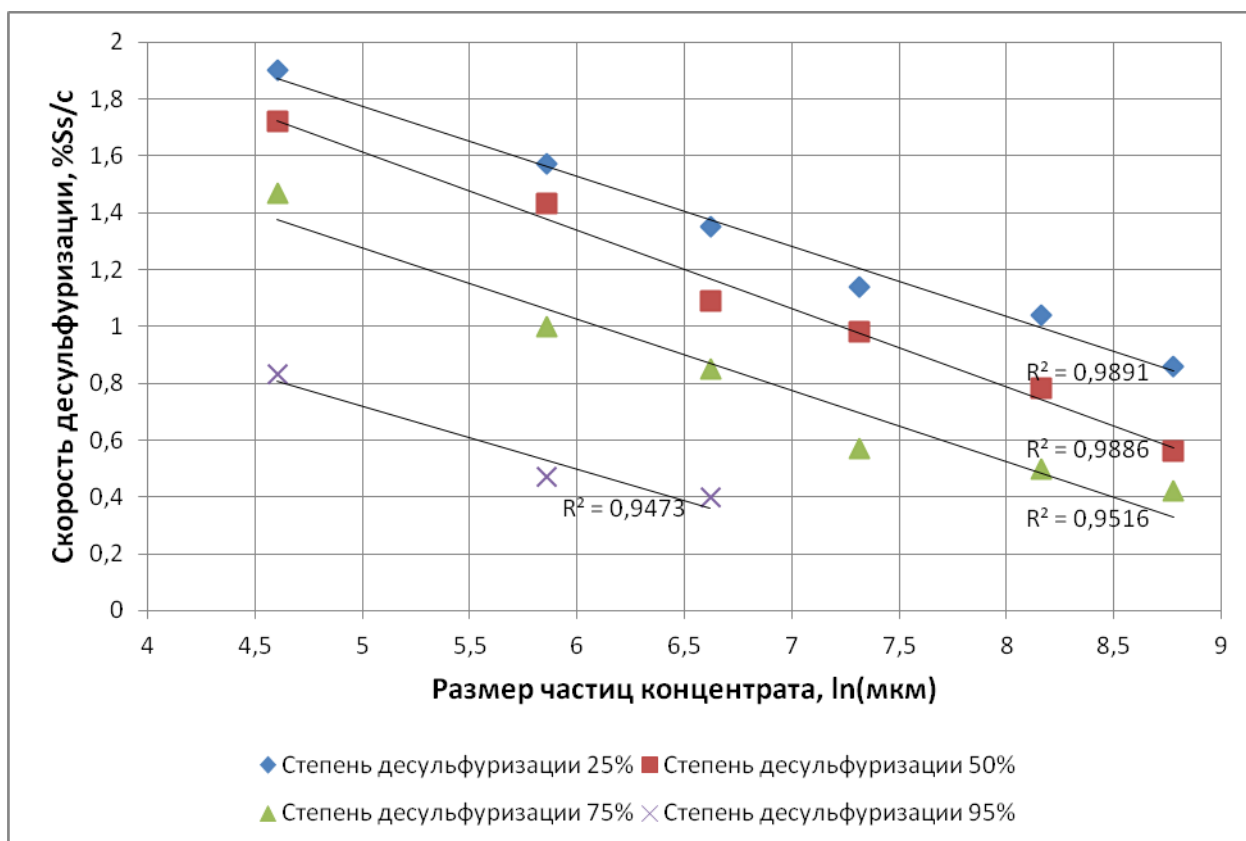


Рисунок 10 – Зависимость скорости десульфуризации от размера частиц в логарифмических координатах для концентрата ЦК1 при температуре 950 °С

Величина внутренней диффузии продуктов реакции (проникновение газообразных продуктов реакции через увеличивающийся слой оксидов на поверхности частицы) определялась по скорости десульфурации для частиц с размерами менее 200 мкм (максимальное количество отдельных частиц флотационного концентрата не объединенных в конгломераты частиц). График зависимости скорости десульфуризации от её степени для частиц с размером менее 200 мкм представлен на рисунке 11.

