Лабораторная работа № 2
Агломерация свинцовых концентратов

2.1 Общие сведения о процессе. В металлургическую переработку поступают почти исключительно сульфидные концентраты и редко сульфидные руды. Окисленные руды залегают в верхних частях рудных месторождений и к настоящему времени, как правило, выработаны. Поэтому обжиг концентратов для превращения сульфидов свинца в легко восстановимый оксид – первая и неизбежная металлургическая операция в современном способе производства свинца шахтной восстановительной плавкой.

Поступающие на переработку концентраты содержат, %: 40-70 Pb, 2-12 Zn, 0,8-4 Cu, 2-8 Fe, 15-20 S, 0,8-4 SiO_2, 0,3-2 CaO и небольшое количество мышьяка и сурьмы.

Под обжигом концентратов понимают процесс его нагрева до такой температуры, при которой жидкая фаза или полностью отсутствует или появляется в очень небольшом количестве, а обжигаемый материал претерпевает те или иные физико-химические превращения, полезные для последующего металлургического передела. При обжиге концентратов сульфиды металлов превращаются в оксиды. Получение при обжиге сульфатов металлов нежелательно, так как при последующей плавке они будут восстанавливаться до сульфидов. Сульфидный свинец переходит в штейн, вследствие чего снижается извлечение свинца в черновой металл. Часто в концентратах в небольшом количестве присутствуют мышьяк и сурьма, связывающие металлы в мышьяковистые и сурьмянистые соединения. Обжиг превращает в оксиды и эти соединения.

Второй продукт обжига – сернистые газы – до настоящего времени редко используются и выпускаются в атмосферу, загрязняя ее.

Сульфидные свинцовые концентраты представляют собой продукты обогащения полиметаллических руд, которые предварительно подвергаются тонкому измельчению и переработка их в шахтных печах невозможна из-за плохой газопроницаемости, большого пылевыноса и настылеобразования. Поэтому при проведении окислительного обжига свинцового концентрата процесс обжига ведут так, чтобы получить прочный и газопроницаемый кусковой материал – агломерат.

На агломерирующий обжиг поступает концентрат в смеси с флюсами (кварц, известняк, железная руда) и различными оборотными материалами (оборотный шлак, агломерат). Шихту обжига составляют так, чтобы количество и соотношение добавляемых флюсов соответствовали требованиям плавки, при которой получаемый шлак имел бы соответствующие физико-химические свойства. Зная полный состав перерабатываемых свинцовых концентратов и флюсов, делают подробный расчет шихты для обжига. Шихта тщательно перемешивается и увлажняется для лучшего смешения материалов, уменьшения пылевыноса, а также для улучшения газопроницаемости.

В процессе агломерирующего обжига вводимые в шихту флюсы ведут себя следующим образом. В первый момент обжига они механически разъединяют частицы сульфидов, способствуя их индивидуальному обжигу. Поглощая избыточную теплоту реакции окисления сульфидов на свой нагрев или диссоциацию (известняк), они снижают температуру шихты, удерживая ее в течение долгого времени в неспекшемся состоянии, хорошо проницаемом для дутья. По мере образования оксида свинца протекают реакции:

$$PbO+Fe_2O_3=PbO\cdot Fe_2O_3 \quad (2.1)$$

$$PbO+SiO_2=PbO\cdot SiO_2 \quad (2.2)$$

Это полезные реакции, снижающие летучесть оксида свинца. Кроме того, силикат свинца, будучи легкоплавким, является главным цементирующим агентом обожженной шихты, способствуя ее хорошему спеканию. Количество жидкой фазы в шихте, за счет которой идет окускование материалов в процессе обжига, составляет 20-25 %.

При образовании сульфата свинца присутствующие флюсы способствуют их разложению:

$$PbSO_4+Fe_2O_3=PbO\cdot Fe_2O_3+SO_2+0{,}5O_2 \quad (2.3)$$

$$PbSO_4+SiO_2= PbO\cdot SiO_2+SO_2+0{,}5O_2 \quad (2.4)$$

$$PbSO_4+CaO=PbO+CaSO_4 \quad (2.5)$$

Сульфат кальция – стойкое соединение, разлагающееся при температуре выше 1000 ºС, следовательно, в свинцовом агломерате останется значительная его часть неразложенной. Поэтому повышенное содержание сульфатной серы при обжиге высококальциевых шихт наблюдается за счет сульфата кальция.

При агломерирующем обжиге большое значение имеет правильный состав шихты. Шихта должна удовлетворять определенным требованиям по химическому составу и физическим свойствам (крупность, влажность, газопроницаемость).

