

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Е. А. БУКЕТОВ, В. П. МАЛЫШЕВ

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
ШАХТНОГО ОБЖИГА
В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

Издательство „НАУКА“ Казахской ССР
АЛМА-АТА • 1973



25797

692
5606

УДК 669.046.4:621.745.34:669.2/8

Рассмотрен опыт исследования и освоения шахтного обжига гранулированного сырья редких и цветных металлов. Наибольшее внимание уделено технологическому процессу в соответствии с первостепенным значением этого фактора с точки зрения комплексной теории печей, новизной применения шахтного способа к объектам цветной металлургии и необходимостью сопоставления с конкурирующими способами.

Исследованы медьэлектролитные шламы, ванадиевые шлаки (окислительные спекание), молибденитовый концентрат (окисление), алуниты (дегидратация и восстановление), сульфидные медные концентраты (упрочняющий обжиг), титанитовые шлаки, цирконовые концентраты, пиритные оварки (хлорирование).

Книга предназначена для специалистов в области цветной металлургии.

Табл. 33, илл. 84, библиограф. указ. 400

Ответственный редактор
доктор технических наук
А. А. ПАНДЖАН

Б $\frac{3103-079}{м405(07)-73}$ 42—73

© Издательство «НАУКА» Киевской ССР, 1973.

Шахтная печь, исторически развившаяся из горнов, наиболее старый тип металлургических печей [1]. Как плавильный агрегат шахтная печь сохранила свое значение в черной металлургии — доменная плавка пока является единственным высокопроизводительным способом производства чугуна. В цветной металлургии способ шахтной ватер-жакетной плавки наряду с другими методами плавки остается в числе наиболее эффективных. Иная судьба шахтного способа в термической подготовке руд и концентратов. В XIX в. шахтные обжиговые печи были самыми экономичными агрегатами для переработки кусковых руд цветных металлов [2]. С выработкой богатых месторождений и переходом на потребление бедных руд, содержащих мелкие включения минералов, в цветной металлургии произошло коренное изменение в методах подготовки сырья. На сушку и обжиг стали подавать дисперсные флотационные концентраты, которые исключали возможность применения шахтных печей. Вместо них были созданы агломерационные машины, подовые, многоподовые, барабанные вращающиеся печи, аппараты со взвешенным и кипящим слоем.

Последние два десятилетия наблюдается новое коренное изменение в методах подготовки металлургического сырья и полупродуктов; оно связано с применением окатывания для получения шаровидных прочных кусков из дисперсного сырья. С появлением

гранулированных материалов вновь обратились к шахтным обжиговым печам, что особенно четко проявляется в черной металлургии. Цветная же металлургия в этом отношении намного отстает. Так, Д. А. Дюмидовский отмечает, что для окислительного обжига материалов в цветной металлургии шахтные печи не применяют [1]. Приводится всего лишь единственный пример использования шахтной печи для хлорирования окиси магния, и то описанная печь, по существу, является плавильной. При общей классификации основных типов металлургических печей шахтная печь как обжиговой или сушильный аппарат не упоминается вовсе [1, 3].

Наряду с другими исследованиями наша работа представляет попытку, способствующую возрождению шахтных обжиговых печей в цветной металлургии. Объектами исследований служили окислительно-спекательный обжиг медеэлектролитных шламов с содой, окислительное спекание ванадиевых шлаков с различными щелочными агентами, окислительный обжиг сульфидного молибденового концентрата, сушка и упрочняющий обжиг медного концентрата, дегидратация и восстановление алунитов.

В создании, исследовании, освоении и внедрении шахтных обжиговых способов участвовали сотрудники Химико-металлургического института АН КазССР, Унипромеди (г. Свердловск), Пышминского медеэлектро-

литного завода (г. В. Пышма Свердловской обл.), Балхашского горно-металлургического комбината (г. Балхаш Карагандинской обл.), Кировабдского алюминиевого завода (г. Кировабд АзССР), Всесоюзного алюминиево-магниевого института ВАМИ (г. Ленинград). В работу включены также опубликованные данные по хлорированию титановых шлаков, цирконовых концентратов, пиритных огарков на установках Запорожского титано-магниевого комбината, Верхне-Днепровского горно-металлургического комбината, Ново-Тульского металлургического завода с участием ВАМИ, Гиредмета и Гинцветмета (г. Москва).

Следует отметить, что темпы развития исследований по шахтному обжигу применительно к объектам цветной металлургии, судя по публикациям, в СССР намного выше, чем за рубежом. Целью настоящей монографии является обобщение опыта первых попыток в освоении шахтного обжига сырья и полупродуктов редких и цветных металлов. В связи с новизной применения, а также необходимостью сопоставления с конкурирующими принципиально иными способами обжига основное внимание уделено технологическому процессу (химизм, оптимальная температура и ее регулирование, термодинамика, кинетика) в полном соответствии с первостепенным значением этого фактора с точки зрения комплексной теории печей. Другие стороны печного процесса (теплооб-

механический, аэромеханический, энергетический), поскольку они подробно рассмотрены в теории шахтной плавки сырья черной и цветной металлургии, в данной работе учитываются, но специально не излагаются. С началом широкого внедрения шахтного обжига в цветную металлургию (чему, как мы надеемся, может способствовать эта книга) появится больше оснований для подготовки фундаментального труда.

**ТЕХНИЧЕСКИЙ ПРОГРЕСС
В МЕТОДАХ ПОДГОТОВКИ
РУД И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО
СЫРЬЯ**

**Исторические сведения о применении
окачивания дисперсных материалов
в металлургии**

Необходимость окускования материалов, подаваемых в шахтные плавильные печи (домны), возникла в связи с большей эффективностью переработки предварительно обожженной офлюсованной монолитной шихты и вовлечением в сферу потребления малопрочных дисперсных руд и концентратов. Брикетирование изобретено в 1880 г. Грендалем применительно к рудам цветной металлургии, агломерация — в 1887 г. Габерлейном и Хантингтоном и значительно усовершенствована в 1905 г. Завельсбергом. Фабрики окускования начали строить в первые годы XX в., сначала брикетные, а с 1911 г. — агломерационные. Брикетирование оказалось трудно осуществимым из-за сложных требований к прессовому оборудованию, необходимых для обеспечения достаточной прочности кусков при высокой производительности аппарата. В СССР нет крупных действующих промышленных брикетных установок для окускования железных руд и концентратов, зато по производству агломерата СССР занимает первое место в мире при одинаково широком распространении этого способа в черной и цветной металлургии.

С конца сороковых годов руды и концентраты подвергают новому способу окускования — окачиванию во вращающихся грану-

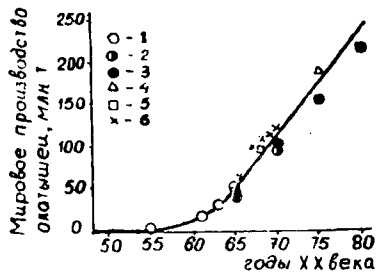


Рис. 1. Рост производства окатышей в железорудной промышленности. 1 — по данным [4] (55, 61 и 63 гг. — фактические величины, на 65 г. — прогноз); 2 — по данным [5] (в 65 г. — фактическая величина, на 70 г. — прогноз); 3 — по данным [6] (в 65 г. — фактическая величина, на 70, 75 и 80 гг. — прогноз); 4 — по данным [7] (прогноз); 5 — по данным [8] (фактическая величина); 6 — по данным [9] (66, 67, 68 гг. — фактические величины, на 69 и 70 гг. — прогноз).

ляторах. В первую очередь это коснулось железорудной промышленности [4—10] (рис. 1). По сравнению с агломерацией обжиг окатышей дает экономию в расходе топлива на 40—60%, что покрывает затраты на сооружение и оборудование отделения доизмельчения руд [10]. Кроме того, возрастает производительность доменных печей и снижается расход кокса [11]. С тех пор доля окатышей в объеме производства железной руды неуклонно растет, в 1965 г. она составила 7,7% [6], в 1968 г. более 10% [8] и по прогнозам на 1975 и 1980 гг. соответственно 20 [12] и 23,7% [6].

Обширна и география нового метода окискования. По данным на 1964—1965 гг. [13], окатыши получали в США, Канаде, Швеции, Норвегии, и строились установки в Южной Африке, Индии (Гоа), Японии, Австралии и СССР. Это были годы бума [14], когда фирмы постоянно имели заказы на оборудование по окатыванию общей мощностью до 30% от достигнутого уровня мирового производства гранул.

В США в 1948 г. была пущена первая в мире фабрика окатывания. В 1968 г. на долю США приходилось 70,3% мирового производства гранул, однако по прогнозам на 1980 г. [6] эта доля должна уменьшиться до 32% за счет стран Восточной и Западной Европы, где ожидается десятикратное увеличение мощностей по сравнению с 1965 г. (с 10 до 103 млн. т). Одно из первых мест со вре-

менем будет занимать Советский Союз. В 1966 г. была введена в строй фабрика окатывания на Соколовско-Сарбайском горно-обогатительном комбинате с проектной мощностью 8,16 млн. т/год [15]. Намечено получить более 15 млн. т/год гранул в Криворожском бассейне [5].

Столь быстрое распространение нового метода окускования, несомненно, обусловлено благоприятным решением целого комплекса проблем, какие есть в подготовке металлургического сырья. При этом первостепенное значение имели два главных преимущества процесса окатывания перед агломерацией и брикетированием, обеспечившие экономичность изготовления гранул и большую эффективность металлургического передела:

— при окатывании получается идеальная форма кусков — шаровидная;

— формирование гранул в перемешиваемой массе материала идет самопроизвольно путем постепенного их роста, что отвечает термодинамическому условию наименьших энергетических затрат.

В цветной металлургии первые систематические работы по гранулированию относятся к середине пятидесятих годов [16, 17], т. е. примерно на 10 лет отстают от начала проведения их в черной металлургии Дэвисом (1940 г.) и Фезом (1947 г.) [18]. Примерно на столько же запоздало и промышленное внедрение метода окатывания, причем в некоторых случаях оно оказалось неудачным

[19] и в целом намного менее интенсивным, чем в железорудной промышленности. Причины такого отставания будут обсуждены позже, пока же остановимся на богатом опыте по обжигу окатышей в черной металлургии.

Аппараты для обжига окатышей

В обзорной статье [11] сообщается, что около трети всех производимых в мире окатышей обжигают в шахтных печах, где несмотря на трудности регулирования температуры удастся получить наиболее дешевый огарок (расход нефти 12—14 л/т), более 60% окатышей обжигают на машинах ленточного типа (расход нефти 15—17 л/т) и около 6% — во вращающихся трубчатых печах (расход нефти 25—27 л/т). По более поздним данным [9], из 107,5 млн. т окатышей, полученных в 1967 г., в шахтных печах обжигали 24,61 млн. т, на конвейерных машинах — 60,73 млн. т и на так называемых комбинированных установках — 19,75 млн. т.

Обращает внимание распространение применения комбинированных установок, представляющих сочетание аглоленты с трубчатой печью. Это не случайно. Одностадийный обжиг в трубчатых печах обусловлен не только большими энергетическими затратами, но и технологическими затруднениями [20]. В печи образуются рыхлые отложения и корки из мелочи, которая появляется вслед-

ствие истирания гранул, теряющих прочность при удалении влаги в зоне сушки. В сочетании с аглолентной трубчатая печь выполняет роль прокалочного устройства, а сушку и частичный обжиг ведут на аглоленте. Одностадийный обжиг на аглоленте затруднен вследствие так называемого «шока» — растрескивания сырых гранул при быстром нагревании их до высоких температур. При этом ввиду хорошей газопроницаемости гранул паллеты нагреваются до $600\text{—}700^\circ$ и быстро выходят из строя [18].

Таким образом, комбинация аглоленты с трубчатой печью необходима для взаимной компенсации недостатков. Сами по себе аглоленты широко распространены потому, что являются стандартным оборудованием в черной металлургии. На действующих аглофабриках наиболее удобно перейти к обжигу окатышей, используя уже находящиеся в эксплуатации агломашины.

На основе изложенного более перспективными представляются шахтные обжиговые печи. Опыт освоения шахтной печи в условиях Центрального горно-обогатительного комбината (СССР) показал [21], что по сравнению с обжигом окатышей на конвейерной машине удельный расход тепла ($200\text{—}210$ тыс. ккал/т) снижается более чем вдвое, а удельный расход воздуха — в 3—4 раза.

Обработка материала в шахтной печи предполагает предварительное окускование его. Однако имеются опыты по проведению в

шахтных установках агломерирующего обжига. В ФРГ, например, было предложено вести обычный процесс агломерации негранулированной шихты в печи шахтного типа [22]. Процесс осуществляется в шахте размером $1\text{ м} \times 1\text{ м} \times 1\text{ м}$. При этом дорогостоящий эксгаустер заменен напорным вентилятором обычной конструкции. В 1967 г. на металлургическом комбинате Ost (ГДР) была сооружена и испытана полупромышленная установка круглого сечения (диаметром 0,5 м) подобного же типа [23]. Температура отходящих газов составила 50° , а готового агломерата — $150\text{--}200^\circ$. Расход твердого топлива снизился почти в два раза против обычного. При спекании на установке Криворожского концентрата с расходом коксовой мелочи 6,5% был получен уже металлизо-ванный агломерат.

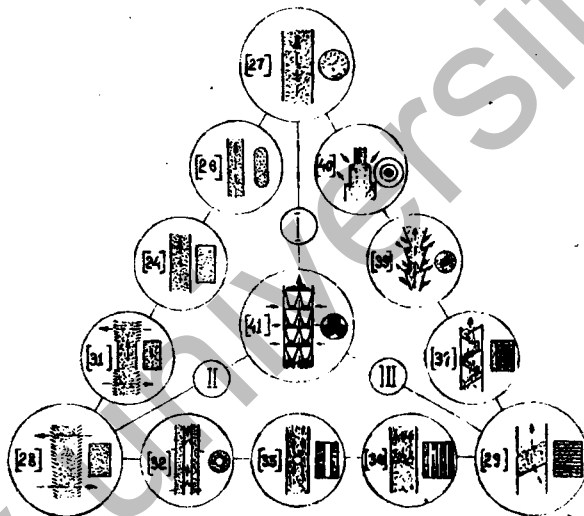
Конструктивные и технологические особенности шахтных обжиговых печей железорудной промышленности

На одной из фабрик окатышания [24] в США установлено 26 шахтных печей (в работе находятся 24) прямоугольного сечения $4,11\text{ м} \times 2,13\text{ м}$, высотой 18,3 м, производительностью по 907 т/сутки сухих окатышей каждая (мощность фабрики 6,8 млн. т/год). Время пребывания окатышей в печи около 4 час, скорость опускания слоя 43 мм/мин.

Жидкое топливо сжигается в боковых камерах печи, из которых продукты горения с температурой 1288° поступают в верхнюю часть печи в столб опускающихся гранул. Снизу в печь подается воздух для охлаждения окатышей; расход воздуха составляет $0,95-1,0$ кг/кг готовых окатышей, причем через камеры горения подается $30-42\%$ общего количества воздуха.

Технологические и конструктивные усовершенствования последних лет позволили снизить расход тепла до 126 тыс. ккал/т и резко улучшить качество окатышей. Именно в этих двух направлениях и ведутся многочисленные работы по усовершенствованию существующих и созданию новых типов шахтных печей, так как максимальная утилизация тепла является важнейшим преимуществом, а равномерность обжига — основной проблемой освоения этих аппаратов. В частности, исследования, проведенные в СССР в условиях Центрального ГОКа [25], показали, что равномерное распределение потока по сечению зоны обжига шахтной печи обеспечивается при подводе охлаждающего воздуха в среднюю зону слоя обожженных окатышей и максимальном отношении объема топочных газов к объему охлаждающего воздуха (0,6 и больше). При этом перепад температур между периферией и центром печи снижается до $15-40^{\circ}$. Большой опыт в этом отношении накоплен при эксплуатации шахтных печей для обжига известняка [26].

Рис. 2. Система конструкций шахтных обжиговых печей. Области применения: I—элементарных умеренных; II—комбинированных; III—элементарных интенсивных термохимических процессов. В скобках указаны литературные источники.



Обилие конструктивных решений, в которых предусматривается обеспечение утилизации тепла и равномерности обжига, позволяет заметить определенную преемственность конструкций и взаимосвязь их с процессами, осуществляемыми в шахтной печи (рис. 2). Наиболее «чистыми» разновидностями обжиговых шахтных печей являются следующие три: цилиндрическая с противотоком газа и материала [27], жалюзийная с перекрестным током [28], печь с наклонной решеткой [29] и скошенным противотоком. В цилиндрических печах большого диаметра разность температур между центром и пери-

ферией может быть весьма значительной. Поэтому вполне закономерен переход к овальному сечению [26, 30], при котором доступ газа к центру печи облегчается.

По сравнению с печами, имеющими овальное сечение, прямоугольные шахтные печи более просты, чем и объясняется их широкое распространение [24]. Недостатком противоточных шахтных печей является неравномерное распределение температуры по высоте слоя. С целью сглаживания этой неравномерности предложена конструкция шахтной печи [31], в которой в верхней и нижней частях осуществляется перекрестный ток газа и материала. Для этого обе части печи потребовалось выполнить в виде жалюзийных стенок. Подобная конструкция позволяет широко использовать возможность управления процессом обжига с помощью газового потока, поэтому логическим завершением тенденции к выравниванию температуры по горизонтальному и вертикальному сечениям шахты явилась печь со сплошными жалюзийными стенками [28]. В ней можно также проводить одновременно окислительные и восстановительные процессы на разных участках по высоте шахты. Однако необходимость уменьшения ширины неизбежно приводит к удлинению печи, и это создает свои проблемы в отношении равномерности загрузки и разгрузки.

Оригинальная конструкция шахтной печи, в которой прямоугольное сечение как бы

свернуто в кольцо, предложена вместе с равномерно действующим разгрузочным устройством [32]. Внутренняя труба выполняет роль сборного газохода и ее можно использовать в системах циркуляции газового потока [33] и даже в качестве газогенератора [34]. Недостатком печи кольцевого типа как и чисто жалюзийного варианта, является необходимость соблюдения минимальной ширины просвета во избежание неравномерности распределения температуры по горизонтальному сечению печи. Чтобы устранить это препятствие и повысить мощность единицы обжигового оборудования, было предложено внутреннюю трубу в печи располагать горизонтально и вновь вернуться к противоточку газа и материала [35]. Эта идея получила развитие в конструкции печи [36], где имеется несколько горизонтальных газоподводящих труб. В этом случае размеры горизонтального сечения лимитируются гораздо меньше. По существу, в печи находится решетка, что гарантирует равномерность распределения газового потока по всей печи. Однако существенно затрудняется опускание материалов в шахте. Радикальное разрешение этого обстоятельства дает конструкция шахтной печи с наклонной решеткой [29]. Ширина просветов в решетке здесь становится меньше минимального диаметра гранул. Располагаясь в печи под углом чуть круче угла естественного откоса слоя гранул (примерно $30-40^\circ$), она обеспечивает возмож-

25797

ность движения материалов под действием силы тяжести. Газ подводится под решетку, и, таким образом, в этом случае вновь реализуется принцип перекрестного тока.

Устранение недостатков, связанных с этим принципом (ограничение толщины слоя), предусматривается в шахтной печи с каскадом наклонных решеток [37]. В целом по высоте аппарата осуществляется противоток газа и материала с сохранением перекрестного тока на каждой решетке. Совмещение этих принципов рационально, так как появляется возможность циркулировать и корректировать газовый поток. Кроме того, в межрешеточные пространства можно непосредственно вводить горелки [38], устрояя топочные устройства. Пользуясь дефлегматорами, в такой печи можно реализовать и прямоток. Недостаток шахтной печи с решетками — относительная сложность конструкции.