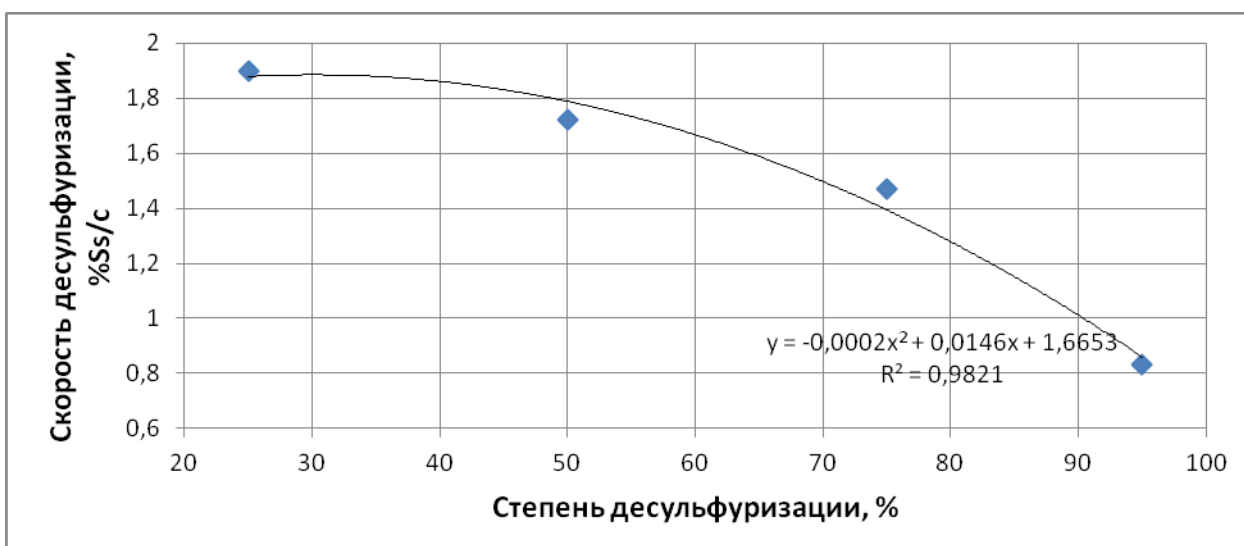


Рисунок 11 – Зависимость скорости десульфуризации от степени десульфуризации для концентрата ЦК1 (размер частиц менее 200 мкм, температура 950 °С)

Для определения зависимости скорости десульфуризации от температуры обжига был проведен ряд опытов по окислению цинкового концентрата ЦК1 при температурах 600 °С, 700 °С, 800 °С, 900 °С, 950 °С, 975 °С для концентрата с размером частиц менее 200 мкм. Величина кажущей энергии активации процесса окислительного обжига концентрата ЦК1 согласно уравнению Аррениуса определялась из уравнения

$$K = K_0 * \exp((-E_{акт}/(RT)));$$

где  $K$  – температурная зависимость энергии активации,

$K_0$  – предэкспоненциальный множитель,

$R$  – универсальная газовая постоянная,

$T$  – температура в градусах Кельвина.

Построение графиков зависимостей логарифма скорости от обратной величины температуры позволило определить энергию активации реакции окисления сульфидного цинкового концентрата, которая составила 24,69 кДж/моль. График зависимости скорости десульфуризации от температуры обжига представлен на рисунке 12.