Агломерирующий обжиг свинцовой шихты – это процесс интенсивного сжигания топлива (сульфидов), обладающего низкой теплотворной способностью. Для того, чтобы процесс протекал в благоприятных условиях дают большой (10-15 кратный) избыток воздуха. За счет тепла от сжигания сульфидов температура в зоне горения достигает 900-1150 ºС. Количество сульфидов в шихте должно быть таким, чтобы теплоты, выделяемой при их окислении, было достаточно для поддержания нужной температуры при обжиге и спекании. При избытке сульфидов наступает перегрев, сульфиды спекаются и обжиг прекращается, при недостатке – процесс обжига идет холодно и также может прекратиться. Практикой установлено, что 6-8 % сульфидной серы в шихте обжига вполне достаточно для поддержания

процесса и при этом получается малосернистый агломерат (1-2 % серы). Обычно в свинцовой шихте содержится 12-16 % сульфидной серы. Этим объясняется применение двойного, либо одноступенчатого обжига с разбавлением шихты агломерационной мелочью (обжиг с возвратом). Иногда при недостатке сульфидов в шихту задают небольшое количество коксовой мелочи.

По содержанию свинца агломерат желательно получать по возможности богаче. Но при слишком богатой шихте затрудняется обжиг (из-за легкоплавкости шихты) и последующая плавка (трудно получить бедные по свинцу шлаки). Практикой установлено, что агломерат должен содержать свинца не более 45-50 % (или шихта обжига не более 40-45 %). Вводимые в шихту флюсы, оборотные материалы и разбавляют ее по свинцу и сульфидной сере. Таким образом, при агломерирующем обжиге протекают два процесса: окисление сульфидов металлов и окускование окисленного материала. Для получения малосернистого агломерата необходимо процесс вести таким образом, чтобы окисление сульфидов несколько опережало оплавление.

Скорость обжига и другие показатели процесса обжига зависят от минералогического состава концентратов, его крупности, температуры и продолжительности обжига, избытка поступающего в печь воздуха и др.

В состав свинцовых концентратов входят сульфиды различных металлов (свинца, меди, железа, цинка, мышьяка, сурьмы и др.), каждый сульфид имеет свои химические, физические свойства и, в частности, определенную для него температуру воспламенения и тепловой эффект реакции его окисления. Температурой воспламенения называется такая температура, при достижении которой окисление сульфида идет настолько интенсивно, что выделяемого тепла достаточно для самопроизвольного распространения процесса окисления по всей массе материала.

Температура воспламенения некоторых сульфидных материалов при крупности 0,075 мм составляет: пирита (FeS_2) – 345 ºС, сфалерита (ZnS) – 605 ºС, галенита (PbS) – 697 ºС. Температура воспламенения свинцового концентрата – около 700 ºС.

При этих температурах окисление сульфидов металлов может происходить как с образованием оксидов, так и с образованием сульфатов металлов по реакциям:

$$2MeS+3O_2=2MeO+3SO_2 \qquad (2.6)$$

$$MeS+2O_2=MeSO_4 \qquad (2.7)$$

Показано, что реакции окисления сульфидов металлов протекают с воспламенением сульфида в кинетической области, после воспламенения – в диффузионной. Зажигание свинцовой шихты производят при температуре 1000-1100 ºС, поэтому реакция окисления сульфидов сразу переходит в диффузионную область и образование сульфатов металлов ограничено.

Количество серы, оставшейся в обожженном материале, характеризует

полноту или степень обжига. Нужная степень обжига определяется составом перерабатываемого сульфидного концентрата. Так например, содержание в концентрате значительного количества сульфидного цинка требует самого тщательного удаления серы при обжиге. Сульфид цинка при шахтной плавке мало растворяется в штейне переходит в шлак, делая его вязким. Присутствие сульфида цинка в штейне также нежелательно, так повышается температура плавления штейна и понижается его плотность. Присутствие же в агломерате оксида цинка сравнительно безвредно при восстановительной плавке потому, что оксид цинка хорошо растворяется в шлаке соответствующего состава. Если концентрат содержит много меди (более 1 %), то при обжиге оставляют часть серы в агломерате для образования штейна при плавке.

Десульфуризацией или степенью десульфуризации называется отношение серы, выгоревшей при обжиге, ко всей сере, которая содержалась в исходном концентрате, выраженное в процентах.

Агломерирующий обжиг на свинцовых заводах осуществляется на ленточных спекательных машинах. Шихта загружается в голове машины с помощью питателей и зажигается в горне мазутными или газовыми горелками. Необходимый для горения сульфидов воздух или просасывается через слой шихты с помощью эксгаустеров, или продувается через колосниковые решетки снизу вверх. Процесс горения происходит в тонком слое. Горячие отходящие газы подсушивают следующие слои шихты, а холодный воздух, просасывающийся через слои по ходу движения машины, охлаждает образующийся агломерат. Удельная производительность ленточных машин в зависимости от состава шихты колеблется от 4 до 19 т/м^2 в сутки по готовому агломерату.

2.2 Оборудование и материалы

При проведении лабораторной работы применялись:

1) Свинцовый концентрат;
2) Оборотный агломерат и флюсы;
3) Электронные весы;
4) Дробилка;
5) Фарфоровая чаша;
6) Мерный цилиндр;
7) Устройство для агломерации;
8) Термопара для измерения температуры.