Более простой представляется шахтная печь с системой конических воронок [39]¹. Каждая воронка имеет патрубки подвода воздуха (в нижней части) и отвода газа (в верхней свободной от материалов части), благодаря чему организация потока может быть индивидуализирована. Вследствие наибольшей скорости газа и концентрации кислорода внизу воронки развиваются наибольшие

¹ Настоящая конструкция испытана применительно к окислительному обжигу в цветной металлургии.

температуры. Однако из-за небольшого диаметра печи перепад температур между центром и стенкой остается в пределах нормы.

Известна также шахтная печь, представляющая систему цилиндров [40]. Этим данная конструкция максимально приближается к исходному и наиболее известному прототипу [27]. Интенсивность процессов в каждом цилиндре неодинакова.

Имеется и такой вариант шахтной печи [41], в котором равноценно сочетаются все три «чистые» ее разновидности. В цилиндрическом реакторе этой печи имеются гирлянды воронок, которые можно рассматривать как своеобразные внутренние жалюзи. Свободные от материала полости, как и в печах с наклонными решетками, занимают значительную часть реактора. Оригинальность данной печи состоит в том, что газы большей своей частью не фильтруются через материал, а обтекают его по поверхности естественного откоса на воронках. Это позволяет перерабатывать даже пылевидную руду.

При рассмотрении конструктивных вариантов шахтной обжиговой печи были исключены такие, где движение материала внутри реактора обеспечивается механическими средствами, например, гребками на наклонной решетке [42], вращением самой шахты [43] или колосниковой решетки [44], а также аппараты периодического действия. Когда нет самоопускания материала, то это ус-

ложняет конструкцию аппарата, ухудшает утилизацию тепла. Вообще современные шахтные печи можно определить как аппараты с фильтрацией газов через перерабатываемый материал и с непрерывным опусканием его в реакторе под действием силы тяжести.

Система, представленная на рисунке 2, достаточно показательна также в отношении связи конструкций шахтной обжиговой печи с процессами, осуществляемыми в ней. В цилиндрической противоточной шахтной печи наиболее легко вести элементарный (окислительный, восстановительный, обменный или диссоциационный) процесс, сопровождающийся сравнительно небольшим термическим эффектом. В этом случае температура по горизонтальному и вертикальному сечениям шахты распределяется равномерно. В жалюзийной печи можно вести комбинированные процессы, причем величина и знак эффекта особого значения не имеют. Печи с наклонными решетками, благодаря возможности задавать сколь угодно малую толщину слоя и свободно регулировать теплообмен, целесообразно использовать для сильно экзо- и эндотермических процессов. Не случайно именно такие конструкции применяют для топочных устройств [1, 26].

Кроме конструктивных способов обеспечения равномерного обжига в шахтной печи существуют и технологические. Так, доведение к доменному газу отходящих газов

при обжиге известняка снижает теоретическую температуру горения с 1850 до 1220°, что положительно влияет на ведение процесса и исключает наличие «козлов» [45]. Кроме того, в шахту можно подавать продукты горения другой печи, а также пар или углекислый газ [46].

Как видно из изложенного, возможности эксплуатации шахтных обжиговых печей разнообразны. Это создает благоприятные перспективы для внедрения их в цветную металлургию, изобилующую множеством обжиговых процессов.

Проблема подготовки руд и совершенствования обжиговых аппаратов в цветной металлургии

Естественно, что окатывать можно лишь измельченный материал. В цветной металлургии наиболее распространено флотационное обогащение с предварительным тонким измельчением материала. Однако это же обстоятельство, по-видимому, и обусловило парадоксальное на первый взгляд отставание цветной металлургии от черной во внедрении окатывания.

Дело в том, что для обжига дисперсных материалов наилучшими аппаратами служат печи кипящего слоя, которые в цветной металлургии СССР применяются особенно широко. Поэтому первые попытки по пере-

работке окатышей были предприняты применительно к печам КС и первыми исследователями по окатыванию в цветной металлургии оказались ведущие специалисты по кипящему слою [16, 17]. Казалось бы, предварительное гранулирование материалов перед обжигом в печи КС должно устранить радикальный недостаток этих аппаратов — пылевывос, достигающий 30—50%, а иногда и более, однако на деле положительные результаты были получены лишь в единичных случаях, и большинство попыток закончилось неудачей. В этом отношении особенно поучителен пример СУМЗа [19]. В начале шестидесятых годов здесь осваивалась технология окатывания концентратов с последующими операциями сушки и обжига гранул в печах КС. Оказалось, что гранулы получались различными по размеру и классификация их по определенному диаметру представляла большие трудности — при грохочении они в значительной степени разрушались. Без классификации же подавать их в печь КС было бессмысленно: там происходила сегрегация гранул по размеру с оседанием крупных кусков на подине и с выносом мелочи из печи. При сушке и особенно при обжиге гранулы растрескивались и переходили в исходное пылевидное состояние.

Подмешивание в шихту перед окатыванием бентонита и других связующих веществ не принесло существенного улучшения ка-

чества гранул, и от этой технологической схемы пришлось полностью отказаться. С 1964 г. обжиг медных концентратов вновь ведется без грануляции. Пылевынос из печи в первое время доходил до 90%, в дальнейшем его удалось несколько снизить за счет повышения температуры обжига, при которой происходило укрупнение частиц в слое (по сути дела, термическая грануляция). Печь имеет громоздкую систему пылеулавливания.

Особенности работы гранулятора и механические свойства сырых гранул, которые вызвали затруднения при освоении печей КС в условиях СУМЗа, типичны. В работе [47] приводятся результаты исследований по окомкованию 80 различных материалов на грануляторах различных типов. Установлено, что на дисковых (чашевых) грануляторах получают гранулы, наиболее равномерные по фракционному составу. Однако даже в этом случае при максимальном выходе годного класса 6—12 мм размеры окатышей доходят до 15—40 мм. Столь широкая фракция для переработки в печах КС, разумеется, непригодна. Что касается прочности сырых гранул, то она в любых случаях определяется главным образом силами поверхностного натяжения воды [48]. Поэтому резкий нагрев гранул при загрузке их в кипящий слой будет неизбежно сопровождаться декрипацией за счет быстрого испарения влаги. Этим, вероятно, и объясняется тот

факт, что в железорудной промышленности печи КС для обжига окатышей совершенно не применяют [9, 11].

Все эти обстоятельства заставляют признать, что два направления технического прогресса в металлургии: одно — в области подготовки сырья (окатывание), другое — в области интенсификации обжиговых и сушильных процессов (печи КС) — являются в общем случае трудносовместимыми.

Таким образом, в металлургии цветных металлов возникает новая проблема — о границах сосуществования этих двух направлений. Понятно, что окатывание само по себе нельзя противопоставлять печам КС. Необходимо рассмотреть, какая аппаратура применяется и является наиболее подходящей для обжига и сушки окатышей, и затем сравнить возможности этой аппаратуры с печами КС. Как показано выше, по данным практики переработки окатышей в железорудной промышленности, где уже накоплен большой опыт эксплуатации сушильно-обжиговых машин, а значительные масштабы производства определяют первостепенное значение экономического фактора, такими аппаратами являются шахтные печи. В цветной металлургии исследование и внедрение шахтных сушильных и обжиговых печей, работающих на окатышах, только начинается, и полученные результаты свидетельствуют о больших возможностях и преимуществах этого метода.

Нельзя, конечно, утверждать, что печи КС для переработки гранул совершенно непригодны и в цветной металлургии нигде не применяются. Например, на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате сульфатизация пылей ведется в печи КС, работающей на окатышах. Правда, и в этом случае наблюдается значительный пылевывос, а также оседание крупных фракций на подине и спекание их в конгломерат, ввиду чего необходима периодическая остановка печи (не менее 1—2 раза в месяц), однако в целом процесс проходит удовлетворительно. Речь идет о том, что эффективность использования печей КС для переработки дисперсных и гранулированных материалов существенно различна. Главное достоинство печей КС — высокая скорость взаимодействия материалов с газами — при обжиге или сушке гранул превращается в основной недостаток, так как вследствие этого бурно развивается и процесс декрипации. От этих недостатков свободны шахтные печи, в которых благодаря противотоку газов и материалов гранулы высушиваются и прогреваются постепенно, а скорость дутья может варьироваться в широких пределах и ограничиваться не по условиям псевдооживления, а по пылевывосу.

Таким образом, можно сделать вывод, что выбор между шахтными печами и аппаратами КС для обжиговых и сушильных процессов цветной металлургии должен опреде-

ляться целесообразностью переработки материалов в дисперсном или окускованном виде. Рассмотрим несколько вариантов определения этой целесообразности.

1. В случае переработки шихты печи КС неприемлемы, так как в кипящем слое компоненты шихты разобзаются. Предварительное окомкование улучшит качество шихтования; кроме того, качество гранул, полученных из смесей материалов, обычно выше, чем из однородного материала. В шихте очень часто содержатся щелочные добавки, которые при гранулировании служат связующими. Если добавка водорастворима, то гранулы окажутся пропитанными раствором реагента, и это улучшит эффективность добавки. Показано [49], что при спекании гранулированных медеэлектролитных шламов с содой расход ее можно уменьшить с 30 до 20% от веса шлама.

2. В ряде случаев необходимость гранулирования материалов диктуется технологией дальнейшей их переработки. Например, с целью снижения пылевыноса при загрузке в конвертер джезказганских концентратов они предварительно окатываются до размера 10—15 мм и высушиваются в шахтной печи. Вообще эффективность использования гранулированных материалов в плавильных агрегатах сомнений не вызывает, однако этот вопрос изучен еще мало. Здесь можно ожидать снижения пылевыноса, уменьшения износа футеровки, улучшения теплообмена (за

счет конвекции), увеличения проплава (за счет лучшего шихтования и большей плотности засыпки гранул).

3. Исходный материал не нуждается в измельчении. Так, алунитовая руда Загликского месторождения с целью дегидратации и восстановления в печах КС предварительно измельчается и содержит около 70% фракции — 0,05 мм. Между тем, по нашим данным, скорость и эффективность этих процессов не снижаются при использовании кусков размером до 15 мм, полученных после дробления руды. Во время выщелачивания такие куски разрушаются примерно на 80%, и поэтому необходимость измельчения относится к рыхлому кеку, а не к твердой породе, притом к гораздо меньшему объему материального потока. Конечно, трудно провести дробление без образования мелочи, но в этом случае возможно компромиссное решение — тонкие фракции направляются на более глубокое измельчение и затем на грануляцию (кондиционные окатыши можно получать из руды крупностью до 3 мм при наличии в ней 40% фракции — 0,06 мм [50]), после чего дробленый и гранулированный материал перерабатывается совместно.

4. В материале содержатся очень ценные или радиоактивные компоненты. Поэтому излишнее пыление недопустимо и переработка материала в гранулированном виде имеет беспорные преимущества.

5. При высоком содержании в материале

горючих компонентов возникает проблема отвода тепла во время обжига во избежание оплавления частиц. В этом случае один из основных недостатков печи КС — большие потери тепла с газами и огарком — оборачивается преимуществом, и потому обжиг дисперсных сульфидных концентратов в печи КС представляет удовлетворительное решение проблемы. К сожалению, это решение не помогает избавиться от некондиционной пыли, качество которой тем хуже, чем выше концентрация сернистого ангидрида в отходящих газах. Поверхность теплообмена материала в гранулированном виде существенно меньше, значит, и выделение тепла при окислительном обжиге гранул должно быть менее концентрированным. Если к этому прибавить возможность введения в загрузку части огарка, что легко осуществимо в шахтных печах [51], то проблема теплоотдачи разрешается и в данном случае.

В тех случаях, когда нет подавляющих технологических или конструктивных преимуществ выбора между переработкой материала в гранулированном виде с использованием шахтной печи и в дисперсном с применением аппарата КС, необходимы экономические расчеты. Возможно, что решающее значение будет иметь сравнение стоимостей пылеулавливающей аппаратуры печей КС и узла гранулирования шахтных печей. Не касаясь деталей этого сравнения, можно сказать, что поскольку геометрический объ-

ем пылеулавливающей аппаратуры пропорционален объему газового потока, а объем грануляторов пропорционален объему потока твердого материала, то и разность капитальных затрат будет пропорциональна разности объемов этих потоков. Кроме того, обслуживание узла гранулирования легче, так как там нет высоких температур.

Если учесть, что сейчас уже разработаны устройства для гранулирования мягких пастообразных масс [52], а также имеется опыт получения окатышей из влажных продуктов на стандартных чашевых грануляторах [53], то в этом случае отпадает необходимость предварительной сушки дисперсного материала, что может быть дополнительным преимуществом шахтного способа обжига. Важно обратить внимание, что сушка дисперсных и гранулированных материалов имеет одно принципиальное отличие. Обезвоживание гранул — это не просто удаление влаги, а еще и образование пор (по данным [18] пористость окатышей составляет 30—40%), т. е. важнейшая подготовительная к обжигу операция.

Завершая обзор по использованию шахтных печей для предварительной термической обработки гранулированных материалов, хотелось бы подчеркнуть диалектическую неизбежность совмещения двух направлений технического прогресса — гранулирования и шахтного обжига. Выше было отмечено, что шахтные печи были наилучшими агрегатами

для обжига кусковой руды. Да и сейчас там, где они применялись издавна и где исходный материал по-прежнему добывается и задается в печь в виде кусков, шахтные печи оказываются вне конкуренции. Это относится в первую очередь к обжигу известняка. Но есть и пример долговечности шахтных печей, используемых для обжига богатой сульфидной руды [54] (в Испании). Внедрение флотации и появление вместе с ней дисперсных материалов привело к отрицанию шахтной печи. Наблюдаемый нами возврат обязан искусственным кусковым материалам, каковыми являются окатыши.

Основное внимание в этой работе уделено технологическому процессу шахтного обжига. Вопросы газодинамики и теплообмена в шахтной печи описаны в работах [55—66], а вопросы окатывания — в работах [10, 12, 16, 18, 47, 48, 52, 53, 67—73].

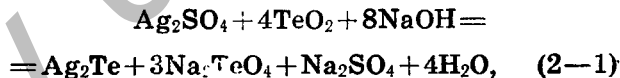
ОКИСЛИТЕЛЬНО-СПЕКАТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ

**Окислительное спекание
медьэлектролитных шламов с содой**

При электролитическом рафинировании меди на дно ванн оседают шламы следующего состава (табл. по [74]). Медь содержится в крупнозернистой осыпи (скрапе) и дисперсном порошке, что связано с неудовлетворительным качеством выплавки анода и особенностями растворения имеющихся в нем примесей [75—77]. Небольшая часть меди связана с кислородом, никелем, сурьмой, селеном и теллуrom. Тонкодисперсная медь шлама на воздухе легко окисляется до окиси. Серебро и золото присутствуют в основном в виде металлического порошка, а также в виде селенидов и теллуридов. По формам нахождения селена и теллура в шламе имеется обширная литература [74, 78—100]. По современным данным [93, 94], селен связан с серебром, медью, свинцом и находится в элементарной форме, теллур — с золотом, с серебром, медью и также в элементарной форме. При серноокислотном обезмеживании шламов, которое предшествует технологическому выделению селена и теллура, селенид и теллурид меди разлагаются с образованием элементарных форм селена и теллура. Состав различных шламов по фазам селена и теллура приведен в таблицах 2 и 3. Никель входит в малорастворимые соединения типа $6\text{Cu}_2\text{O} \cdot 8\text{NiO} \cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_5$ [79]; висмут образует аморфную гидроксид, а мышьяк и сурьма —

смеси окислов переменного состава («плавающий шлак» [95]); свинец представлен в основном сульфатом.

Из шламов извлекают благородные металлы, медь, селен, теллур, иногда никель. Наибольшее распространение в мировой практике получили технологические схемы, включающие сульфатизирующий, окислительный и окислительно-спекательный обжиг шламов [74,97—100]. А. Н. Полукаров и В. И. Смирнов приходят к выводу о нецелесообразности сульфатизации шламов, содержащих более 10% серебра, ввиду большей вероятности образования сульфата серебра и взаимодействия его при щелочном выщелачивании огарка с окисью теллура по реакции



в результате которой извлечение теллура в раствор снижается [101]. Они же замечают, что шламы зарубежных заводов содержат, как правило, не более 15% серебра, и там, где в шламах серебра больше, используются другие схемы. По мнению А. А. Кудрявцева [99], схема сульфатизации наиболее приемлема для шламов, содержащих много никеля (Финляндия, завод Оутокумпу). В отечественных же шламах содержание серебра относительно высокое, а никель присутствует в умеренных количествах (см. табл. 1).

Состав анодных шламов зарубежных и отечественных

Завод	Cu	Ag	Au	Se	Te	As
Болиден (Швеция)	40	9,55	1,28	21	1	0,8
Монреаль-Ист (Канада)	37,3	15,4	1,08	20,54	2,97	0,57
Норанда (Канада)	45,8	10,52	1,97	28,42	3,83	0,33
Порт Кембл (Австралия)	13,77	6,28	1,64	2,96	2,58	4,03
Мант Лайл (Австралия)	66,23	0,94	0,17	3,28	Следы	0,70
Оугокумцу (Финляндия)	11,02	7,34	0,42	4,33	...	0,70
Родезия (Африка)	43,55	5,14	0,04	12,64	1,06	0,29
МДК «Г. Дамянов» (Болгария) *	5-11	—	—	13,5-16,0	2,1-2,8	—
Валхашский горно-металлургический комбинат	10,55	12,263	0,07	2,4	0,42	0,9
Пышминский медеелектролитный завод	13,5	22,266	1,576	4,16	1,44	2,51
Кыштымский медеелектролитный завод	14,54	19,66	1,81	4,99	1,47	0,40
Алавердский горно-химический комбинат **	2,735	28,20	0,20	7,99	0,89	0,03
Алма-Атский горно-металлургический комбинат **	—	—	—	7,80	1,10	—

* Состав частично обезмеженного шлама [126].