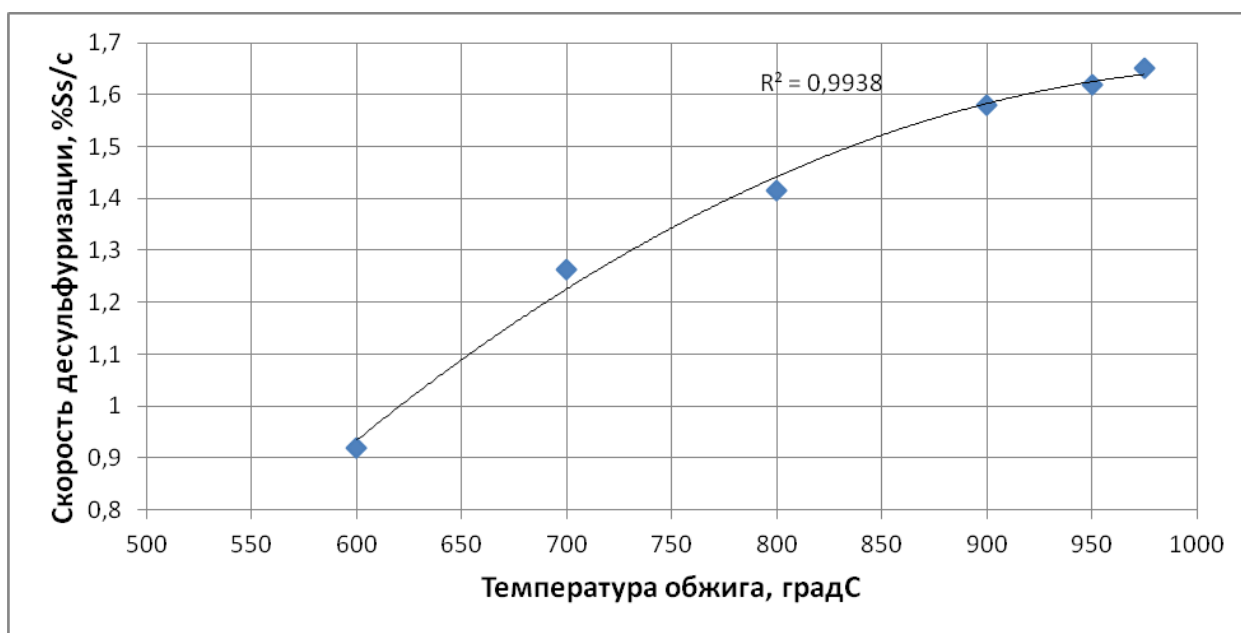


Рисунок 12 – Зависимость скорости десульфуризации для концентрата ЦК1 с размером частиц менее 200 мкм от температуры обжига

Отличие проведенных опытов от процесса обжига в печах КС заключается в избыточном количестве подаваемого на обжиг кислорода. Количество кислорода в отходящих газах лабораторной печи находится на уровне 19 – 21 %, в то время как количество кислорода в отходящих газах печи КС не превышает 5 %. Были проведены опыты по определению скорости десульфуризации при обжиге концентратов с соотношением сульфидной серы к окислителю как 1 : 2 (что соответствует соотношению подачи концентрата в печь к количеству воздушного дутья). По результатам опытов были построены графики изменения скорости десульфурации цинковых концентратов для четвертой серии опытов. Методика проведения опытов позволила рассчитать значение скорости  $W_{Ss} = -dC_{Ss}/dt$ . Полученные графики представлены на рисунке 13.