2.3 Указания по технике безопасности

1.3.1 Студент допускается к выполнению работы после инструктажа преподавателем по технике безопасности.

1.3.2 Агломерацию свинцового концентрата осуществлять при включенной тяге, по окончании процесса нельзя брать тигель голыми руками, не убедившись, что он холодный.

2.4 Порядок выполнения работы

Цель работы – ознакомиться с принципами агломерации свинцовых сульфидных концентратов, методикой расчета шихты агломерирующего обжига, ходом процесса, видом материалов и продуктов процесса.

Для выполнения работы приготавливается шихта, состоящая из свинцового концентрата (300 г), рассчитанного количества флюсов и оборотного агломерата. Химические составы концентрата и флюсов, необходимые для расчета и проведения работы, даются преподавателем. Все компоненты шихты дробятся и просеиваются через сито 3-5 мм.

Шихта тщательно перемешивается и с помощью мерного цилиндра определяется объем увлажненной шихты. Затем навеска высыпается в фарфоровую чашку и увлажняется по указанию преподавателя. После увлажнения шихту тщательно перемешивают и снова замеряют ее объем. Таким образом определяется объем шихты при различных содержаниях влаги. Увлажнение шихты и ее перемешивание производятся в фарфоровой чаше. Шихту в мерный цилиндр следует засыпать свободно, без уплотнения, допускается лишь осторожное выравнивание поверхности шихты. Как только будет достигнута влажность, при которой произойдет уменьшение объема шихты, замеры прекращаются. На основании полученных данных строится график. По оси абцисс откладывается влажность, по оси ординат – объем шихты. Оптимальная влажность шихты соответствует ее наибольшему объему. Шихта с оптимальной влажностью подвергается агломерирующему обжигу.

Лабораторная установка для агломерации состоит из железного сварного тигля (котелка) с колосниковой решеткой и поршневого насоса с мотором.

Пространство от дна тигля до решетки является воздушной камерой, наличие которой обеспечивает равномерное распределение воздуха через участки горизонтального сечения шихты. Воздушная камера с помощью патрубка соединена резиновым шлангом с насосом. Насос нагнетает воздух через слой шихты. Регулировка количества подаваемого воздуха производится с помощью зажима на резиновом шланге.

Перед началом агломерации на колосниковой решетке разводится костер из щепы, загружается постель из кусков кокса (размер 10-12 мм) массой 100-120 г и от насоса нагнетается воздух. Когда кокс хорошо разгорится, приступают к загрузке приготовленной шихты. Загружать шихту следует не сразу, а постепенно несколькими порциями с тем, чтобы не загасить разгоревшегося кокса и обеспечить зажигание нижних слоев шихты. После загрузки всей шихты рекомендуется ее слегка утрамбовать.

Концом процесса является начало оплавления шихты на поверхности. После некоторого охлаждения (до потемнения) полученный агломерат разгружается на чугунную плиту, где он полностью остывает. От агломерата отделяют вручную несгоревшие кусочки кокса. Определяется общая масса агломерата, а также масса кускового материала и мелочи (+5 мм и -5 мм).

Рассчитывается общий выход агломерата в процентах от массы исходной шихты и выход годного (+5 мм) агломерата (в процентах от общей

массы агломерата).

При агломерации следует: а) зафиксировать температуру в слое шихты при помощи термопары с чехлом; б) определить вертикальную скорость горения в шихте; в) определить удельную производительность обжигового котелка.

Для определения вертикальной скорости горения в шихте следует мелом отметить толщину слоя шихты (снаружи котелка) и зафиксировать время агломерации (от начала загрузки шихты на раскаленный кокс до окончания обжига).

$$\vartheta = \frac{\delta}{\tau}, \text{ (см/сек)} \qquad (2.8)$$

где δ – толщина слоя шихты, см;

τ – время агломерации, сек.

Для определения удельной производительности котелка следует измерить площадь решетки, зная массу шихты и время агломерации, определяем удельную производительность:

$$q = \frac{Q}{F \cdot \tau} \qquad (2.9)$$

где Q – масса шихты, кг;

F – сечение решетки, $м^2$;

τ – время агломерации, сутки.

От измельченного агломерата отбирается средняя проба для анализа на общую серу. По содержанию серы в шихте и агломерате и выходом продуктов рассчитывается степень десульфуризации.

2.5 Требования, предъявляемые к отчету

1.5.1 Изложить содержание работы с соответствующими объяснениями, реакциями, расчетами.

1.5.2 Дать схему операций, теоретическое обоснование процессов, привести результаты работы, провести соответствующие расчеты по агломерации свинцового концентрата, сделать заключение.

2.6 Контрольные вопросы

1. Какова цель агломерации?
2. Что входит в шихту агломерирующего обжига, роль каждого компонента?
3. Что называется степенью обжига, десульфуризацией, температурой воспламенения сульфидов?
4. Почему нежелательно получение при обжиге сульфатов металлов?
5. Какие продукты получаются при агломерирующем обжиге?