** Состав обезмеженного шлама.

В СССР применяют два других способа обжига шламов — окислительно-возгоночный и окислительно-спекательный. На Кыштымском медеелектролитном заводе обжиг шламов ведут при 650-700° с целью окисления селена и возгонки его в виде двуокиси. Основным препятствием служит образование легкоплавкого и труднорастворимого селенита серебра, на что указывалось в одной из

медьэлектролитных заводов, %

Sb	Bi	Pb	Ni	Co	Fe	S	Sn	Zn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
1,5	0,8	10	0,5	0,02	0,04	3,5	—	1	0,3	—	0,05
0,48	—	—	0,17	—	0,61	—	—	—	—	—	—
0,81	—	—	0,23	—	0,40	—	—	—	—	—	—
8,34	0,02	23,77	0,49	—	0,36	7,80	—	—	0,72	0,71	0,55
0,05	0,001	1,0	0,05	—	—	9,88	—	—	1,4	—	—
0,04	—	2,62	45,2	0,09	0,60	2,32	1,0	Следы	2,25	Следы	—
0,06	0,48	0,91	0,27	—	1,42	6,55	—	—	6,93	1,03	0,54
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8,0	0,1	18,33	—	—	—	—	—	—	3,70	—	—
6,8	0,02	11,8	0,68	—	0,32	7,08	—	0,1	0,98	0,39	—
3,75	0,50	1,73	0,53	—	1,06	6,47	—	—	8,16	0,99	0,75
—	—	—	—	—	—	5,85	—	—	12,24	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

ранних работ [102]. Т. Исихара, изучив реакции окисления селенидов в шламе, пришел к выводу о несоответствии способа отгонки селена в газовую фазу химическим и физическим основам окислительного обжига [103]. Более подходящим представляется обжиг при температурах 350—400°, применяемый на заводе Раритан (США). Однако здесь селен и теллур, остающиеся в огарке, извлекают лишь при плавке на золото-сере-

Содержание соединений селена в обезмеженных шлаках

Шлам	Распределение селена по фазам (1—в абс. %, 2—в отн. %)							
	Se общ.	Se°	Cu ₂ Se	CuAgSe	PbSe	Ag ₂ Se	Фаз	Не- вязка
	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	2
Кыштым- ский	7,10/100,0	0,75/10,6	Не обн	1,36/19,2	0,14/2,0	4,60/64,8	6,85/96,6	-3,4
Алмалык- ский	7,80/100,0	0,61/7,8	•	2,00/26,7	0,31/4,0	5,00/64,2	7,92/101,7	+1,7
Валхаш- ский	8,80/100,0	0,62/16,3	•	0,52/13,7	0,62/16,3	1,83/48,2	3,59/94,5	-5,5
Пышмин- ский	6,02/100,0	0,15/2,5	1,72/28,6	Не обн.	Не обн.	4,81/79,8	6,68/111,0	+11,0

бренный сплав (сплав Доре) и значительная часть халькогенов теряется с газами. На Мансфельдских заводах (ГДР) огарок от низкотемпературного обжига шлама, содержащего в основном селенид серебра, обрабатывают щелочными растворами с целью извлечения селена [83, 104] (теллур в этих шлаках отсутствует). Суммарное его извлечение достигает 91,4%. Отмечается, что если в шлаках окажется селенид меди, то уже при 300—350° он будет окисляться с возгонкой двуокиси селена. В качестве наилучшего аппарата (по сравнению с подовыми печами) рекомендуется печь КС [105]. Испытания показали, что при температуре ниже 380° происходит значительный пылеунос тонких фракций, а выше 460° шлак спекается.

Содержание соединений теллура в обезмеженных шлаках

Шлам	Распределение теллура по фазам (1— в абс. %, 2— в отн. %)						
	Te _{общ}	AuTe ₂	Te°	Ag ₂ Te	Cu ₂ Te	Σ _{фаз}	Невязка
	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	2
Пышминский	2,14/100,0	1,16/54,2*		0,95/44,4	Не обн.	2,11/98,5	-1,5
Кыштымский	2,08/100,0	0,11/5,3	0,30/14,4	1,60/76,9	»	2,01/96,6	-3,4
Алмалыкский	1,10/100,0	0,18/16,3	0,20/18,2	0,70/63,5	»	1,08/98,0	-2,0
Балхашский обезмеженный	0,45/100,0	0,0/0,0	0,15/30,0	0,35/77,8	»	0,30/107,8	+7,8
Балхашский необезмеженный	0,50/100,0	0,0/0,0	0,08/16,0	0,32/64,0	0,12/24,0	0,52/104,0	+4,0

*Сумма фаз AuTe₂ и Te°.

Более перспективным, на наш взгляд, было бы проведение этого процесса в шахтной печи на гранулированном шламе. Эта идея нашла себе применение лишь для высокотемпературного обжига в неподвижном слое в сочетании с улавливанием двуокиси селена гранулированной содой (способ ЛГИ) [106]. К сожалению, и здесь разложение селенитов остается одной из проблем освоения способа. Полупромышленные испытания показали, что отгонка селена из балхашского шлама при продолжительности операции 24 час не превышает 93,6%. Другие шламы обесселениваются лучше, хотя длительность обжига

остаётся примерно такой же (14—28 час). Неотогнанный селен и весь теллур переводятся в продукты плавки огарка на металл Доре. Суммарное извлечение селена составило 90—92%, теллура — в лучшем случае — не более 60%.

По нынешнему состоянию этого способа для улавливания селена более перспективным считается использование вместо соды пенно-струйных аппаратов.

Основная масса медеэлектролитных шламов в СССР перерабатывается по схеме спекания с содой. Метод спекания применяется и в Швеции на заводе Болиден Груватиболаг в Реншере. Практика работы шведского завода даёт пример извлечения селена из единственного продукта — водных растворов от выщелачивания спека. Эффективность спекания, проводимого здесь при максимальной температуре 450°, по-видимому, достаточно высока, поскольку из продуктов плавки кеков селен не извлекают (шлаки направляют на медеэлектролитный завод). Значение приведенного примера использования схемы спекания сильно снижается ввиду того, что совершенно не уделяется внимание извлечению теллура.

Способ спекания медеэлектролитных шламов с содой, в котором наряду с благородными металлами, медью и селеном предусматривается извлечение теллура, применяется на Пыщминском медеэлектролитном заводе. Способ разработан Гинцветметом для усло-

вий ПМЭЗ и рассчитан на перевод селена при спекании в водорастворимые селенит и селенат натрия, а теллура в кислоторастворимый теллулат натрия. Согласно проекту операция спекания должна осуществляться следующим образом. Шихту шлама с 30—40% соды засыпают слоем 150—200 мм в противни и помещают в камерные электрические печи сопротивления с температурой 600—650°. Для прогрева шихты и доступа к ней воздуха материал периодически перегребают, что сопровождается заметным пылевыносом. Продолжительность операции 4—5 час.

При таком процессе от 30 до 60% теллура окисляется лишь до четырехвалентного водорастворимого состояния, что вызывает необходимость извлечения его из селеновых растворов. Вследствие неполноты окисления после сернокислотного выщелачивания до 20% теллура может оставаться в кеках, откуда при плавке на металл Доре извлекается не более 60—70% его в содистые шлаки. Это обстоятельство вынудило завод отказаться от сернокислотного выщелачивания. Таким образом, весь теллур, остающийся в кеках после водного выщелачивания, поступает на плавку.

Неполнота окисления характерна и для селена: доля водорастворимого селена в спеке иногда снижается до 90%, составляя в среднем 95—96%. Подсчеты по годовому балансу пылей от операций спекания и плавки на металл Доре показывают, что в пыль пе-

реходит около 10% селена и 15—17% теллура. Промышленные опыты на смесях трех сортов шлама (пышминского — 68%, балхашского — 30%, алавердского — 2%) позволили определить потери селена и теллура за счет пылеуноса при спекании, которые составили примерно 7% для селена и 7,5% для теллура. Уловленная пыль для извлечения селена и теллура не используется, хотя исследования свидетельствуют о возможности комплексной переработки пыли методом восстановительной плавки [107, 108].

Суммарное извлечение селена и теллура по схеме подового спекания значительно колеблется и составляет 80—90% для селена и 30—50% для теллура. Основным источником потерь селена и теллура по этой технологии является неудовлетворительное проведение головной операции. По данным [109], при надлежащем проведении операции спекания в водорастворимую форму можно перевести 97—98% селена, в кислоторастворимую — 95% теллура. Отмечается [110], что в интервале 450—750° при спекании шлама на воздухе в лабораторных условиях теллур практически в нацело переходит в шестивалентную форму (теллулат натрия). Следовательно, процесс окислительного спекания шлама с содой не имеет ограничений для максимального извлечения селена и теллура; для его успешного проведения требуются лишь нормальные условия.

С целью усовершенствования способа спекания была использована печь КС. В 1956 г. ВНИИцветмет совместно с ПМЭЗ провели лабораторные испытания и показали принципиальную возможность обжига гранулированных с содой шламов в печи КС. В 1958 г. в Казахском политехническом институте подобные опыты были проведены более обстоятельно [111], особенно в отношении поведения теллура. В 1963—1964 гг. ВНИИцветмет продолжил исследования со шламами ПМЭЗ и БГМК на укрупненно-лабораторной установке непрерывного действия [112]. Гранулы фракции 1—5 мм получали на чашевом грануляторе диаметром 1 м. В зависимости от количества пришихтованной соды (20, 30, 40%) влажность сырых гранул составила 17,19 и 21%. При 40%-ной добавке соды, температуре слоя 550° за 20—30 мин получался спек, содержащий 98,9—99,8% водорастворимого селена. Расход воздуха составил 6—7 м³/кг гранул, производительность по сухой шихте 5—6 т/м²·сутки. Выход пыли — 4—5%. Как утверждают авторы, пыль по качеству не отличалась от прокаленных гранул. В этих опытах для совместной операции сушки и обжига (как это делалось на поду в старом шламовом цехе ПМЭЗ) испытывался вариант подачи в печь шлама с содой в виде пульпы. При этом пылевынос увеличился до 10%, а содержание водорастворимого селена в огарке и пыли снизилось соответственно до 97,2 и 96%.

Опытно-промышленные испытания этого способа, проведенные в течение 1966—1967 гг. в условиях ПМЭЗ на установке с проектной производительностью 5 т шлама в сутки, закончились неудачей. Распульповка сухих привозных шламов шла неудовлетворительно, пульповая форсунка часто засорялась, в печи образовывались настывы, на подине быстро накапливались крупные куски спека, пылевыхос по сравнению с лабораторными условиями увеличился и качество пыли, улавливаемой с неудовлетворительной полнотой, оказалось низким. В 1969 г. печь КС была демонтирована и завод перешел на шахтный способ спекания, который был предложен в 1962 г. [113] на основании лабораторных данных [49]. В 1963 г. он был проверен совместно с Унипромедью в укрупненно-лабораторном масштабе [114, 115], а в 1965 и 1967 гг. испытан в полупромышленных условиях на опытном заводе Унипроме-ди [116, 117]. В конце 1967 г. способ начали осваивать на ПМЭЗ и полностью завершили внедрение в 1969 г. [118—124]. Внедрение шахтного обжига шламов с содой позволило увеличить производительность шламового цеха на 25%, закрыть старый цех и иметь резерв производительности на переделе спекания до 30%, резко уменьшить долю ручного труда и освоить комплексное обслуживание агрегатов (щекинский метод работы), улучшить качество огарка и увеличить извлечение селена, теллура и драгоценных металлов.

С использованием полученных данных подобная печь успешно исследована в лабораторном [125] и затем освоена в опытно-промышленном масштабе [126] для переработки шламов в Болгарии.

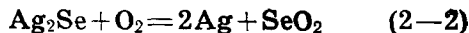
На Норильском горно-металлургическом комбинате после неудачной попытки внедрения способа ЛГИ было решено использовать установку периодического действия по отгонке селена для обжига гранулированной содово-шламовой смеси. Показатели работы этой печи [53], естественно, оказались намного хуже таковых для шахтной печи непрерывного действия.

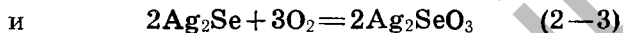
Таким образом, шахтный способ спекания существенно улучшил содовую схему переработки шламов. Однако недостатки, относящиеся к гидрометаллургической части смеси, остались. Это в первую очередь многостадийный и трудоемкий способ восстановления шестивалентного селена. В последние годы предложено несколько автоклавных способов восстановления шестивалентного селена в одну стадию [127—129]. Предпринимались попытки получения в спеке только четырехвалентных форм селена и теллура [110, 111, 130—134], так как извлечь эти формы из растворов можно сравнительно легко несколькими способами [136—142]. В условиях ПМЭЗ внедрен более совершенный метод извлечения теллура из содовых шлаков [143], позволяющий не только повысить выход теллура, но и улучшить его качество.

Все это свидетельствует о перспективности содовой схемы переработки шламов и прочности успехов ее освоения. Именно потому ее можно уверенно рекомендовать для применения в строящемся шламовом цехе АГМК. Что касается оригинальных способов вакуумирования [144, 146], хлорирования [147—151] (с последующей экстракцией [151]), кислотного разложения [152, 153], солевого выщелачивания [147, 154] и автоклавной обработки шламов [155—160], то они еще нуждаются в проверке и доработке.

Как показано выше, в обезмеженных шламах обнаруживаются селенид серебра (Ag_2Se), двойной селенид серебра и меди (CuAgSe), элементарный селен, селенид свинца (PbSe), теллурид серебра (Ag_2Te), теллурид золота (AuTe_2), элементарный теллур. При недостаточном обезмеживании в шламах могут оставаться селенид и теллурид меди (Cu_2Se и Cu_2Te). Окислительное спекание шламов складывается из двух основных процессов — окисления селен- и теллурсодержащих компонентов и взаимодействия продуктов окисления с содой.

Окислительный обжиг основного селенсодержащего компонента шлама — селенида серебра — изучался многими авторами [52, 97, 102, 104, 161, 162]. По А. И. Гаеву и Н. Н. Барабошкину [97, 102], реакции

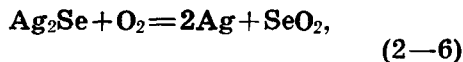
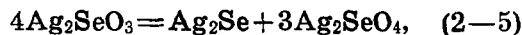




идут параллельно. При 500° в течение часа селенит серебра разлагается на 60%, при 600° — на 100%. Чтобы исключить реакцию (2—3), они рекомендовали быстро поднимать температуру до $650-700^\circ$, а в конце операции и выше. Для быстрого разложения селенита серебра предлагалось использовать уголь [162]



в расчете на окисление свежесформованного селенида по реакции (2—2). В отсутствие восстановителя разложение селенита серебра шло через диспропорционирование [97, 102]:



Авторы [163] установили, что реакция (2—5) термодинамически невозможна. Заметное разложение селенита серебра начинается при плавлении (530°) и подчиняется реакции



Слабый дымок двуокиси селена над препаратом был замечен уже при 300—400°, а при 800—900° селенита серебра в продукте не содержалось.

Упругость диссоциации Ag_2SeO_3 в интервале температур 480—680° определена в работе [164]. Методом точки росы были найдены следующие значения парциального давления двуокиси (строка А). Перелом линейной зависимости логарифма константы равновесия от обратной температуры находится вблизи 530°, что подтверждает значение точки плавления селенита серебра, найденное термографически [163]. В константу равновесия реакции (2—7) входит парциальное давление кислорода

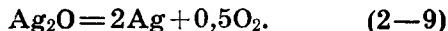
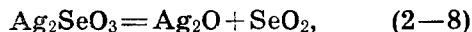
$$k_p = P_{\text{SeO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}.$$

На воздухе (при $P_{\text{O}_2} = 175$ мм рт. ст.) равновесное давление паров двуокиси селена над селенитом серебра должно быть иным. Мы нашли эти величины при тех же температурах (строка Б), пользуясь значениями константы равновесия из [164]. Ниже показана температурная зависимость равновесного давления двуокиси селена над селенитом серебра (мм рт. ст.) (А — в вакууме, Б — на воздухе).

$T, ^\circ\text{C}$	484	524	548	600	655
А	1,435	4,091	5,948	14,470	37,060
В	0,0069	0,0334	0,0588	0,2220	0,9180

Полученные данные свидетельствуют, что селенит серебра на воздухе должен диссоциировать гораздо хуже. Однако это противоречит результатам работы [161], авторы которой, используя метод радиоактивных изотопов, нашли, что за 30 мин при 700° в струе газа с 1% O₂ улетучивалось 27,8% селена, в струе с 3% — 50,6%, в струе воздуха — 99%.

Кристаллооптическое изучение препарата после частичного окисления показало, что первоначально на поверхности селенида образуется пленка элементарного серебра, затем между нею и селенидом появляется новая фаза, состав которой не выяснен. Окисленный препарат получался в виде спека. Исследования [97, 103, 104] убеждают, что этой фазой мог быть только селенит серебра. Например, по данным [104], при низкотемпературном обжиге (не выше 400°) селенида серебра весь селен остается в виде селенита серебра. Следовательно, в опытах авторов [161] окисление селенида серебра шло, как обычно, преимущественно через селенит, и при этом увеличение концентрации кислорода не задерживало отгонку двуокиси селена. В этом случае одностадийный механизм разложения селенита серебра, имея в виду данные температурной зависимости равновесного давления, не может быть реализован. По-видимому, протекают реакции



Равновесное давление кислорода реакции (2—9) уже при 187° близко к атмосферному [165]. При повышенных температурах кислород воздуха не будет препятствовать ее прохождению, а тем самым и разложению селенита. Таким образом, реакция (2—8) является лимитирующей.

Данные [104 и 161] интересно рассмотреть и с точки зрения вероятности параллельного прохождения реакций (2—2) и (2—3). Последовательное появление пленки серебра, затем селенита серебра при окислении селенида [161], а также присутствие селенита серебра как единственного продукта окисления при низких температурах [104] имеют одну причину: затрудненный отвод двуокиси селена из зоны реакций. В первом случае затруднение вызывается диффузией трехатомной молекулы через пленку серебра, во втором объясняется низким равновесным парциальным давлением двуокиси. Отсутствие селенита серебра в продуктах начального периода обжига при высоких температурах не означает отсутствия промежуточной стадии окисления селенита. В этих условиях вторая стадия (2—8) просто не является лимитирующей. Она тотчас же обнаруживается при возникновении диффузионного сопротивления. Поэтому более вероятно, что селенид серебра окисляется через образование селенита.

Окисление селенида серебра подробно изучил Т. Исихара [103]. Сопоставим некото-

Полнота окисления и степень улетучивания селена
при обжиге селенида серебра, %
(А — без соды [103], Б — с содой [131])

Т, °С	Полнота окисления		Степень улетучивания селена	
	А	Б	А	Б
300	0,01	10,22	0,01	6,00
350	23,38	26,62	20,72	7,12
400	30,09	49,03	27,73	9,77
450	37,50	78,71	34,68	12,41
500	74,24	94,85	70,38	16,59
550	96,47	94,45	86,87	6,42
600	97,18	97,21	91,17	7,14
650	100,00	78,64	100,00	2,36
700	100,00	76,37	100,00	4,29

рые результаты этой работы с данными [131] по окислительному обжигу селенида серебра в стехиометрической смеси с содой (табл. 4).

По данным Т. Исихара, наибольшее количество селенита серебра образуется при 500—600°. Этому соответствует наибольшая полнота окисления селенида серебра в присутствии соды. Вероятно, селенит серебра реагирует с содой достаточно быстро. Однако их взаимодействие не изучалось.

При температурах 650—700° процент окисления селенида серебра в присутствии соды резко снижается [131], на эти температуры приходится максимум образования селенита натрия. Можно предположить, что процесс окисления задерживается вследст-

вие плавления селенита натрия, поскольку, судя по данным таблицы 4, при этом ухудшается не только подвод кислорода, но и улетучивание двуокиси. Для выяснения этого вопроса требуется изучение термической устойчивости селенита натрия.

Степень улетучивания селена при спекании с содой от 300 до 500° плавно возрастает, затем при 550—600° скачкообразно уменьшается вдвое и при 650—700° понижается еще раз скачком и вдвое. Первый скачок связан, по-видимому, с началом плавления селенита серебра (530°). Расплав быстро взаимодействует с содой, при этом образуются твердые продукты, не препятствующие доступу кислорода. Некоторая часть селена все же успевает улетучиться, возможно, еще в период разогрева навески. Происхождение второго скачка связано, вероятно, с плавлением селенита натрия.

Таким образом, для выяснения механизма окислительного спекания селенида серебра требуется изучение взаимодействия селенита серебра с содой и термической устойчивости селенита натрия. Поскольку селенит натрия является продуктом взаимодействия и других селенидов, исследование его свойств представляется первоочередной задачей.