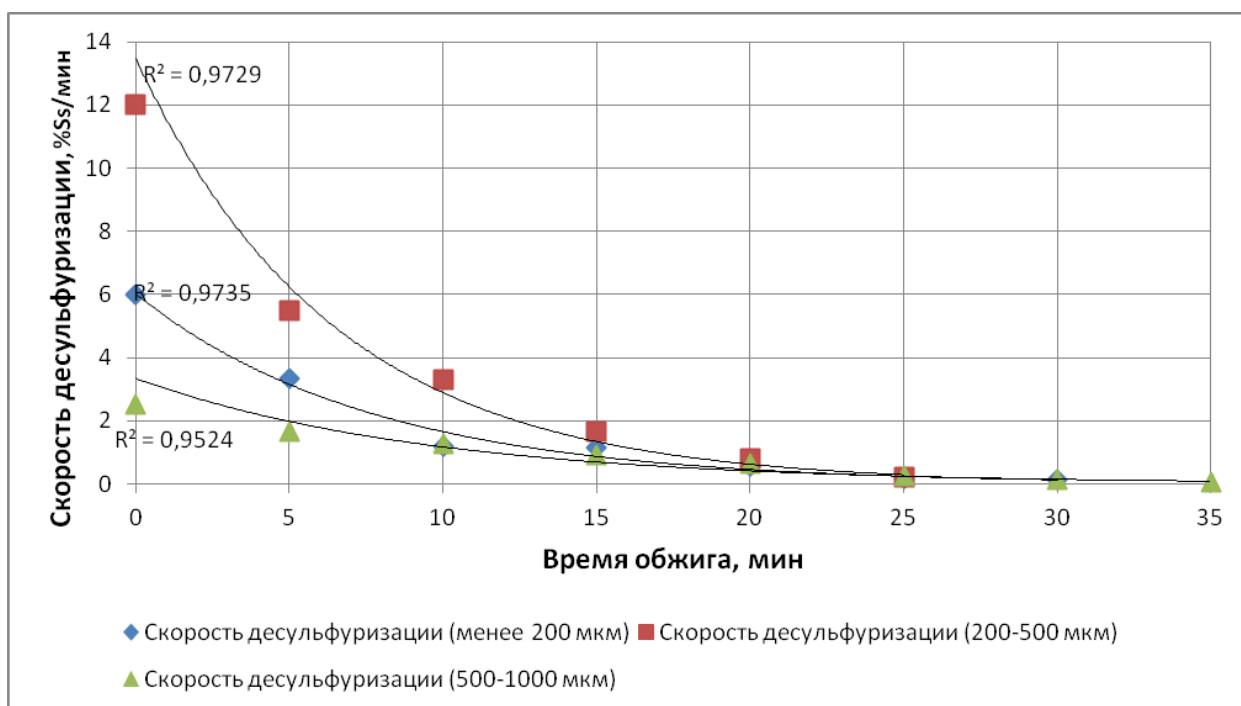


Рисунок 13 – Скорость десульфуризации при обжиге цинковых концентратов с различным фракционным составом частиц

Болеe низкая скорость десульфуризации при обжиге цинковых концентратов с размером частиц менее 200 мкм по сравнению с концентратами с размером частиц 200 – 500 мкм объясняется аэродинамикой кипящего слоя. Кипящий слой, образованный из частиц с размерами менее 200 мкм, характерен низкой подвижностью частиц (так называемый «вязкий» кипящий слой) в отличие от кипящего слоя образованного из частиц с размерами 200 – 500 мкм (турбулентный кипящий слой). Массоперенос компонентов реакции при «вязком» кипящем слое существенно ниже массопереноса компонентов при турбулентном кипящем слое (смотрите диаграмму на рисунке 3). В результате максимальная скорость десульфурации отмечена при обжиге концентрата с размерами частиц 200 – 500 мкм. Кипящий слой, образованный из частиц с размерами 500 – 1000 мкм, имеет турбулентный характер, но скорость десульфурации тормозят диффузионные процессы. В результате скорость десульфурации при обжиге цинковых концентратов с размером частиц 500 – 1000 мкм оказалась самая низкая из всех представленных концентратов.

*Пятая глава* посвящена внедрению результатов исследования обжига цинковых концентратов на технологические процессы обжигового цеха. На основании выявленных зависимостей химических и физических свойств концентрата на возможность укрупнения огарка при обжиге были даны рекомендации по изменению технологии приготовления

шихты. Подбираются в зависимости от химического состава концентратов необходимые пропорции в шихте концентратов из различных месторождений, изменена настройка дисковых машин (измельчители шихты), для микрогранулирования тонкодисперсных частиц концентрата рекомендовано введение связующих веществ. В качестве связующих веществ используется распульпованный шлам очистных сооружений, представляющий собой осадок твердых частиц после известковой очистки сточных вод. Шлам содержит до 20 % цинка, до 35 % оксида кальция и до 80 % воды.

На основании полученных кинетических кривых окисления цинковых концентратов было выделено несколько зон в печи с различными условиями протекания реакций окисления. Печь кипящего слоя представлена как единый объект, находящийся в тепловом равновесии. При этом делается допущение, что процессы окисления сульфидного концентрата идут равномерно по всей площади печи, слой имеет идеальную теплопередачу между частицами с равномерным распределением температур в пространстве печи. Все эти допущения не объясняют различия температур в разных точках кипящего слоя, различие в концентрации  $SO_2$  в различных зонах печи. Принимая в расчет скорости окисления сульфидов полученных в результате опытов, скорость перемещения материала в печи на примере печи КС ЧЦЗ с загрузкой концентрата через форкамеру были определены зоны печи с избытком или недостатком тепла. Из расчета можно сделать вывод о «холодной» зоне печи (форкамера) и «горячей» зоне печи (выход из форкамеры). Области печи КС в зонах водоохлаждающих кессонах и в зоне выгрузки огарка имеют незначительный расчетный дисбаланс. Проведенные исследования показали, что для печей КС ЧЦЗ проблемными зонами являются зона форкамеры и выхода из форкамеры. Из практического опыта обжига сульфидных цинковых концентратов именно в этих зонах наблюдается образование агломерационных спеков из смеси концентратов и продуктов обжига. На основе данных полученных в результате исследований процесса обжига были рекомендованы следующие конструктивные изменения печей КС ЧЦЗ.