Еще в 1850 г. Мусиратт [166] утверждал, что селенит натрия плавится без разложения. Гирш и Дитцель [167], проводившие опыты в атмосфере азота, заметили начало возгонки двуокиси селена при 600°. Предваритель-

ные исследования по термическому поведению селенита натрия были проведены на пирометре Курнакова ФПК-59 [168]. В препарате содержалось 45,55% селена против 45,66% по стехиометрии. На термограмме сухой соли эндотермический эффект при 710° отнесен к плавлению (по визуальным наблюдениям), а эндотермические эффекты при 473 и 610° — предположительно к полиморфным превращениям. При нагревании со скоростью 7—9° в минуту шестивалентный селен не образуется вплоть до 800°, о чем свидетельствует отсутствие эффекта плавления селената натрия при 780° [169], а также химический анализ быстро охлажденного препарата. Выдерживая препарат 10—20 мин при 500 и 700°, получили выход шестивалентного селена соответственно 50 и 100%. Разложения соли не замечено. Позже появились работы [170, 171], где на термограмме селенита натрия обнаружено семь эффектов и указывается на сложный характер диссоциации селенита, которая может начаться при 480—490°, т. е. в области температурного режима спекания шлама. Это заставило исследовать селенит натрия более обстоятельно [172, 173].

Было установлено, что термограмма, аналогичная приведенной в [170 и 171], получается при съемке продажного селенита натрия марки «ч.» МРТУ 6-09-1954-64, выпускаемого ленинградским заводом «Красный химик». Сравнение ее с термограммами кис-

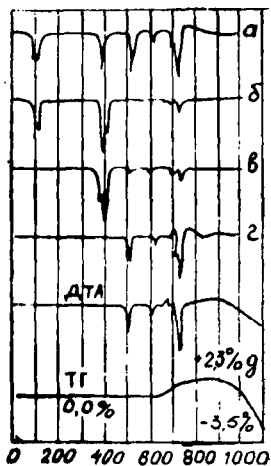
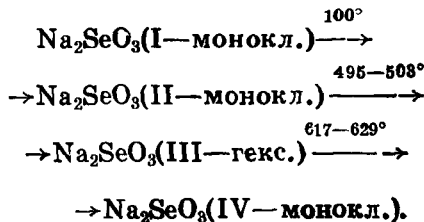


Рис. 3. ДТА: а — селенита натрия марки «ч.» МРТУ 6-00 1064-64; б — биселенита натрия NaHSeO_3 ; в — селенита натрия в атмосфере гелия; г — дериватограмма селенита натрия в атмосфере воздуха.

лых солей селенита натрия — биселенита $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$, а также селенита натрия, полученного по специально разработанной методике, исключающей образование кислых солей, и снятого в атмосфере гелия на пирометре ФПК-59 и в атмосфере воздуха на дериватографе, свидетельствует о том (рис. 3), что продажный препарат загрязнен кислыми солями селенита натрия. Эффекты при 75, 110—115 и 375—380°, а также частичная диссоциация при 480° (данные [170 и 171]) обусловлены полиморфными превращениями и разложением биселенита по реакциям



Эти превращения изучены в кинетических и равновесных условиях с привлечением химического, рентгенографического, кристаллооптического и калориметрического методов анализа [174]. Использовались они и при исследовании нормального селенита натрия. Установлено, что полиморфные превращения безводного селенита натрия описываются последовательностью



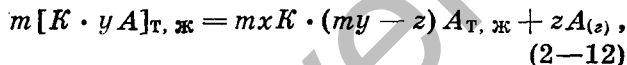
При быстром нагревании препарата к началу его плавления, как показали закалка образцов и исследования на микроскопе с высокотемпературной приставкой конструкции М. П. Глазырина, в той или иной мере сохраняются все четыре модификации, и каждая из них плавится при своей температуре: I — монокл. — при $680-690^\circ$, II — монокл. — при $710-715^\circ$, III — гекс. — при $725-731^\circ$, IV — монокл. — при $731-735^\circ$. Этим объясняется сложный вид эффекта плавления, а также различия температурных оценок этого эффекта разными авторами. Во всяком случае, частичное оплавление препарата возможно при $650-700^\circ$, что и характеризует особенности окислительного спекания селенида серебра с содой, отмеченные выше.

Начало окисления, судя по дериватограмме (рис. 3, *д*), относится к 630° , но и оно в зависимости от условий доступа воздуха может сильно отличаться. Поскольку для технологии спекания шламов это не имеет принципиального значения, так как селенит и селенат натрия водорастворимы, данный вопрос специально не изучали.

Гораздо важнее определить условия диссоциации селенита натрия. В литературе нет определенных суждений о химизме этого процесса. Имеются лишь указания о предположительном составе продукта разложения селенита натрия, близком к $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ [170] или к $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 0,7 \text{Na}_2\text{O}$ [171]. Однако ясно, что в любом случае диссоциация идет

ступенчато. Целесообразно исследовать лишь первую ступень, поскольку она идет при наименьшей и наиболее близкой к условиям окислительного спекания температуре.

В общем случае [175] каждая ступень диссоциации может быть описана реакцией



где K — адденд, выделяющийся при полном разложении соли в конденсированном состоянии; A — адденд, выделяющийся в газообразном состоянии; x , y , m и z — стехиометрические коэффициенты, кратные единице.

Полагаем, что состав исходного соединения $xK \cdot yA$ известен. Необходимо обсудить способы нахождения коэффициентов m и z . Наиболее надежно определить их по химическому составу твердой фазы $mxK \cdot (my - z) A$. Однако это не всегда возможно из-за трудности выделения данного продукта: при неполной диссоциации исходного вещества содержащиеся в нем компоненты могут определяться совместно с аналогичными компонентами продукта, а при полной диссоциации исходного вещества возможно начало следующей ступени диссоциации и возникает трудность разделения первичного и вторичного продуктов. Именно такие трудности и характерны для диссоциации селенита натрия: он сам и продукты его разложения прекрасно растворимы в воде, не говоря уже о более сильных растворителях. Нами пред-

ложен иной путь определения коэффициентов m и z . Для этого нужны сведения по одному из термодимических свойств изучаемой системы (теплота диссоциации, теплоты плавления или полиморфного превращения какого-либо компонента), полученному двумя методами, один из которых дает результаты, относящиеся к молю газообразного продукта (ΔH_r^0), а другой — к молю исходного вещества ($\Delta H_{исх}^0$). К первому относится метод «точки росы» или любой другой метод с определением параметров газовой фазы. Термодимические характеристики по этим методам обычно находятся из зависимостей давления от температуры в координатах $\lg P - \frac{1}{T}$. Применительно к рассматриваемой реакции (2—12) с константой равновесия $K_p = P_A^z$ совмещенное уравнение Гиббса-Гельмгольца и Вант-Гоффа имеет вид

$$\lg K_p = z \lg P_A = -\frac{\Delta H_{дисс}^0}{2,303 RT} + \frac{\Delta S_{дисс}^0}{2,303 R} \quad (2-13)$$

или

$$\lg P_A = -\frac{\Delta H_{дисс}^0}{z \cdot 2,303 RT} + \frac{\Delta S_{дисс}^0}{z \cdot 2,303 R} \quad (2-14)$$

При построении зависимости в координатах $\lg P_A - \frac{1}{T}$ находимые из них угловой коэффициент a и свободный член b оказываются равными

$$a = - \frac{\Delta H_{\text{дисс}}^0}{z \cdot 2,303 R}, \quad (2-15)$$

$$b = \frac{\Delta S_{\text{дисс}}^0}{z \cdot 2,303 R}, \quad (2-16)$$

т. е. приведенными к одному молю газообразного продукта. Плавление или полиморфное превращение компонентов на этих зависимостях фиксируется в виде излома. Термодинамические параметры этих превращений находятся по разности $\Delta H_{\text{дисс}}^0$ и $\Delta S_{\text{дисс}}^0$ до и после излома и, таким образом, также оказываются отнесенными к молю газа.

Второй метод содержит калориметрические определения, в частности, термографические. В этом методе все определения относятся к исходной навеске. Взаимосвязь одноименных термохимических величин, даваемых этими двумя методами, вытекает из стехиометрического тождества

$$\Delta H_{\text{г}}^0 \cdot z \equiv \Delta H_{\text{исх}}^0 \cdot m, \quad (2-17)$$

откуда находится соотношение

$$\frac{m}{z} = \frac{\Delta H_{\text{г}}^0}{\Delta H_{\text{исх}}^0}. \quad (2-18)$$

m , z , y и x — целые числа, поэтому, зная величину $\frac{m}{z}$, можно найти m и z как наименьшие целые числа, дающие в допустимом приближении эту величину. Например, найдено

Упругость диссоциации селенита натрия

Температура, °К		P_{SeO_3} , мм рт. ст.	Температура, °К		P_{SeO_3} , мм рт. ст.
на-вески	точки росы		навески	точки росы	
967	477	2,90	1052	539	65,01
980	486	4,73	1071	551	109,40
991	493	6,89	1086	563	188,40
1000	500	10,30	1106	575	290,40
1009	508	14,96	1146	585	461,30
1015	513	19,41	1151	595	688,70
1026	521	27,42	1171	606	1000,00
1036	529	42,17			

$\frac{m}{z} = 0,62$. Этой величине соответствует отно-

шение наименьших целых чисел $\frac{3}{5}$. Следова-
тельно, $m=3$, $z=5$. По найденным m и z , а
также известным x и y определяются стехио-
метрические коэффициенты соли $m x K \cdot (m y -$
 $- z) A$.

Упругость диссоциации селенита натрия
изучали равновесным методом «точки росы»
по стандартной методике, применявшейся
при исследовании других селенитов [3, 176].
Давление насыщенного пара рассчитывали
по формуле [177]

$$\lg P_{(мм\ рт.\ ст.)} = (20,324 \pm 0,079) -$$

$$- \frac{(6284 + 64)}{T} - 2,5 \lg T. \quad (2-19)$$

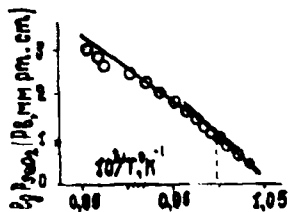


Рис. 4. Уругость диссоциации селенита натрия.

Результаты экспериментов приведены в таблице 5.

Надежное определение точки росы двуокиси селена над селенитом натрия возможно при 694° (первая строка табл. 5), и визуально отмечено, что разложение соли начинается не ниже $680\text{--}690^\circ$. Таким образом, подтверждается ошибочность утверждения авторов [170, 171] о начале диссоциации селенита натрия при $480\text{--}490^\circ$. В системе координат $\frac{1}{T} - \lg P_{\text{SeO}_2}$ (T — температура навески) полученные экспериментальные данные располагаются на двух прямых (рис. 4), отвечающих уравнениям

$$\lg P = -\frac{17700}{T} + 18,742, \quad (2-20)$$

$$\lg P = -\frac{14814}{T} + 15,888. \quad (2-21)$$

Совместное решение уравнений дает точку пересечения при 738° , которая соответствует плавлению селенита натрия. Следовательно, уравнение (2—20) описывает диссоциацию твердого селенита натрия, а (2—21) — жидкого. По зависимости (2—21) нашли точку разложения селенита натрия (при $P=760$ мм рт. ст.), равной 869° , что намного выше температурного интервала спекания шламов с содой. При средних экспериментальных температурах диссоциации твердого (989°K) и

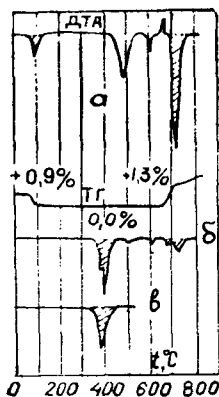


Рис. 5. Дериватограмма селенита натрия (а), термограмма (б) и кальвограмма (в) пироселенита натрия.

жидкого (1091°K) селенита натрия рассчитали $\Delta H_{\text{дисс}}^0(989) = 80995$ кал/моль и $\Delta H_{\text{дисс}}^0(1091) = 67790$ кал/моль, $\Delta S_{\text{дисс}}^0(989) = 71,64$ э. е. и $\Delta S_{\text{дисс}}^0(1091) = 58,59$ э. е. По разности значений $\Delta H_{\text{дисс}}^0$ и $\Delta S_{\text{дисс}}^0$ при 989 и 1091°K нашли $\Delta H_{\text{пл. Na}_2\text{SeO}_3}^0 = 13205$ кал/моль и $\Delta S_{\text{пл. Na}_2\text{SeO}_3}^0 = 13,06$ э. е. Таким образом, $\Delta H_{\text{г}}^0 = 13,205$ ккал/моль двуокиси селена.

Калориметрическую теплоту плавления селенита натрия ($\Delta H_{\text{исх}}^0$) определяли двумя методами. По первому методу была снята дериватограмма селенита натрия, содержащего 0,9% влаги (рис. 5). Считая эту воду кристаллизационной, по данным [171] и [178] вычислили теплоту, соответствующую площади пика на кривой ДТА при 80—100°. Сравнив площади эффектов дегидратации и плавления, нашли $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 3,23$ ккал/моль Na_2SeO_3 . По второму методу теплоту плавления селенита натрия рассчитывали по соотношению площадей тепловых эффектов через теплоту плавления пироселенита, а эту последнюю определили экспериментально на микрокалориметре Кальве. Термограмма пироселенита с эффектом плавления нормального селенита и кальвограмма пироселенита приведены на рисунке 5, б, в. По этим данным $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 3,35 \pm 0,15$ ккал/моль Na_2SeO_3 . Для расчетов взяли среднюю величину $\Delta H_{\text{исх}}^0 = 3,29$ ккал/моль Na_2SeO_3 . Согласно

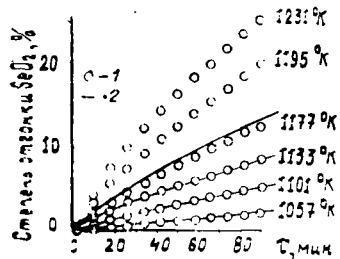


Рис. 6. Кинетика отгонки SeO_2 из Na_2SeO_3 . 1—экспериментальные данные; 2—расчетные зависимости.

(2—18) имеем $\frac{m}{z} = 4,01$. Отсюда $m=4$ и $z=1$, т.е.



Состав основной соли несколько богаче селеном, чем предположительно установлено в [170 и 171]. Очевидно, в этих работах анализировалась смесь продуктов первой и последующей ступеней диссоциации, так как опыты проводились в неравновесных условиях при температуре около 800° , когда первая ступень диссоциации находится в области сравнительно высокой упругости пара двуокиси селена (около 550 мм рт. ст.).

Эти соображения подтверждаются данными по кинетике диссоциации жидкого селенита натрия, полученными нами экспериментально термогравиметрическим методом. Опыты проводили в атмосфере аргона, изменение веса фиксировали катетометром КМ—6. Результаты опытов приведены в таблице 6 и на рисунке 6. На рисунке заметна обособленность двух верхних изотерм от нижних, хотя температурный интервал между этими двумя группами (18°) меньше, чем между ближайшими изотермами сверху (36°) и снизу (44°). Это может быть следствием начала выше 1177°K (904°) следующей ступени диссоциации, подчиняющейся автономным кинетическим закономерностям и накладывающейся на первую ступень. При этом степень отгонки двуокиси селена становится

Таблица 6

Степень отгонки двуокиси селена из селенита натрия при различных температурах, %

Время от начала опыта, мин	Температура, °К					
	1057	1101	1133	1177	1195	1231
2	0,04	0,10	0,43	0,50	0,65	0,86
10	0,24	0,75	1,55	2,10	3,38	4,25
18	0,43	1,32	2,45	3,30	5,64	7,24
26	0,60	1,79	3,31	4,52	7,50	10,03
34	0,81	2,27	4,06	5,68	9,35	12,30
42	1,01	2,77	4,82	6,85	10,94	14,36
50	1,21	3,18	5,42	7,86	12,50	16,37
58	1,40	3,60	6,00	8,91	14,03	18,25
66	1,59	4,00	6,70	9,94	15,47	20,05
74	1,78	4,41	7,36	10,94	17,05	21,96
82	1,95	4,75	7,96	11,85	18,53	23,61
90	2,14	5,09	8,55	12,74	20,00	25,08

уже выше 25%, т. е. выше теоретически возможной, согласно реакции (2—22). Поэтому для обработки результатов в расчете на прохождение этой реакции были выбраны данные, полученные при температурах не выше 1177°К.

Обработку вели по обобщенному уравнению химической кинетики Ерофеева [179]

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\int_0^{\tau} p d\tau\right),$$

где α — прореагировавшая доля вещества;
 p — вероятность реагирования молекулы;
 τ — текущий момент времени.

В форме

$$\alpha = 1 - \exp(-\kappa\tau^n),$$

известной как уравнение Колмогорова—Ерофеева [135], оно может быть применено для описания топокинетических процессов, контролируемых появлением и ростом сферических ($n \geq \sigma + 3$), цилиндрических ($n \geq \sigma + 2$) и плоских ($n \geq \sigma + 1$) ядер, где σ — число последовательных стадий образования ядер, а также для мономолекулярных ($n = 1$) реакций (в случае бимолекулярных процессов и реакций нулевого порядка форма уравнения Ерофеева иная). Для каждой изотермы рассчитали порядок процесса n , средняя величина которого для всех изотерм составила 0,954 со среднеквадратическим отклонением $\pm 0,08$. Близость значения n к единице можно интерпретировать как соответствие либо топокинетическому процессу с образованием плоских ядер, когда центры ядер существуют с самого начала реакции ($\sigma = 0$), или же мономолекулярному механизму реакции. Поскольку рассматривается диссоциация жидкого вещества, то готовых центров кристаллизации не существует ($\sigma \neq 0$). Следовательно, полученные по степени отгонки двуокиси селена кинетические данные необходимо отнести к мономолекулярной по этому компоненту реакции. Для времени 90 мин по всем изотермам определили соответствующие значения α , которые использовали для расчета

констант скорости (k) из уравнения Колмогорова—Ерофеева со средним значением порядка процесса. Затем из найденного уравнения Аррениуса ($\lg k = -\frac{0,955 \cdot 10^4}{T} + 6,1617$) определили среднее значение кажущейся энергии активации $E = 43\,750$ кал/моль и предэкспоненциального множителя $A = 1,451 \cdot 10^6$ мин $^{-0,954}$. Общее уравнение кинетики после подстановки полученных данных приняло вид

$$\alpha = 1 - \exp\left[-1,451 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{22\,000}{T}\right) \cdot t^{0,954}\right].$$

Поскольку полученная величина энергии активации меньше теплоты диссоциации селенита натрия (67 790 кал/моль) и больше теплоты возгонки двуокиси селена (23 280 кал/моль [177]), лимитирующей стадией является, по-видимому, десорбция двуокиси селена, что подтверждается и мономолекулярностью процесса. Судя по относительно высокой величине энергии активации, скорость реакции должна сильно зависеть от температуры. Как выяснено экспериментально на той же установке, при понижении температуры до 720° из селенита натрия за 5 час в газовую фазу переходит всего 2,5% селена, при 650° изменения веса не зафиксировано. Это свидетельствует о стойкости селенита натрия, что очень важно для утверждения окислительно-спекательного способа переработки шламов.

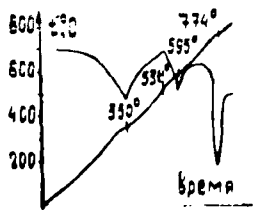


Рис. 7. Термограмма эквимолекулярной смеси селенита натрия с содой.

Для выяснения механизма окислительного спекания селенида серебра изучалось взаимодействие продукта его окисления с содой. Препарат селенистоокислого серебра содержал 63,0% серебра и 23,25% селена против стехиометрического состава 62,95 и 23,04%; рентгенограмма соответствовала данным [180]. Реакцию селенита серебра с содой изучали термографически. Термическое поведение исходных веществ известно: селенит серебра плавится при 520—530° и начинает разлагаться при 780—800° [163], сода в изучаемом интервале температур никаких превращений не претерпевает. На термограмме эквимолекулярной смеси препаратов (рис.7) имеются четыре эффекта, из которых первый и второй на эталонных термограммах отсутствуют, а третий и четвертый соответствуют термограмме селената натрия [169]. По-видимому, все химические превращения приходятся на область пониженных температур, включающую два начальных эффекта. Для исследования этих превращений смеси селенита серебра с содой выдерживали 20 мин при различных температурах и анализировали на водорастворимые (селенит и селенат натрия) и нерастворимую в воде (селенит серебра) формы селена (табл. 7).

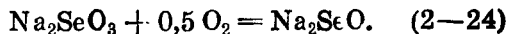
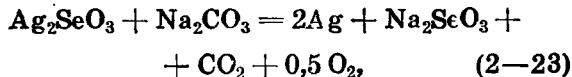
Данные таблицы 7 свидетельствуют, что селенит серебра взаимодействует с содой уже выше 100°. При 400° содержание в спеке селенита и селената натрия примерно одинаково. При 500° доля шестивалентного селена

Таблица 7

Составы проб смеси селенита серебра и соды при различных температурах, % к исходному содержанию селена

T, C	Se _{Na₂SeO₃}	Se _{Na₂SeO₃}	Se _{Ag₂SeO₃}	S _{общ}
100	Не обн.	Не обн.	100,00	100,00
200	2,48	•	97,52	100,00
300	9,30	•	90,70	100,00
400	21,80	16,75	61,50	100,00
500	1,86	78,20	19,23	100,00
600	3,35	95,50	Не обн.	98,85
700	3,04	95,50	•	98,54

становится подавляющей. Выше 500° весь селенит серебра оказывается израсходованным, о чем свидетельствуют и рентгенограммы проб, содержащие характеристики только селената натрия и серебра. Общая потеря веса при 700° составляет около 10%, что отвечает прохождению реакции до селената, а не до селенита натрия, в случае чего потеря веса составила бы 13,3%. Все это указывает на двухстадийный химизм взаимодействия реагентов:



Тепловые эффекты этих реакций по данным [180], уточненным Е. А. Букетовым [181],

и работам [164, 182, 183], составили соответственно 28,10 и $-27,95$ ккал/моль.

Полученные результаты позволяют объяснить все превращения, наблюдаемые на термограмме (рис. 7). Отклонение дифференциальной кривой вниз после 100° связано с началом эндотермического взаимодействия по (2—23). Это отклонение продолжается до 350° . Возврат дифференциальной кривой связан с развитием экзотермической реакции (2—24). Небольшой прямолинейный участок между 430 и 470° соответствует одинаковой скорости прохождения обеих реакций, когда их тепловые эффекты компенсируются. Острый экзoeffект при 538° отвечает бурному окислению селенита натрия при расплавлении остаточного селенита серебра, после которого в пробе не остается четырехвалентного селена. Ускорение окисления связано с улучшением доступа воздуха при усадке препарата после полного прохождения реакции (2—23) и исчезновения жидкой фазы, а также с выделением кислорода в самом препарате. Немаловажно и то, что селенит натрия вступает в реакцию свежееобразованным.

Примечательным в этих опытах является высокая скорость взаимодействия селенита серебра с содой (когда образуются селенит и селенат натрия) по сравнению со скоростью образования этих же конечных продуктов при окислительном спекании селенида серебра с содой. В опытах [131] при спекании в течение часа даже при 650° селен не успе-

вал полностью перейти в селенит и селенат. Это указывает на то, что лимитирующей стадией является окисление селенида серебра. Именно поэтому селенит серебра не был обнаружен в спеках. Если же окислительный обжиг селенида серебра вести с возгонкой двуокиси (например, по способу ЛГИ), то процесс будет лимитироваться разложением селенита серебра, о чем свидетельствует его постоянное присутствие в окисляемом препарате. Таким образом, сода при окислительном обжиге ускоряет разложение селенита серебра, и это одно из важнейших преимуществ окислительно-спекательного способа перед окислительно-возгоночным. Поскольку разложение селенита серебра является одинаково определяющим для обоих способов промышленной переработки шламов, необходимо остановиться на деталях этого процесса.

Использование сравнительных методов расчета показало [184], что селениты являются соединениями, однотипными с карбонатами. Это позволяет распространить на селениты, в частности и на селенит серебра, представления о механизме разложения карбонатов и окислов, развитые в работе [185] и ставшие общепринятыми. В соответствии с ними разложение селенита серебра будет протекать через образование твердых растворов окиси, а затем элементарного серебра в решетке селенита серебра и адсорбцию, молилизацию, десорбцию газовых молекул. Ли-

митирующей стадией могут быть процессы либо зарождения и роста новой твердой фазы, либо образования газовых молекул. В первом случае согласно принципу ориентационно-структурного соответствия введение твердых добавок, близких по структуре к решетке продуктов реакции, должно ускорить разложение твердой соли. Во втором случае этот эффект будет реализован при введении добавок, взаимодействующих с газовыми продуктами.

Для селенита серебра идеальной добавкой, которая могла бы ускорить образование твердой фазы, является элементарное серебро. Однако, несмотря на высокое содержание его в медеэлектролитных шламах (до 30—40%), селенит серебра диссоциирует там не быстрее, чем при обжиге препарата. Т. Исихара [104] показал также, что ни окись меди, ни сульфат свинца, содержащиеся в шламах, не ускоряют распада этого селенита. В данном случае лимитирующей стадией разложения, по-видимому, является образование газовой фазы. В связи с этим представлял интерес изучить характер размещения продуктов реакции на границе раздела «селенит серебра — сода».

Опыты проводили на установке, изображенной на рисунке 8 [186]. В пакете между двумя таблетками соды находился уплотненный порошок селенита серебра. Во время опыта пакет продували воздухом, чтобы выяснить роль макропереноса молекул двуокси-

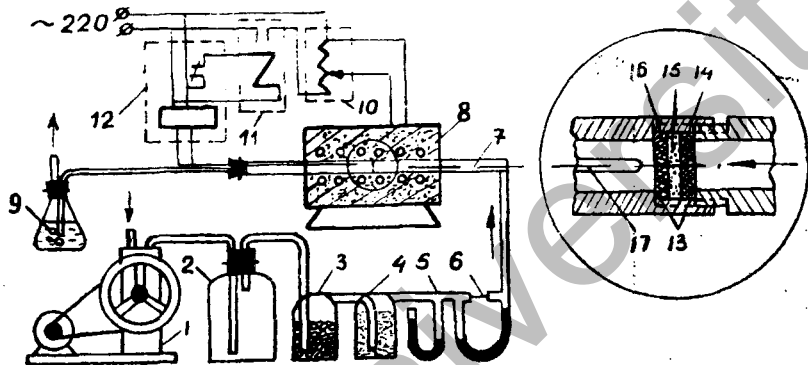


Рис. 8. Установка для изучения взаимодействия селенита серебра в контакте с содой. 1 — компрессор; 2 — демпфер; 3 — асбест; 4 — CaCl_2 ; 5 — манометр; 6 — реометр; 7 — реактор; 8 — печь; 9 — контрольная колба; 10 — ЛАТР; 11 — реле МКУ-48; 12 — потенциометр ЭПД-12; 13 — решетки; 14, 16 — сода; 15 — селенит серебра; 17 — термопара.

си селена в механизме взаимодействия селенита серебра с содой. При существенном макропереносе можно было ожидать, что содержание селена в таблетке соды, расположенной перед селенитом серебра (по ходу газового потока), будет меньше, чем в таблетке, размещенной за селенитом. После опыта пакет исследовали кристаллооптическим, рентгенофазовым и химическим фазовыми методами анализа.

Анализы свидетельствуют, что взаимодействие селенита серебра с содой при температурах выше и ниже 500° протекает по-разному. Схематически размещение фаз в пакете

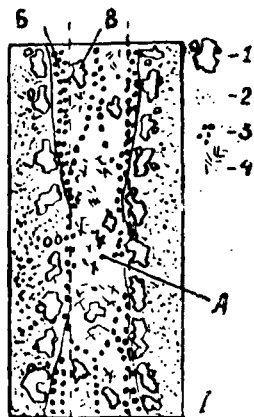
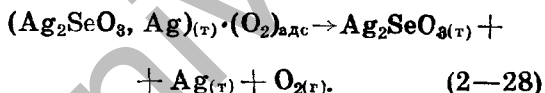
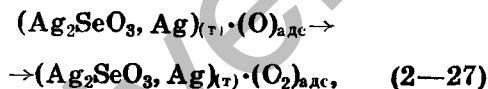
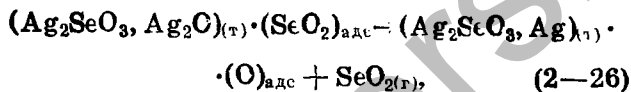
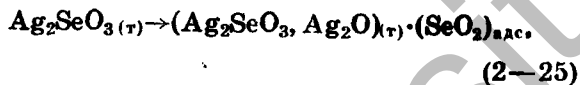


Рис. 9. Схема размещения фаз в пакете: I — при 550°; II — 300°. 1 — селенит и селенат натрия; 2 — сода; 3 — серебро; 4 — селенит серебра. А, Б, В — области различного механизма разложения селенита серебра.

при 300 и 550° представлено на рисунке 9. Данные рисунка 9, I служат прямым доказательством того, что в контакте с содой разложение селенита серебра идет быстрее, чем в массе препарата. Селенит и селенат натрия обнаруживаются только в слое соды за прослойкой элементарного серебра, причем в таблетке соды, лежащей после слоя селенита серебра, селенитно-селенатная зона шире, чем в находящемся перед этим слоем. Это свидетельствует о переносе газообразной двуокиси селена через границу раздела препаратов.

В случае образования легкоплавких эвтектик селенит и селенат натрия должны быть перемешаны с элементарным серебром и разграничения этих продуктов не наблюдалось бы. Следовательно, в этих условиях функция соды сводится к снижению парциального давления паров двуокиси селена, посредством чего ускоряется диффузия и десорбция двуокиси с поверхности кристаллов селенита серебра. Но если реакция ускоряется вследствие улучшения отвода газообразного продукта, то это означает, что лимитирующая стадия связана с десорбцией этого продукта. Выше было показано, что при разложении селенита серебра кислород должен выделяться вслед за двуокисью селена. С учетом этих данных механизм разложения твердого селенита серебра может быть представлен в соответствии с классической схемой [185] следующим образом:



В такой записи механизма разложения селенита серебра лимитирующей стадией является реакция (2—26). В данном случае физический смысл лимитирования состоит, вероятно, в том, что при десорбции двуокиси селена освобождаются активные центры поверхности кристалла, тотчас же занимаемые атомами кислорода. Рекомбинация же кислорода и десорбция двухатомной молекулы должны протекать легче, чем десорбция трехатомной двуокиси селена. Начиная с 500° характер взаимодействия селенита серебра с содой резко изменяется. На срезе пакета обнаруживается не плотный порошок, а монолитная масса перекристаллизованного селенита серебра. Взаимодействие расплава с содой на основании данных рисунка 9, II можно представить следующим образом. После плавления селенита серебра расплав

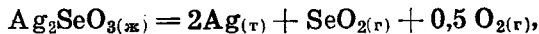
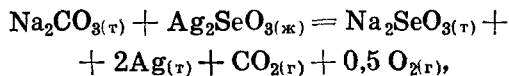
размывает контактные поверхности содовых таблеток, где происходит бурное взаимодействие с выделением наиболее плотной и дисперсной массы серебра (область *Б*), которая в дальнейшем представляет диффузионное сопротивление для проникновения расплава в соду. Образующиеся селенит и селенат натрия остаются в расплаве. Затем происходит дельнейшее, менее быстрое разложение селенита серебра в расплаве с образованием рыхлой массы металла, пропитанной расплавом (область *В*). Объем этой массы возрастает от соды к центральной части расплава, откуда отвод двуокиси селена затруднен. Дисперсное элементарное серебро является поверхностно-активным веществом, вследствие чего на поверхности раздела «расплав — дисперсная масса» (области *А* и *В*) частицы серебра, находясь в одной плоскости, ориентированы более упорядоченно, что хорошо заметно под микроскопом. При соединении левой и правой половин области *Б* образуется небольшая центральная прослойка из двух прилегающих зеркальных плоскостей. Далее идет третья, еще более медленное разложение остаточного селенита серебра. При этом утолщается как центральный, так и пограничный слои серебра. Это связано, вероятно, с тем, что по центральной и пограничным прослойкам проходят трещины (о чем свидетельствовали визуальные наблюдения), ввиду чего там образуются микрополости, обеспечивающие отвод выделяющихся газов и тем са-

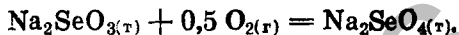
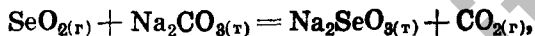
мым ускоряющие разложение селенита серебра в прилегающих слоях.

Все описанные процессы проходят довольно быстро. Так, при нагреве пакета до 550° и немедленном его охлаждении создается картина, малоотличимая от полученной при часовой выдержке. Очевидно, разложение селенита серебра задерживается за счет той части его, которая захвачена рыхлой массой серебра. Такое явление могло возникнуть лишь при спекании крупных частиц селенита серебра и соды, каковыми являются таблетки препаратов толщиной около 2 мм. В заводской шихте размеры контактирующих частиц немного мельче, и процессы идут так, как в области *Б* — с большей скоростью.

По данным химического, рентгенофазового и кристаллооптического анализов, основная часть селена при температурах выше 500° в таблетке селенита серебра находится в виде селената натрия. Образование шестивалентного селена при затруднительном доступе воздуха можно объяснить окислением селенита натрия кислородом, получающимся при разложении селенита серебра.

Реакции, протекающие при повышенных температурах, можно описать уравнениями:





Таким образом, присутствие соды при окислении селенида серебра оказывается одинаково благоприятным как при повышенных, так и при пониженных температурах. Именно поэтому, как заметили авторы [131], при содержании соды более стехиометрического селенид серебра окисляется нацело.

Поведение при обжиге и спекании селенида меди изучалось авторами работ [102, 103, 132, 161, 187]. Н. Н. Барабошкин и А. И. Гавев, изучая окислительный обжиг шлама [102], предположили возможность окисления селенида меди по реакциям:

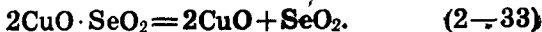


Т. Исихара, используя термографический и термовесовой методы исследования в совокупности с рентгенофазовыми и химическим фазовым анализами, установил [103], что селенид меди окисляется стадийно по реакциям:

а) до 500°



б) выше 500°



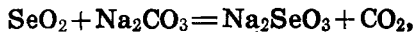
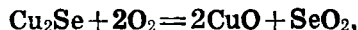
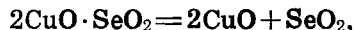
Вместе с тем он допускал возможность прямого окисления селенида по реакции (2—31), так как при заметной доле отогнанного селена ниже 500° в продуктах окисления обнаруживается устойчивый в этих условиях двуосновной селенит меди. Нормальный селенит меди при этих температурах также довольно устойчив [103, 187, 188], и в случае его образования он был бы обнаружен, тем более, что в препарате не было составляющих, которые могли бы ускорить его разложение [103]. Существенным аргументом в пользу этого предположения является отсутствие стехиометрического соответствия между количеством отогнанного селена и количеством образованного двуосновного селенита меди [103], которое должно было бы соблюдаться при переходе нормального селенита в диосновной. Таким образом, можно считать установленным, что селенид меди окисляется по реакциям (2—31), (2—32), (2—33).

Авторы [161] и [187], применявшие в своих исследованиях радиоактивный изотоп селена, нашли, что при 600° на воздухе за 20 мин из селенида меди улетучилось в виде двуокиси 94% селена. Давление диссоциации двуосновного селенита меди при 536° составляет всего 3,89 мм рт. ст. [176], однако этого достаточно, чтобы в присутствии соды он разложился нацело, обеспечив практически полное окисление селенида меди (табл. 8). При 600° эффективность окисления селенида меди со стехиометрической добав-

Полнота окисления и степень улетучивания селена
при обжиге селенида меди, %
(А — без соды [103], Б — с содой [132])

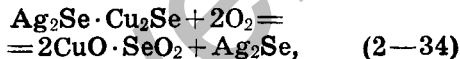
Т, °С	Полнота окисления		Степень улетучивания селена	
	А	Б	А	Б
300	13,09	11,74	3,18	5,50
400	34,68	67,25	2,12	10,00
500	38,22	93,01	9,32	14,25
600	100,00	96,33	100,00	10,50

кой соды несколько ниже, чем без таковой, однако при избытке соды степень окисления увеличивается, достигая 98—100% с одновременным уменьшением улетучивания селена [132]. Это свидетельствует о том, что реакция спекания, как и с твердым селенидом серебра, идет через газовую фазу, тем более, что селениты меди в обычных условиях разлагаются до плавления [176, 188, 103]. Таким образом, при окислительном спекании селенида меди с содой до 600° наиболее вероятны реакции:



Комплексный селенид меди и серебра, по Т. Исихара [103], представляет эвтектическую смесь селенидов и при обжиге подвержен превращениям, характерным для селенида меди и селенида серебра:

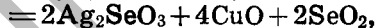
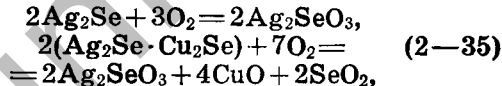
а) при 400—450°



б) при 450—500°



в) при 500—550°



г) при 600°



Особенностью этих превращений является каталитическое действие образующейся окиси меди на окисление селенида серебра до селенита. Этим объясняется сравнительно худшая отгонка селена из двойного селенида, которая завершается лишь при 650—700°. Следовательно, полнота и скорость окисления этого соединения в присутствии соды будут определяться взаимодействием с ней расплавленного селенита серебра по реакции (2—23), которая, судя по данным таблицы 7, при 600° заканчивается за 20 мин.

Заметное окисление элементарного селена кислородом до двуокиси начинается уже при температурах 150—200° [99]. Установлено [189], что сернокислотные шламы, содержащие селен в элементарной форме, можно спе-

катель с содой при температурах 300—350°, достигая при этом максимальной полноты перевода селена в водорастворимые соединения.

Из опыта освоения установки ЛГИ известно, что в условиях окислительного обжига шлама при 650—700° селен отгоняется не только в виде двуокиси, но и в свободном состоянии, и при температуре содового поглотителя 400—450° он окисляется в нем мало, теряясь с отходящими газами. Для повышения эффективности окисления селена в поглотителе туда добавляют 2—3% натриевой селитры, либо повышают температуру до 500—550°. По данным [190], давление пара селена при 688° достигает атмосферного. Поэтому при повышенных температурах окислительного обжига и больших скоростях газового потока пребывание селена в шламовом реакторе исчисляется секундами. Так же недолго он находится и в содовом поглотителе. При умеренных же температурах спекания шламов селен остается в основном в конденсированном состоянии и находясь в непосредственном контакте с содой окисляется быстрее и полнее.

Окисление селенида свинца изучалось авторами [191—194]. Приведена [191] последовательность превращений селенида свинца при нагревании в окислительной атмосфере:

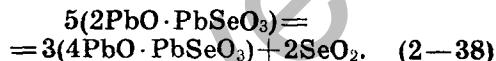
а) при 500—600°



б) при 600—800°



в) при 800—900°



В работе [192] указывается, что до 600° селен в газовую фазу не переходит и при 700° за час степень отгонки его из селенида не превышает 22,5%. Авторы [193] использовали метод радиоактивных индикаторов (селен 75) и уточнили температурные интервалы и характер превращений рассматриваемого селенида. От 300 до 510° медленно образуется селенит свинца без выделения селена в газовую фазу. Выше 510° начинается отгонка двуокиси селена. Начало же разложения селенида относится к 670°, поэтому авторы утверждают, что при 510° селенид свинца воспламеняется. Однако горение быстро прекращается ввиду образования оксиселенитов. При 510—740° первичным продуктом окисления является $2\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$, при 740—800° — $4\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$. При 630—650° продукт окисления оплавлен.