1. Для распределения подачи шихты в печь КС по возможно большей площади кипящего слоя рекомендовано применение забрасывателей. Для условий обжигового цеха ЧЦЗ был выбран вариант роторного забрасывателя. Применение забрасывателя позволило устранить образование агломерационных спеков в печи. Дополнительно добились снижения температуры под сводом печи на 30 – 50 °С, снижение температуры в вертикальном трубчатом кессоне (стояке) печи на 20 – 30 °С. Снижение температуры отмечено на циклонах и эксгаустере печи, но менее значительное, в пределах 10 – 20 °С.

Концентрация сернистого ангидрида в отходящих газах обжиговых печей возросла на 1 – 2 %.

2. Для удаления из печи КС крупных фракций огарка, которые не могут быть увлечены кипящим слоем через сливной порог, применяется устройство донной выгрузки огарка из печи. Проведение донных выгрузок огарка (интенсивная разгрузка ванны печи) позволило выровнять температуры по объёму кипящего слоя, обновить огарок в печи, устранить залегания в слое.

3. Увеличение горизонтальных скоростей перемещения огарка в пространстве печи с сохранением достаточной упругости кипящего слоя с помощью регулирования высоты сливного порога печи. Уменьшение высоты порога позволило увеличить пылевынос тонкодисперсных частиц из слоя. Это позволило улучшить аэродинамику слоя за счет формирования слоя из частиц оптимального размера для применяемых на обжиге скоростей газовых потоков.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Переработка труднообогатимых руд привела к изменению качества сульфидных цинковых концентратов. Это выражено в изменении химического состава концентратов (снижению доли основного металла - цинка, возрастанию доли примесей). В свою очередь изменение схем обогащения приводит к увеличению количества тонкодисперсных частиц в концентрате. Всё это приводит к нарушениям в работе обжиговых печей кипящего слоя.

2. Выполненные исследования аэродинамики кипящего слоя, состоящего из частиц сульфидных цинковых концентратов и продуктов их обжига, показали существенное различие в характере поведения кипящего слоя в зависимости от гранулометрического состава частиц. Кипящий слой, образованный из тонкодисперсных частиц концентратов и продуктов их обжига, склонен к низкой массопередаче частиц, высокой вязкости слоя, что приводит к образованию локальных зон неподвижных частиц. Кипящий слой, образованный из конгломератов частиц концентратов и продуктов их обжига, благодаря более низкой удельной плотности конгломератов имеет низкую вязкость кипящего слоя, что обеспечивает высокую массопередачу в слое. Бинарная система, состоящая из тонкодисперсных частиц и их конгломератов, склонна к различному типу поведения кипящего слоя в зависимости от массового соотношения частиц и их конгломератов. Для проведения расчета технологических параметров дутья предложена формула, основанная на соотношении удельной и насыпной плотности частиц кипящего слоя. Экспериментально подтверждена сходимость расчетных параметров с данными лабораторных опытов.

3. Предложен механизм образования агломерационных спеков и механизм укрупнения частиц огарка в печах кипящего слоя. Определено влияние размера частиц на способность к спеканию частиц концентрата при обжиге в неподвижном слое. Выявлен механизм влияния водорастворимых соединений (ВРС) на процесс укрупнения огарка в печах КС. На базе проведенных опытов по обжигу десяти концентратов с различным содержанием примесей, выявлена превалирующая роль содержания железа в концентрате на прочность агломерационного спека. Предложена формула расчета предполагаемой прочности спека по содержанию в концентрате примесей.