Согласно работе [194], заметная скорость окисления селенида свинца наблюдается при 550°, а полный переход селена в возгоны достигается лишь при 950° за 90 мин. Показано, что присутствие твердого восстановителя ухудшает отгонку двуокиси селена ввиду

возможности образования вторичного селенида свинца при взаимодействии селенита с окисью углерода. Повторное окисление селенида требует дополнительного времени.

Таким образом, окислительный обжиг селенида свинца представляется наиболее затруднительным. Этим, вероятно, и объясняются низкие показатели по отгонке двуокиси селена из балхашских шламов по способу ЛГИ. В самом деле, при $650-700^\circ$, согласно реакции (2—37), в продуктах должно оставаться не менее третьей части селенида свинца; при относительном содержании его в шламе $16,3\%$ (табл. 2) потери в извлечении составляют $5-6\%$, что и наблюдается в действительности. С учетом замечаний Г. М. Житеновой об отрицательном влиянии восстановителя причину некоторого улучшения возгонки селена из шламов по способу ЛГИ с добавлением древесных опилок следует искать, по-видимому, в улучшении пористости гранул (или колбасок), способствующей газообмену.

Окислительное спекание селенида свинца с содой изучали на препарате, в котором селен находился на $76,1\%$ в виде селенида свинца, на $7,2\%$ — в виде селенита свинца и на $16,7\%$ — в элементарном состоянии. Опыты проводили в трубчатой печи в лодочках по обычной методике [195]. Результаты приведены в таблице 9.

При $200-300^\circ$ в водный раствор переходит $16-17\%$ селена. Этому соответствует

Таблица 9

Влияние температуры и расхода соды на полноту окислительного спекания препарата селенида свинца. Продолжительность опытов 1 час, расход воздуха 1,89 см³/сек, навеска 1,741 г

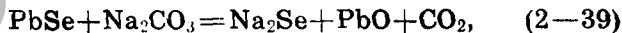
$T, ^\circ\text{C}$	PbSe : Na ₂ CO ₃ , вес. ч.	Извлечение селена в водный раствор, % от ис- ходного	Цвет и вид продукта спекания
205	1 : 2	17,8	Цвет исходной навески (серый)
305	1 : 2	16,7	Серый
400	1 : 2	24,6	Зеленовато-серый
500	1 : 2	96,8	Кирпичный, препарат не рассыпается
550	1 : 2	100,0	Желтый, материал спекся
600	1 : 2	100,0	Зеленовато-желтый, большая усадка спека
700	1 : 2	100,0	Препарат оплавлен, выплавилась белая масса, остаток бурого цвета
550	1 : 1	85,2	Желтый, материал спекся

доля элементарного селена в препарате (16,7%). При 400° выход селена увеличивается до 24,6%. Примерно столько же составляет доля элементарного селена и селена селенита свинца (23,9%). С 500° начинается интенсивное разложение селенида свинца, которое уже при 550° достигает количествен-

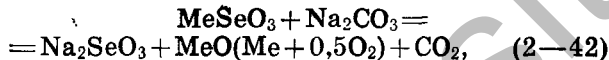
ной полноты. В соответствии с этим меняется и цвет препарата.

Оксид свинца известен в двух модификациях: желтой (массикот) и красной (глет). Ниже 489° устойчивой формой является глет. Изменение цвета препарата начинается с 400°, когда в реакцию вступает селенит свинца. При 500° кирпично-красный цвет еще сохраняется, но уже при 550° исчезает, превращаясь в желтый. Снижение доли соды в смеси сразу же отражается на полноте окисления селенида свинца, что характерно для окислительного спекания и других селенидов [131, 132].

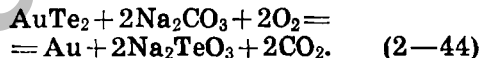
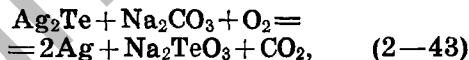
Полученные данные свидетельствуют о решающем значении соды для проведения процесса при умеренных температурах и подтверждают селенитный механизм окислительного спекания селенидов. В частности, проведенные нами термодинамические расчеты показывают [196], что последовательность превращений



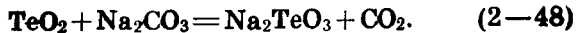
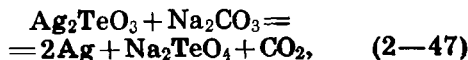
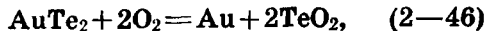
не может быть реализована ввиду малой вероятности реакции (2—39). Для нее даже при 900° $\Delta G^\circ = 37,65$ ккал/моль. Аналогичные результаты дают расчеты ΔG°_T реакций с селенидами серебра и меди. Таким образом, в общем случае



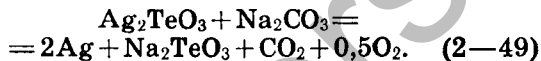
Поведение соединений теллура при окислительном обжиге и спекании с содой изучалось менее подробно. Авторы работы [133] утверждают, что при окислительном спекании теллуридов серебра и золота с содой первичным продуктом является теллурит натрия, а не трехокись теллура



Теллурат натрия образуется как вторичный продукт окисления. Реакции (2-43) и (2-44) протекают стадийно [100]

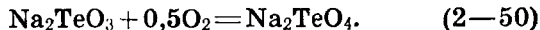


Судя по данным [133], при температурах ниже 450° реакция (2—47) может идти и до теллурита с выделением свободного кислорода



Образование первичной двуокиси теллура, а не трехокиси, особенно наглядно иллюстрируют данные работы [189], где проводились опыты по спеканию на сернокислотных шлаках; теллур здесь присутствует только в элементарном виде. Показано, что уже при 300—350° можно практически полностью перевести весь теллур в теллурит. Наиболее вероятные реакции в этом случае — окисление теллура до двуокиси и далее (2—48).

В работе [133] убедительно показана стадийность окисления препаративных теллуридов до четырех- и затем до шестивалентного состояния по реакции

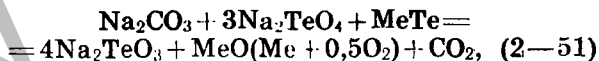


Реакция начинается² выше 450°. При 500° она идет с такой полнотой и скоростью, что В. Лэнер и Е. Волесенский рекомендуют ее для синтеза теллурата натрия [198]. Выше 650° теллурат натрия разлагается до теллурита. Начиная с 600° полнота окисления теллуридов уменьшается, вероятно, вследствие

² По данным [197], окисление начинается на воздухе при 100—120°.

плавления теллуриата натрия. При этом из теллуриата в теллуриат перешло не более 40—60% теллура.

В опытах на шламах [109] в лабораторном масштабе получен 95%-ный выход теллуриата, а в полупромышленном масштабе (подовое спекание)—80%-ный. Повышение выхода кислоторастворимой формы по сравнению с обжигом препарата можно объяснить присутствием в шламе тугоплавких компонентов, вследствие чего доступ кислорода к частицам теллурида облегчается. Снижение доли окисленного теллура в полупромышленных условиях связано с увеличением толщины слоя дисперсной шихты. Основываясь на данных [110] по обжигу смеси сырого и спеченного шламов, можно предположить, что при плохом доступе воздуха возможна реакция



уменьшающая выход кислоторастворимого теллура. Решающий успех селективного извлечения селена и теллура из спека зависит от полноты прохождения реакции (2—50).

При выборе методики исследования авторы [199, 200] учли важность решения и другого принципиального вопроса — возможность полного коллективного извлечения селена и теллура в водный раствор, для чего необходимо восстанавливать образующийся теллуриат до теллуриата, например окисью

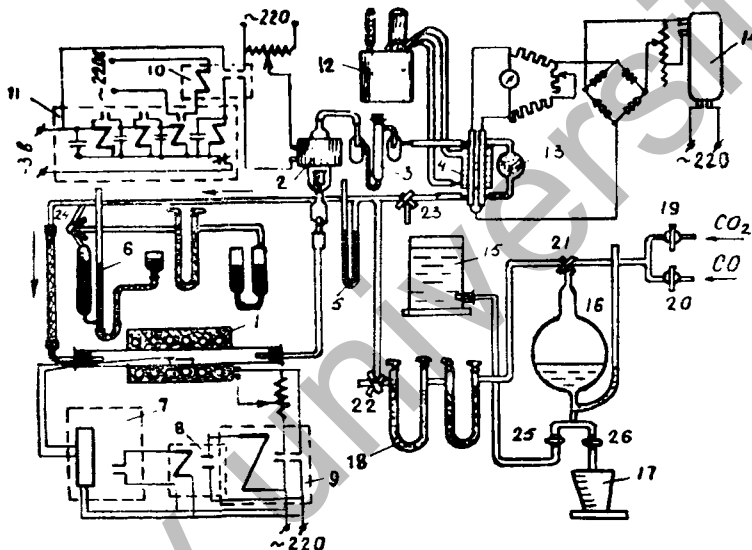
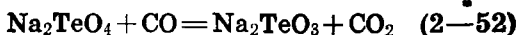
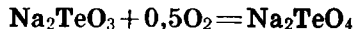


Рис. 10. Циркуляционная установка. 1 — печь; 2 — циркуляционный насос; 3 — демпфер; 4 — датчик непрерывного газоанализатора; 5 — манометр; 6 — газовая бюретка; 7 — регулирующий потенциометр; 8 — реле МКУ-48; 9 — магнитный пускатель; 10 — реле МКУ-48; 11 — каскад реле замедления; 12 — термостат; 13 — колонка с P_2O_5 ; 14 — стабилизатор напряжения; 15 — напорный сосуд с раствором; 16 — смеситель газов; 17 — мерный сосуд; 18 — $CaCl_2$ и P_2O_5 ; 19—26 — краны.

углерода [110, 111]. Совмещение исследования двух названных задач облегчается тем, что комбинация уравнений



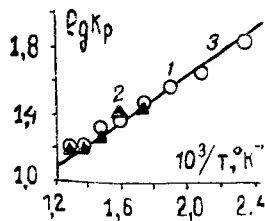


Рис. 11. Зависимость K_p реакции $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + \text{CO} = \text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{CO}_2$ от температуры. 1 — данные окисления; 2 — восстановления; 3 — расчетная зависимость.

дает реакцию горения окиси углерода



которая хорошо изучена, и потому достаточно исследовать лишь одну из интересующих нас реакций, чтобы получить по правилу Гесса полное представление о второй. Для исследования была избрана реакция (2—52), поскольку теллури́т натрия может восстанавливаться и до элементарного теллура [110], чем восстановительный способ может совершенно обесцениться.

Опыты вели на циркуляционной установке (рис. 10), определяли равновесные составы газовой фазы над теллури́том и теллура́том натрия при различных температурах. Результаты представлены в таблице 10 и на рисунке 11 в сопоставлении с расчетным составом газовой фазы, найденным по второму приближению Улиха на основании данных [183, 201—203]. Со стороны окисления взаимодействие идет уже при 150° . Со стороны восстановления, по-видимому, по кинетическим причинам, начинается только с 300° . Выше 500° в препарате обнаруживался элементарный теллур, поэтому эти данные рассмотрены особо [200].

При обработке экспериментальных данных методом наименьших квадратов найдено, что в интервале температур $150-500^\circ$

$$\lg K_p = \frac{658}{T} + 3,14. \quad (2-54)$$

Экспериментальные и расчетные термодинамические характеристики реакции
 $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + \text{CO} = \text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{CO}_2$

T, °C	Расчетные данные		Экспериментальные данные					
	-ΔG _T ⁰ , ккал/моль	Равновесное содержание CO, %	со стороны окисления			со стороны восстановления		
			Исходное содержание CO, %	Равновесное содержание CO, %*	-ΔG _T ⁰ , ккал/моль	Исходное содержание CO, %	Равновесное содержание CO, %	-ΔG _T ⁰ , ккал/моль
150	3,55	1,5	0,0	1,4	3,57	20,0	--	--
200	3,66	2,0	0,0	1,9	3,70	20,0	--	--
250	3,75	2,8	0,0	2,5	3,80	25,0	--	--
300	3,84	3,3	0,0	3,2	3,86	20,0	3,4	3,80
350	3,91	4,0	0,0	4,0	3,92	25,0	3,7	4,03
400	3,97	5,0	0,0	4,6	4,05	25,0	5,2	3,88
450	4,04	5,6	0,0	5,8	4,03	25,0	5,8	3,99
500	4,09	6,9	0,0	6,0	4,24	32,0	6,0	4,23

*Содержание CO находится по разности из 100% смеси CO+CO₂.

Изменения изобарного потенциала реакции подчиняются уравнению

$$\Delta G_T^0 = -3009 - 1,436 T. \quad (2-55)$$

По данным [204], точка плавления теллулата натрия находится в пределах 700—750°. Сведения по температуре плавления теллурита натрия отсутствуют. Термограмма использованного в [199] препарата (рис. 12) свидетельствует о начале плавления около 600°.

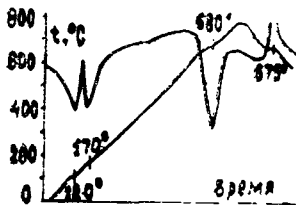


Рис. 12. Термограмма препарата теллуриата натрия.

Следовательно, экстраполяция зависимостей (2—54) и (2—55) возможна лишь до 600°.

С. Т. Ростовцев [205] приводит температурную зависимость изобарного потенциала реакции (2—53) для удвоенной стехиометрической ее записи

$$\Delta G_T^0 = -135\,000 + 41,5 T. \quad (2-56)$$

Комбинируя (2—55) и (2—56), получаем для реакции (2—50)

$$\Delta G_T^0 = -64\,491 + 22,186 T, \quad (2-57)$$

откуда находим изобарные потенциалы и равновесные парциальные давления кислорода

$T, ^\circ\text{C}$	150	300	500	600
$\Delta G_T^0, \text{ ккал./моль}$	-55,12	-51,79	-47,36	-44,59
$P_{\text{O}_2}, \text{ ат}$	$10^{-57,04}$	$10^{-39,60}$	$10^{-26,36}$	$10^{-21,74}$

Приведенные данные свидетельствуют о большой вероятности окисления теллуриата натрия кислородом в интервале температур 150—600°, а также об устойчивости теллуриата натрия в атмосфере кислорода. По-видимому, заметное разложение теллуриата натрия выше 700°, которое отмечается в работах [109—111, 133], происходит уже в расплаве. На основании результатов исследования

реакции (2—52) необходимо также внести поправку в рекомендации Брауэра [204] по условиям синтеза теллурида натрия. Двуокись углерода является окислителем теллурида натрия, а не инертным агентом, как полагает автор [204]. Именно потому препарат, полученный, согласно [204], сплавлением эквимолекулярной смеси двуокиси теллура и соды в атмосфере углекислого газа, содержал около 13% теллурида натрия.

Совпадение расчетной и экспериментальной зависимостей на рисунке 11 позволяет использовать те же исходные данные для расчета температурной зависимости изобарно-изотермического потенциала реакции



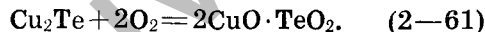
$T, ^\circ\text{C}$	300	400	500	600	700
$G_T^0, \text{ ккал/моль}$	-44,72	-41,19	-39,25	-36,76	-34,18

Полученные результаты свидетельствуют о большом потенциале восстановления в приведенном интервале температур. В опытах на препарате [200] элементарный теллур обнаруживался выше 500° , а на шламах — при 300° [110]. Вероятно, при восстановлении спека выделению теллура способствует какой-либо катализатор, например элементарное серебро.

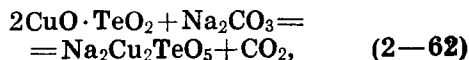
Таким образом, возможность получения восстановленного спека, содержащего теллурит натрия без теллурида и без элементарно-

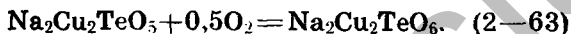
го теллура, представляется сомнительной.

Особым образом взаимодействует с содой при окислительном обжиге теллурида меди. По аналогии с селенидом меди на стадии окисления теллурида меди можно предположить различные варианты реакций:



По наблюдениям Л. А. Сошниковой и З. И. Матвеевой [133], спекание с содой теллурида меди, равно как и теллуридов серебра и золота в присутствии меди, завершается образованием сложных теллуридов натрия и меди, быстро окисляющихся до теллуратов. Из этих наблюдений следует, что окись меди проявляет склонность к связи с окисленным теллуром, поэтому реакция (2—61) представляется вполне вероятной. Подобная реакция (2—32) наиболее характерна и для окисления селенида меди. По данным [93], при щелочной обработке шлама легко образуется медно-натриевый оротеллурат $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6$. Вероятно, он возможен и при окислительном спекании теллурида меди. Наиболее просто можно получить из оксителлурита меди:





Важное свойство данного теллурита — нерастворимость в воде и легкость взаимодействия с кислотами [206]. Он быстро растворяется на холоду в 5%-ной серной кислоте. Следовательно, образование этого соединения при спекании шламов можно рассматривать как желательное для любого из селективных вариантов переработки спека на селен и теллур.

Образование теллуридов и теллуридов натрия при спекании медеэлектролитных шламов происходит в присутствии серебра, меди, свинца, висмута, никеля, цинка, железа и ряда других компонентов (см. табл. 1). Ввиду сравнительной легкоплавкости теллуридов (например, теллурид серебра плавится при 450° [207]) и их сопоставимого содержания с примесями могут создаваться благоприятные условия для прохождения реакций замещения натрия любым из этих компонентов. Определить же вероятность этих процессов по справочным данным не представляется возможным, так как сведения о стандартных термодинамических функциях теллуридов и теллуридов очень ограничены. Поэтому целесообразно получить хотя бы ориентировочную оценку основных термодинамических свойств этих соединений с привлечением различных методов расчета.

При расчетах были использованы известные энтальпии теллурида натрия и теллури-

вой кислоты [183], а также теллуридов натрия [183], свинца [208], висмута [209]. Значения изобарно-изотермических потенциалов и энтропий теллуридов и теллуридов неизвестны. Этим определен порядок расчета трех основных функций, результаты которого сведены в таблицах 11 и 12.

Теплоты образования теллуридов и теллуридов в стандартных условиях оценены по методу Л. А. Резницкого [210]. Значения нормальных электродных потенциалов для этих расчетов взяты из [202] и [211]. Точность полученных методом Л. А. Резницкого данных подтверждена работой [212], где приводится экспериментально найденная теплота образования теллурида серебра, равная $-99,20 \pm 0,12$ ккал/моль. По расчетам [213] она равна $-99,7$ ккал/моль. Стандартные изобарно-изотермические потенциалы рассчитаны методом М. Х. Карапетянца [214] через найденные значения теплот образования теллуридов и теллуридов и с использованием коэффициентов, характерных для одноступенчатых с ними карбонатов, метасиликатов и сульфатов. Энтропии найдены методом В. А. Киреева [215] с использованием характеристики одноступенчатых равноатомных соединений. По уравнению Гиббса—Гельмгольца на основании рассчитанных теплот образования и энтропий вновь определяли изобарно-изотермические потенциалы и сравнили с найденными по методу М. Х. Карапетянца.

Термодинамические свойства теллуридов

Соединение	$-\Delta H^{\circ}_{298}$, ккал/ /моль, по методу Резницкого	$-\Delta G^{\circ}_{298}$, ккал/ /моль		$\Delta G^{\circ}_{298}(\Gamma-\Gamma) -$ $-\Delta G^{\circ}_{298}(K)$, ккал/моль	Среднее $-\Delta G^{\circ}_{298}$, ккал/ /моль	S°_{298} , кал/град. ·моль		S°_{298} (Кир.) - $-S^{\circ}_{298}$ (Кел.), кал/ /град. ·моль
		по методу Карепетьянца (К)	по уравнению Гиббса Гельмгольца (Г-Г)			по методу Киреева	по методу Келли	
Li_2TeO_3	260,6	241,0	239,5	1,5	240,2	27,9	25,9	2,0
Na_2TeO_3	247,5*	228,0	226,3	1,7	227,2	38,5	34,1	4,4
K_2TeO_3	255,6	236,1	232,6	3,5	234,5	38,2	43,3	-5,1
Rb_2TeO_3	255,6	236,1	233,2	2,9	234,7	42,8	43,0	-0,2
CuTeO_3	119,1	101,0	98,7	2,3	99,9	24,4	27,0	-2,6
Cu_2TeO_3	115,1	97,1	97,2	-0,1	97,1	41,0	41,6	-0,6
Ag_2TeO_3	99,7	81,9	83,2	-1,3	82,6	44,2	46,0	-1,8
BaTeO_3	210,6	191,6	189,6	2,0	190,6	17,2	20,2	-3,0
MgTeO_3	232,4	213,1	212,9	0,2	213,0	27,9	23,4	4,5
CaTeO_3	253,3	233,8	231,4	2,4	232,6	21,6	26,3	-4,7
SrTeO_3	254,2	234,6	233,4	1,2	234,0	24,3	29,8	-5,5
BaTeO_3	254,6	235,1	231,9	3,2	233,5	25,1	33,6	-8,5
RnTeO_3	255,4	235,9	—	—	235,9	—	33,1	—
ZnTeO_3	165,1	146,6	143,6	3,0	145,1	23,0	27,3	-4,3
CdTeO_3	150,0	131,6	128,3	3,3	129,9	24,8	29,9	-5,1
HgTeO_3	97,4	79,6	74,4	5,2	77,0	26,1	33,6	-7,5
Hg_2TeO_3	99,8	81,9	76,8	5,1	79,3	44,6	47,9	-3,3
PbTeO_3	132,4*	144,2	110,2	4,0	112,2	26,5	32,9	-6,4
$\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_3$	388,5*	367,5	330,0	37,5	348,8	—	86,9	—
MnTeO_3	182,6	163,8	162,6	1,2	163,2	26,1	31,1	-5,0
FeTeO_3	161,6	133,2	132,6	0,7	132,9	27,7	31,0	-5,3
CoTeO_3	144,8	126,4	123,5	2,9	124,9	27,5	29,5	-2,0
NiTeO_3	148,6	125,3	125,1	0,2	125,2	28,2	25,9	2,3

* Экспериментальные данные.

Термодинамические свойства теллуридов

Соединение	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, ккал/ /моль, по методу Резницкого	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, ккал/ /моль		ΔG_{298}° (Г-Г) - $-G_{298}^{\circ}$ (К), ккал/моль	Среднее $-\Delta G_{298}^{\circ}$, ккал/ /моль	S_{298}° , кал/град. · моль		S_{298}° (Кир.) - $-S_{298}^{\circ}$ (Кел.), кал/ /моль. · град
		по методу Карпетянца (К)	по уравнению Гиббса-Гельмгольца (Г-Г)			по методу Кириева	по методу Келли	
Li_2TeO_4	330,3	303,0	304,4	-1,4	303,7	36,4	31,1	5,3
Na_2TeO_4	313*	286,5	284,6	1,9	185,5	39,3	39,3	0
K_2TeO_4	323,9	296,5	296,0	0,5	296,2	46,7	48,5	-1,8
Rb_2TeO_4	323,9	296,5	296,5	0	296,5	51,3	48,2	3,1
CuTeO_4	148,6	129,5	122,6	0,9	123,0	30,5	32,2	-1,7
Cu_2TeO_4	138,7	113,9	115,9	-2,0	114,9	49,5	46,8	2,7
Ag_2TeO_4	123,8	99,1	100,6	-1,5	99,8	52,5	51,2	1,3
BeTeO_4	266,1	240,4	239,6	0,7	239,9	23,3	25,4	-2,1
MgTeO_4	293,9	267,5	268,9	-1,4	268,2	34,0	28,6	5,4
CaTeO_4	320,9	294,5	294,4	1,1	293,9	27,7	31,5	-3,8
SrTeO_4	321,0	294,7	294,3	0,4	294,5	30,4	35,0	-4,6
BaTeO_4	322,5	296,0	294,3	1,7	295,1	41,2	38,8	2,4
RaTeO_4	323,7	296,8	-	-	296,8	-	38,3	-
ZnTeO_4	207,7	181,5	180,6	0,9	181,0	29,2	32,5	-3,3
CdTeO_4	188,2	162,5	160,9	1,6	161,7	30,6	35,1	-4,5
HgTeO_4	120,8	96,2	92,2	4,0	94,2	31,9	-	-
Hg_2TeO_4	123,8	99,2	96,0	3,2	97,6	52,8	53,1	-0,3
PbTeO_4	173,7	148,5	146,0	2,5	147,2	32,6	38,1	-5,5
MnTeO_4	230,1	204,5	204,7	-0,2	204,6	32,2	36,3	-4,1
FeTeO_4	190,3	164,5	165,7	-1,2	165,1	33,8	36,2	-2,4
CoTeO_4	181,6	156,5	156,8	-0,3	156,6	33,6	34,7	-1,1
NiTeO_4	180,2	154,5	155,5	-1,0	155,0	34,3	31,1	3,2

Высокая сходимость полученных значений изобарно-изотермических потенциалов свидетельствует о правильности избранных методов и порядка расчета. Лишь теллурид висмута дает большое расхождение значений ΔG^0_{298} , что может быть связано с наибольшим деформирующим действием трехвалентного катиона, единственного среди одно- и двухзарядных катионов, взятых для сравнения. К использованию рекомендованы средние между рассчитанными по двум методам значения ΔG^0_{298} .

Дополнительная оценка энтропий методом Келли [216] обнаружила расхождение с данными, найденными по В. А. Кирееву, что свидетельствует о неприменимости представлений, какие приняты в методе [216], для объяснения связи элементов в теллуридах и теллуридах. По-видимому, эти соединения относятся к ионным, в чем особенно убеждает успех использования метода Л. А. Резницкого. Метод же Келли применим к силикатоподобным системам, которые в первом приближении аналогичны твердым растворам окислов, на чем и основана аддитивность расчета энтропии по этому методу.

Потерпела неудачу и попытка расчета теплот образования теллуридов и теллуридов по правилу термохимической логарифмики А. Ф. Капустинского [217], хотя все требования этого метода были соблюдены. При этом обнаружилась регулярность отклонений в

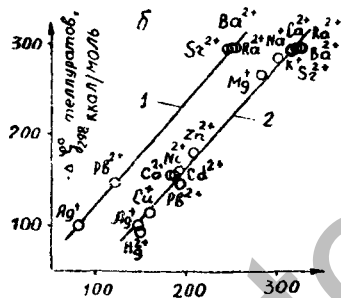
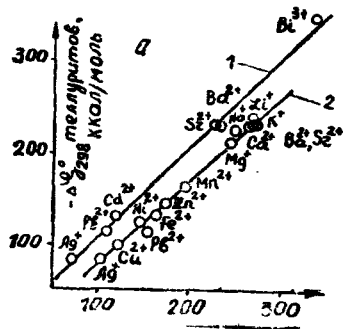


Рис. 13. Корреляция изобарно-изотермических потенциалов. а — теллуридов и селенитов (1); теллуридов и карбонатов (2); б — теллуридов и селенитов (1); теллуридов и сульфатов (2), ккал/моль.

расчетах, которую удалось объяснить и на этом основании рекомендовать уточненное правило потенциальной логарифмики [218, 219] с привлечением в качестве аргумента не заряда ядра варьируемого элемента, а его эквивалентного потенциала ионизации. В приложении к современным взглядам на периодическую систему элементов Д. И. Менделеева [220] новое правило помогло вскрыть трехстепенное сходство химических элементов в группах и оказалось применимым для уточнения рядов аналогов [221], которое раньше производилось путем качественных оценок. В частности, было установлено, что в соединениях со сложными анионами обычно вскрывается третья степень группового сходства катионов, чем обуславливается возможность сопоставления этих соединений сравнительными методами расчета. Поэтому полученные значения ΔG^{0}_{298} дополнительно проконтролировали по одному из вариантов метода М. Х. Карапетьянца [214], сравнивая изобарно-изотермические потенциалы для рядов: теллуриды — селениты, теллуриды — карбонаты, теллуриды — селенаты, теллуриды — сульфаты. При этом были использованы данные [180, 182, 183, 222—228]. На рисунке 13 показано, что точки, отвечающие рекомендованным значениям ΔG^{0}_{298} теллуридов и теллуридов, удовлетворительно размещаются на прямых, описываемых уравнениями

$$\Delta G_{298}^0 (\text{теллурид}) = 0,985 \cdot \Delta G_{298}^0 (\text{селенит}) - 8,6, \\ (2-64)$$

$$\Delta G_{298}^0 (\text{теллурид}) = 0,932 \cdot \Delta G_{298}^0 (\text{карбонат}) + 17,0, \\ (2-65)$$

$$\Delta G_{298}^0 (\text{теллурид}) = 1,16 \cdot \Delta G_{298}^0 (\text{селенат}) - 7,5, \\ (2-66)$$

$$\Delta G_{298}^0 (\text{теллурид}) = 1,13 \cdot \Delta G_{298}^0 (\text{сульфат}) + 61,5, \\ (2-67)$$

что подтверждает правильность этих значений.

Чтобы иметь представление о вероятности замещения различных катионов в теллуридах и теллуриатах, достаточно сопоставить их эквивалентные изобарные потенциалы. Для наиболее характерных компонентов спека эти данные приведены в таблице 13. Как видно, содержащиеся в шламе компоненты не в состоянии вытеснить натрий из теллуридов и теллуриатов, причем потенциал образования теллуриата натрия по сравнению с теллуридом более высок. Это является существеннейшим аргументом в пользу полного и селективного извлечения теллура по методу окислительно-го спекания медеэлектролитных шламов.

Предварительные технологические опыты провели [49] на установке периодического действия с реактором из нержавеющей

Эквивалентные изобарные потенциалы образования теллуридов и теллуридов металлов, содержащих селен в спеке

Теллуриды	$-\Delta G_{298}^0$, ккал/г-эке	Теллуриды	$-\Delta G_{298}^0$, ккал/г-эке
Na ⁺	142,5	Na ⁺	113,6
Zn ²⁺	90,5	Zn ²⁺	72,5
Fe ²⁺	82,5	Fe ²⁺	66,5
Co ³⁺	78,3	Ni ²⁺	62,6
Ni ²⁺	77,5	Co ²⁺	62,5
Pb ²⁺	73,6	Bi ³⁺	58,1
Cu ²⁺	61,5	Pb ²⁺	56,0
Cu ⁺	57,0	Cu ²⁺	49,0
Ag ⁺	49,9	Cu ⁺	48,5
		Ag ⁺	47,3

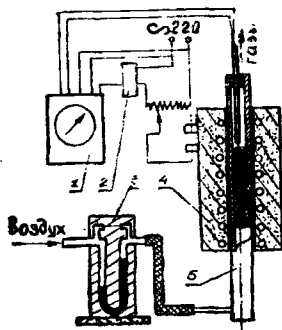


Рис. 14. Лабораторная установка периодического действия. 1 — потенциометр; 2 — пускатель; 3 — реометр; 4 — электропечь; 5 — реактор.

щей стали диаметром 15 мм (рис. 14). Шихты из шлама и соды в соотношении 1 : 0,3 окисковывали на грануляторе с диаметром чаши 170 мм. Полуценные гранулы размером 1,8—5,0 мм и влажностью 20—25% высушивали примерно до 1% влаги. Спек анализировали на водорастворимый селен и теллур и кислоторастворимый (в 10%-ной H₂SO₄) теллур. Опыты вели на балхашском (3,83% селена, 0,65% теллура) и пышминском (5,87% селена, 1,46% теллура) шламах (рис. 15).

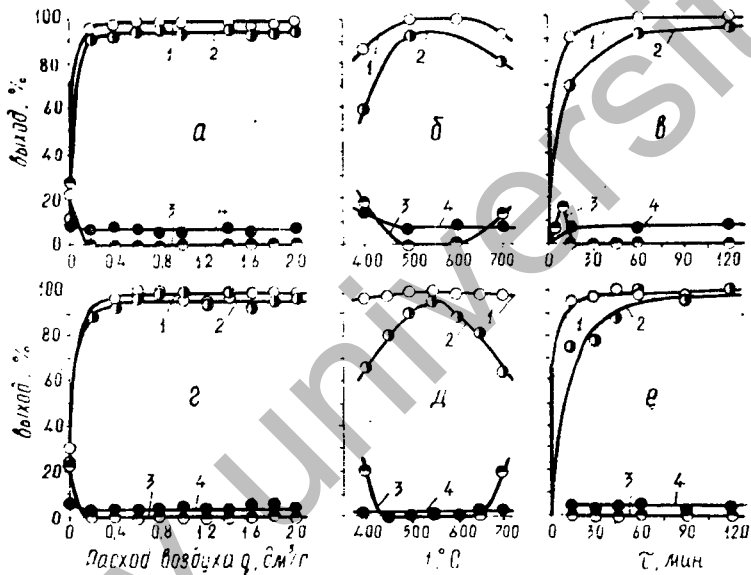


Рис. 15. Показатели спекания балашского (а — при $t=550^\circ$, $\tau=1$ час; б — при $q=0,4$ $\text{дм}^3/\text{г}$ шихты, $\tau=1$ час; в — при $t=500^\circ$, $q=2$ $\text{дм}^3/\text{час}$) и пышминского (г — при $t=550^\circ$, $\tau=1$ час; д — при $q=0,8$ $\text{дм}^3/\text{г}$ шихты, $\tau=1$ час; е — при $t=550^\circ$, $q=0,8$ $\text{дм}^3/\text{час}$) шламов с содой. 1 — выход $\text{Se}^{4+} + \text{Se}^{6+}$, 2 — Te^{6+} , 3 — Te^{4+} от общего содержания селена и теллура в спеке, 4 — «угар» селена от содержания его в шламе.

Таким образом определены оптимальные параметры процесса: температура 550° (для балашского шлама, по более грубой оценке, 500°), продолжительность спекания 1 час, расход воздуха $0,4$ $\text{дм}^3/\text{г}$ шихты. При этом извлечение селена из спека в водный, а тел-

дура в серноокислый раствор составило соответственно для пышминского шлама 98—100 и 95—100%, для балхашского — 97—99 и 92—95% при полном отсутствии водорастворимого теллура.

При подовом спекании шламов с содой часть селена переходит в газовую фазу (на заводе это называют «угаром» селена), и существует мнение [229] о принципиальной невозможности полного извлечения селена в головной операции по способу спекания. Ввиду этого поведению угарного селена необходимо уделить особое внимание.

В опытах с балхашским шламом при изменении расхода воздуха обнаружили, что наибольший угар селена соответствует наименьшему доступу воздуха (рис. 15, а). В температурной серии экспериментов (рис. 15, б) на 400° приходится самый высокий вообще для всех серий угар селена (16%), а при исследовании влияния продолжительности процесса отмечено достижение постоянной для этой серии величины угара с начала обжига (рис. 15, в). При сопоставлении полученных результатов с данными работы установки ЛГИ (трудная окисляемость, быстрое улетучивание при повышенных температурах и слабое взаимодействие элементарного селена с содовым поглотителем при 400—450°) приходим к выводу, что процесс угара селена при окислительном спекании происходит в элементарной форме. Об этом же свидетельствует совпадение доли элементар-

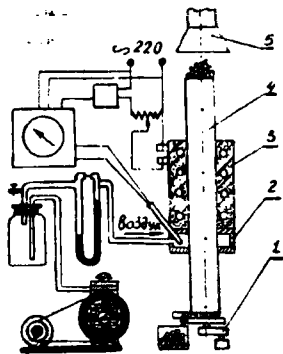


Рис. 16. Лабораторная шахтная установка непрерывного действия. 1 — питатель; 2 — фурменный пояс; 3 — электрорпечь; 4 — шахта; 5 — зонт.

ного селена в балхашском шламе (16,3%, табл. 2) с максимальной величиной угара. Опыты с пышминским шламом (рис. 15, *з, д, е*) подтвердили все отмеченные особенности улетучивания селена, хотя и в менее явной форме, что соответствует меньшей доле элементарного селена в этом шламе.

На установке периодического действия получены также другие немаловажные результаты. Так, установлено, что гранулы начинают оплавляться при 600° , и это сопровождается понижением полноты обжига селена и в особенности теллура за счет затрудненного доступа кислорода внутрь окатышей. Уменьшение расхода соды от 40 до 20% к весу шлама не влияет на показатели процесса. По-видимому, качество шихтования при гранулировании улучшается. Не изменились показатели и при обжиге фракции гранул 5—8 мм. Вероятно, доступ кислорода воздуха в шихту и отвод из нее двуокиси углерода облегчаются за счет образования пор при испарении влаги.

Дальнейшие опыты проводили на установке непрерывного действия (рис. 16) с шахтой из нержавеющей стали диаметром 32 мм и высотой 300 мм. Обжиг балхашского шлама с содой вели на фракции высушенных гранул размером 1,8—5,0 мм при 500° , расходе воздуха $0,8 \text{ дм}^3/\text{г}$ шихты (вдвое больше против найденного в периодическом режиме) и расчетном времени пребывания в зоне реакции 1 час. Установка проработала

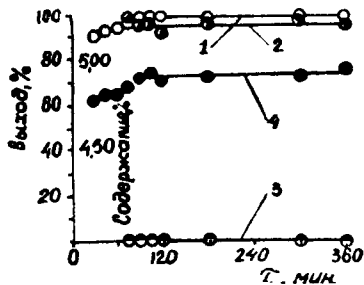


Рис. 17. Показатели непрерывного спекания пышминского шлама с содой. 1 — выход $\text{Se}^{4+} + \text{Se}^{6+}$; 2 — Te^{6+} ; 3 — Te^{4+} от содержания селена (4) и теллура в спеке.

4,5 час, пропустив имеющийся запас гранул. Извлечение селена из спека в водный раствор составило 99,2% при полном отсутствии в растворах теллура; извлечение теллура в сернокислый раствор — 90,8%. Затем установку перевезли на Пышминский медеэлектролитный завод, где продолжили исследования на местном шламе. С учетом результатов опытов в периодическом режиме и удачных испытаний непрерывного обжига балхашского шлама температуру процесса повысили до 550° и расход воздуха уменьшили до $0,4 \text{ дм}^3/\text{г}$ шихты. По данным химического анализа, через 75 мин после пуска установки начался выход кондиционного продукта (рис. 17). Переработка приготовленных гранул (около 1500 г) заняла 14 час, при этом материал 5 раз полностью сменился в шахте и 14 раз в зоне окислительного спекания. Выход водорастворимого селена составил 98—99%, кислоторастворимого теллура — 91—99%. В водном растворе теллур не отмечался. Пылевывнос не наблюдался.