4. Основываясь на результатах опытов по обжигу цинковых концентратов в лабораторной печи кипящего слоя, были определены скорости окислительных реакций сульфидных цинковых концентратов в зависимости:

- от химического состава цинкового концентрата;
- от температуры обжига;
- от гранулометрического состава обжигаемого концентрата.

5. Определены кажущаяся энергия активации и кажущийся порядок скорости реакции по кислороду для реакции окисления сульфидных цинковых концентратов, что позволило сделать вывод о протекании реакции в диффузионном режиме.

6. Полученные данные опытов позволяют утверждать о существенном влиянии температуры обжига на скорость протекания реакций окисления сульфидных цинковых концентратов в диапазоне температур от температуры воспламенения цинковых концентратов до 900 °С и незначительном влиянии при дальнейшем повышении температуры обжига.

7. Определена прямо пропорциональная зависимость количества образовавшегося виллемита от температуры обжига.

8. Представление цинкового концентрата как бинарной системы из отдельных частиц концентрата и конгломератов из отдельных частиц концентрата позволило выявить влияние на скорость десульфуризации внутренней диффузии частиц и внешней диффузии в конгломератах частиц.

9. Теоретическая часть работы позволила внедрить технологические изменения в процесс обжига цинковых концентратов и модернизировать существующее технологическое оборудование. В производственные процессы и оборудование внесены следующие изменения:



- подготовка шихты обжиговых печей из смеси различных концентратов по граничному соотношению примесей в шихте;
- добавление в шихту вяжущих материалов (шлам очистных сооружений) для оптимизации размера частиц шихты;
- модернизация дисковых машин для улучшения помола механически прочных комков концентрата;
- изменение способа загрузки шихты в печь кипящего слоя с помощью роторного забрасывателя;
- внедрение донной выгрузки огарка из печей кипящего слоя по контролируемым параметрам обжига.

#### **Перспективы дальнейшей разработки темы исследования:**

1. Оптимизация гранулометрического состава кипящего слоя в зависимости от скорости истечения газовых потоков из форсунок печи и от высоты порога печи.
2. Снижение содержания сульфидной серы в продуктах обжига за счет регулирования подачи кислорода в воздушное дутьё печи.
3. Автоматическое регулирование работой донной выгрузки огарка в зависимости от давления в воздушной коробке печи.

#### **Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:**

*Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК:*

1. Терентьев В.М. Расчет критических скоростей в печах кипящего слоя / В.Л. Кубасов, Л.А. Казанбаев, П.А. Козлов, В.М. Терентьев // Цветные металлы. – 2007. – №8. – С. 41 – 45 (0,32 п.л./0,1 п.л.).
2. Терентьев В.М. Освоение процесса обжига тонкодисперсных цинковых концентратов уральских месторождений на ОАО ЧЦЗ / А.М. Панышин, А.В. Затонский, П.А. Козлов, А.А. Кондратюк, В.М. Терентьев // Цветные металлы. – 2010. – №5. – С. 34 – 37 (0,26 п.л./0,1 п.л.).
3. Терентьев В.М. Кинетика окисления сульфидных цинковых концентратов / А.М. Панышин, П.А. Козлов, В.М. Терентьев // Цветные металлы. – 2014. – №2. – С. 44 – 48 (0,3 п.л./0,1 п.л.).
4. Терентьев В.М. Образование гарнисажа в печах кипящего слоя при обжиге тонкодисперсных сульфидных цинковых концентратов / В.М. Терентьев, А.А.

Кондратюк, Е.Ю. Кнауб, В.Ю. Несмелов // Цветные металлы. – 2015. – №5. – С. 22 – 26 (0,35 п.л./0,12 п.л.).

5. Терентьев В.М. Газообразование при обжиге цинкового концентрата в кипящем слое / В.А. Мунц, С.А. Ивакина, В.М. Терентьев В.М. // Цветные металлы. – 2017. – №2. – С. 40 – 46 (0,45 п.л./0,2 п.л.).

**Тезисы докладов и материалы конференций:**

6. Терентьев В.М. Совершенствование технологии обжига сульфидных цинковых концентратов / В.М. Терентьев, П.А. Козлов // Metallurgia-ИНТЕХЭКО – 2014: сборник докладов VII международной металлургической конференции. – Москва, 2014. С. 28-30 (0,19 п.л./0,1 п.л.).