Обращает внимание, что общее содержание селена в спеке заметно выше, чем в спеке подобного же качества, полученного в опытах на установке периодического действия. Там содержание селена составляло 4,75—4,80%, здесь — 4,88—4,94%. Гранулы готовили из одной партии шихты, потеря веса при спекании, судя по качеству спека, должна быть одинаковой. Вероятно, увеличение содержания селена объясняется улавливани-

ем и последующим усвоением элементарного селена гранулами, расположенными в верхних холодных зонах шахты. В этих зонах температура изменяется от комнатной до режимной и пришихтованная сода еще не вступает в основные реакции. Следовательно, тут возможны конденсация селена, окисление воздухом и взаимодействие двуокиси с содой.

Среднее содержание селена в спеках от опытов в периодическом режиме составило 4,78%, в непрерывном режиме — 4,91%. Относительная разница этих значений равна 2,65%, что соответствует средней доле угарного селена во всех сериях периодического режима спекания пышминского шлама — 2,59%. Следовательно, при ведении процесса в шахтной печи непрерывного действия можно перевести практически весь селен в первичный продукт обработки спека, не теряя его с пылью, газами и в неокисленном виде в спеке. Поэтому выводы автора [229] о принципиальных недостатках головной операции схемы спекания являются неверными.

Для опытов в укрупненно-лабораторном масштабе [114] приготовили 130 кг смеси балхашского обезмеженного шлама, содержащего 2,28% селена и 0,26% теллура, и технической соды, взятых в соответствии 1 : 0,3. Смесь окатывали на грануляторе с диаметром чаши 300 мм. При угле наклона оси чаши 25°, скорости ее вращения 20 об/мин, расходе воды, разбрызгиваемой через пульверизатор, 20—25% производи-

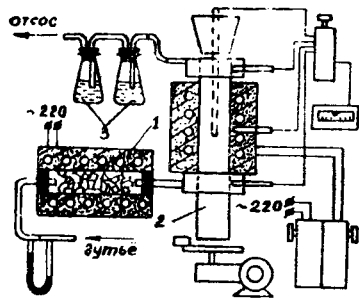


Рис. 18. У крупненно-лабораторная шахтная установка. 1 — подогреватель воздуха; 2 — шахтная печь; 3 — ловушки пыли и двуокиси селена.

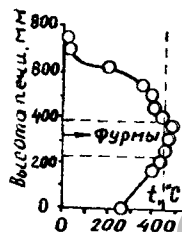


Рис. 19. Распределение температур в шахте при работе на воздухе, подогретом до 550°.

тельность по классу +5—10 мм составила 1,9 кг/час с выходом годной фракции 96%. У крупненно-лабораторная установка изображена на рисунке 18. Шахта представляла трубу из нержавеющей стали диаметром 80 мм, высотой 1000 мм. Температуру регулировали вручную с помощью трансформаторов по показаниям термопары, расположенной в фурменном поясе. Отходящие газы барботировали через содовые растворы. По данным [230], барботажный способ улавливания двуокиси селена из газов гарантирует 94—98%-ное извлечение элемента, что превышает аналогичные показатели при адсорбции твердым поглотителем [231]. Печь разогревали на подсушенных гранулах, затем по мере ввода ее в режим переходили на загрузку сырых гранул.

Испытания вели при температуре подаваемого в печь воздуха 550° с расходом его 0,582 м³/кг спека и производительности печи по спеку 1,545 кг/час. Анализ проб представлен в таблице 14.

Полученные данные свидетельствуют о стабильно высоком извлечении селена. Вместе с тем часть теллура переходит в водный раствор. С помощью подвижной термопары определено изменение температур по высоте шахты (рис. 19). Показано, что зона повышенных температур с максимумом при 480° занимает сравнительно малый объем шахты. По данным лабораторных испытаний, водорастворимый теллур не обнаруживается вы-

Таблица 14

Полнота окислительного спекания балхашского плама с содой на укрупненно-лабораторной установке

Извлечение селена в водный раствор, % от содержания в спеке	Извлечение теллура в растворы, % от содержания в спеке	
	в водный	в серно-кислый
98,94	14,5	75,6
99,05	19,0	70,6
98,96	17,4	71,7
99,14	15,9	74,4
98,82	17,2	71,6
98,82	13,2	77,5
Среднее	Среднее	Среднее
98,96 ± 0,16	16,2 ± 2,9	73,5 ± 3,5

ше 450°. Ограничив этим значением зону обжига, получим высоту зоны ($h_{3,0}$) 160 мм. Зная насыпной вес спека ($\gamma_{сп} = 1295 \text{ кг/см}^3$) и производительность установки (Π), из формулы сплошности материального потока (d — диаметр шахты)

$$\Pi = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot h_{3,0} \cdot \gamma_{сп}}{4 \cdot \tau_0}$$

определили продолжительность обжига (τ_0), равной 40,5 мин. При такой продолжительности и недостаточной температуре образование водорастворимого теллура вполне закономерно. Однако изменить режим (повысить температуру, уменьшить производительность) не было возможности из-за несовершенства узла разгрузки и электрокалорифера. Анализ растворов в ловушках показал отсутствие в них селена и осадка пыли.

Таким образом, основная цель укрупненно-лабораторных испытаний — проверка возможности обжига сырых гранул крупной фракции в шахтной печи непрерывного действия без угара селена и пылевывоса — была достигнута и полученных данных было достаточно для проектирования полупромышленной установки.

Дополнительно к этому исследовали статическую прочность сырых и спеченных гранул (рис. 20). Прочность гранул с содержанием влаги 18% варьируется для класса 5—10 мм от 7 до 30 кг/гранулу, прочность спеченных гранул уменьшается до 0,5—20 кг/

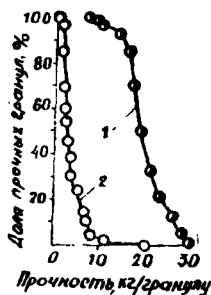


Рис. 20. Интегральная статическая прочность сырых (1) и спеченных (2) гранул.

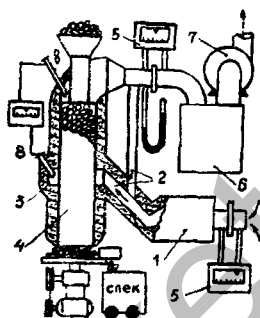


Рис. 21. Полупромышленная шахтная установка. 1 — топка; 2 — задвижки; 3 — фурменный пояс; 4 — шахта; 5 — расходомеры газа; 6 — барботер; 7 — вытяжной вентилятор; 8 — термопары.

/гранулу, причем наибольшая часть их выдерживает нагрузку 1,3 кг/гранулу. Для расчета допустимой высоты слоя гранул (H), при которой бы нижние гранулы выдерживали статический вес верхних, воспользуемся формулой

$$P = H d_{\text{ср}}^2 \gamma_{\text{ср}}, \quad (2-68)$$

где P — статическая нагрузка на нижнюю гранулу, кг, $d_{\text{ср}}$ — средний диаметр гранулы (квадрат диаметра равен площади описанного квадрата, приходящейся на одну гранулу в горизонтальном сечении при рядовой упаковке частиц), м, $\gamma_{\text{ср}}$ — средний насыпной вес слоя над нижней гранулой, кг/м³. В изучаемых условиях $d_{\text{ср}} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ м, $\gamma_{\text{ср}} = 1440$ кг/м³, минимальная статическая прочность $P = 0,5$ кг/гранулу. По этим данным допустимая высота слоя равна 6,16 м.

Установка полупромышленного масштаба изображена на рисунке 21 [116]. Шахта представляла трубу из нержавеющей стали диаметром 250 мм, высотой 2000 мм. Печь работала под разрежением 180—220 мм вод. ст., дутьевых средств для работы топки на сжигание дров не потребовалось. Опыты проводили с балхашским и алавердским шламами, содержавшими соответственно 5,8 и 8% Se, 0,5 и 0,9% Те. Шлам смешивали с содой в соотношении 1 : 0,3 для балхашского и 1 : 0,4 для алавердского шламов и окатывали на грануляторе с диаметром чаши

Таблица 15

Характеристика гранулирования и окатышей

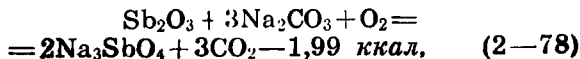
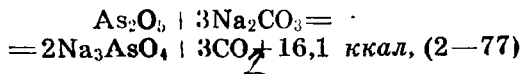
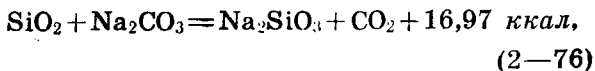
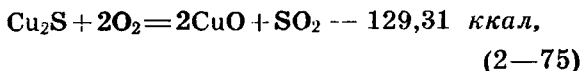
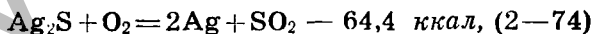
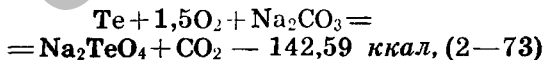
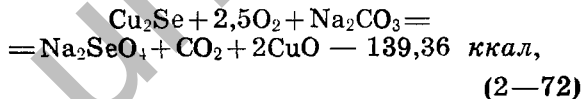
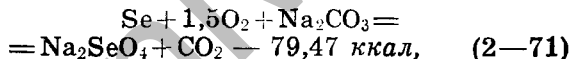
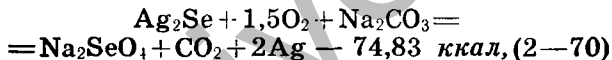
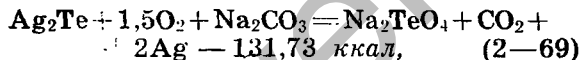
Показатели	Шихта с шламом	
	балаш- ским	алаверд- ским
Угол наклона чаши, град	30	50—55
Скорость вращения чаши, об/мин	20	14
Производительность, т/сут- ки сырых гранул	3,5	3,0
Крупность гранул (при вы- ходе 100%), мм	5—15	5—15
Влажность гранул, %	15—16	22—14
Средняя прочность гранул, кг/гранулу	15	11
Насыпная масса гранул, т/м ³	2,10	1,47

1 м. Данные по гранулированию и свойствам окатышей приведены в таблице 15.

Начальную температуру поступающего в фурмы воздуха, согласно данным укрупненно-лабораторных испытаний, задали равной 550°. При этом температура в шахте поднялась до 700°, что сопровождалось сплавлением гранул. Такое явление связано с выделением тепла от экзотермических реакций, которое стало заметным на крупной модели печи, работающей с меньшими тепловыми потерями. По данным теплового баланса печи, тепло химических реакций, найденное как разность статей прихода и расхода тепла, определенных путем измерения теплофи-

зических параметров установки, составило около 170 000 ккал/т шлама.

Ориентировочный расчет тепловых эффектов основных реакций окислительного спекания шлама с содой дает следующие результаты:



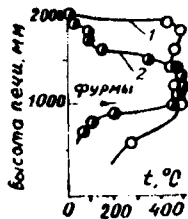


Рис. 22. Распределение температур в шахте при подогреве воздуха до 450°. 1 — балхашский шлак; 2 — алавердский.

которые в пересчете на 1 т шлама с учетом полноты обжига исходных компонентов составили величину 114400 ккал, сопоставимую с полученной из данных теплового баланса. Тепловой баланс полупромышленной шахтной установки при обжиге балхашского шлама с содой (в расчете на 1 т шлама) приведен ниже.

Статьи баланса	ккал	%
<i>Приход</i>		
Тепло шихты	6870	2,63
Тепло подогретого воздуха	56000	21,45
Тепло подсосываемого воздуха	9800	3,56
Тепло химических реакций (по разности)	188970	69,81
Итого	261140	100,00
<i>Расход</i>		
Тепло спека	1910	0,73
Тепло, уносимое влагой	155280	59,45
Тепло отходящих газов	82000	31,59
Потери через изоляцию печи	22000	8,43
Итого	261140	100,00

Во избежание сплавления гранул температура подогрева воздуха была снижена до 450°. Соответствующее этому распределение температур в шахте показано на рисунке 22, 1. В таком режиме печь работала без задержки в опускании гранул. Производительность ее при работе на балхашском шламе составила 1500 кг/сутки по шламу, а расход

нагретого воздуха 23—25 м³/час. Объем отходящих газов в результате подсосов через загрузочный бункер и узел разгрузки увеличивался до 190—220 м³/час. Подсасываемый холодный воздух улучшал работу печи, охлаждая гранулы спека на выходе из печи, а также препятствовал распариванию гранул в загрузочной течке и разубоживал по влажности отходящие газы. Пылевых выносов в этих опытах составил всего 0,06—0,07 % от веса переработанных шламов. В то же время содержание пыли и мелочи (—5 мм) в спеке составило 14—15 %. Средняя прочность гранул спека 5 кг/гранулу, что в десятки раз превышает максимальную весовую нагрузку гранул в шахте. Поэтому источником пылеобразования следует считать растрескивание некоторой части гранул при испарении влаги в зоне подогрева, где температурный градиент наибольший. Образующаяся пыль частично налипает на влажные гранулы, как это происходит в фильтрующих пылеуловителях, частично осыпается вниз и в меньшей мере уносится газовым потоком, скорость которого не превышает 1 м/сек.

Химический анализ спека показал, что селен окисляется на 98—100 %, теллур — на 90—95 % при полном отсутствии или минимальной доле водорастворимой его формы. После однократного выщелачивания спека водой при Ж : Т = 4 : 1 в течение часа с подогревом раствор содержал 0,024 г/л мышьяка. Из 1,27 % его, находящегося в

спеке, в водный раствор перешло 0,75 отн.%, в сернокислый — 78,20 отн.% и в кеке осталось 21,05 отн.% [232]. Такое небольшое количество перешедшего в водный раствор мышьяка объясняется равномерным спеканием гранул в шахтной печи при умеренных температурах, когда соединения мышьяка с содой практически не взаимодействуют.

В оптимальном режиме загрузили партию гранул крупностью до 25 мм, которую по выходе из печи проанализировали по фракциям. Время пребывания гранул в зоне обжига, по данным рисунка 22, 1 и формуле (2—68), составляет 1,16 час. За это время процесс практически заканчивается для гранул размером до 18 мм. Переработка гранул больших размеров требует снижения производительности.

Размер гранул, мм	—5	5—7	7—10	10—12	12—15	15	18	18—20	20—23	≥23
Выход водорастворимого селена, %	100	99,81	99,90	99,95	98,65	96,00	94,30	94,50	90,0	

При обжиге алавердского шлама распределение температур в шахте (рис. 22, 2) характеризуется более узкой зоной реакции. Это объясняется повышенным содержанием соды в шихте, что приводит к увеличению влажности гранул и соответствующему развитию зон сушки и подогрева. Для расширения зоны обжига температуру подогрева воздуха

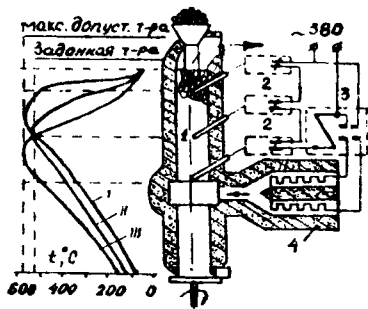


Рис. 23. Схема работы системы автоматического регулирования температуры на полупромышленной шахтной установке. 1 — термопары; 2 — регулирующие потенциометры; 3 — пускатель; 4 — электрокалорифер. I — верхнее, II — нормальное, III — нижнее положение максимума температур.

повысили до 500° . Это позволило при производительности установки 675 кг/сутки полностью окислить селен и исключить образование водорастворимого теллура. Меньшая производительность печи в сравнении с опытами на балхашском шламе объясняется меньшей насыпной массой гранул, получаемых из алавердского шлама, и меньшей зоной спекания.

Испытания показали, что для надежного управления процессом окислительного спекания требуется контроль за положением и величиной максимальной температуры в печи. Была предложена [233] система автоматического регулирования теплового режима печи (рис. 23), которая позволила решить поставленную задачу. Спаи термопар располагали по оси шахты на расстоянии 300 мм друг от друга. Из приведенной схемы видно, что каждая термопара через потенциометр могла отключать электрокалорифер при достижении заданной температуры. Этим обеспечивалось поддержание теплового режима в допустимых пределах ($400\text{—}575^{\circ}$) независимо от смещения максимума температур [117]. Так, при максимально допустимой температуре 575° достаточно установить все регуляторы на 525° , и процесс протекает без нарушения непрерывности работы установки. В этих испытаниях выяснили, что максимум температур сосредоточен преимущественно в верхней части печи на границе зон сушки и обжига.

**Материальный баланс переработки балхашского
шлама на шахтной установке**

Материал	Распределение по продуктам	
	селен	серебро
Исходный шлам	100,00	100,00
Спек	98,20	99,50
Раствор барботера	0,02	—
Осадок барботера	0,03	0,53
Всего получено	98,25	100,03
Невязка	-1,75	+0,03

Всего на установке переработано 42 т гранулированной шихты, содержащей 3,0% селена и 0,3% теллура. Циклы непрерывной работы шахтной печи составляли 10—12 суток. По узлу спекания (шихтовка, гранулирование, спекание) снят материальный баланс. В таблице 16 приведены данные по поведению летучего и нелетучего компонентов. Как видно, на подготовительных операциях шлам практически не теряется, а пылевынос пренебрежимо мал. Полученный спек перерабатывали в шламовом цехе ПМЭЗ. Содержание водорастворимого селена в нем составило 97—99%, водорастворимого теллура — следы.

При водном выщелачивании в раствор перешло 96% селена и ~2% теллура. Показатели переработки кеков на металл Доре не

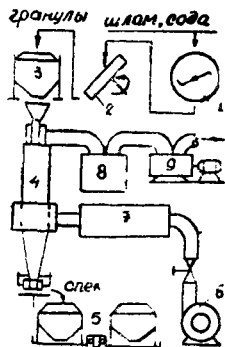


Рис. 24. Схема опытно-промышленной шахтной установки. 1 — шихтосмеситель; 2 — гранулятор; 3 — кубель; 4 — шахтная печь; 5 — поворотная платформа; 6 — вентилятор; 7 — электрокалорифер; 8 — барботер; 9 — РМК.

отличались от обычных для подобных материалов. Прямое извлечение теллура из содовых шлаков при водном выщелачивании составило 97%.

Схема опытно-промышленной установки изображена на рисунке 24. Шлак и соду в отношении 100:(30—45), зависящем от содержания селена в шламе, окатывали в грануляторе с диаметром чаши 1500 мм. В оптимальном режиме (18 об/мин, угол наклона оси чаши 42°) производительность гранулятора составляла 5—6 т/сутки при средней влажности гранул 12% и выходе годного класса (10—15 мм) 96—98%. Шахтная печь диаметром 400 мм, высотой 3700 мм с незасоряющимся фурменным поясом (рис. 25, [234]) работала на воздухе, подогреваемом в электрокалорифере с нихромовыми спиралями.

Печь осваивали на балхашском, алмалыкском, алавердском шлаках и их смесях. Установлено [118], что процесс окислительного спекания в данной модели контролируется реакциями окисления, скорости которых зависят от скорости газового потока и содержания в шлаках селена. Поэтому печь оснастили системой автоматического регулирования теплового режима по каналу максимум температур — расход воздуха. Производительность печи задали равной 2,5 т/сутки по товарному спеку, что отвечает соотношению площадей горизонтального сечения шахт полупромышленного и опытно-промышлен-

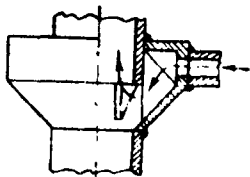


Рис. 25. Незасоряющийся фурменный пояс шахтной обжиговой печи.

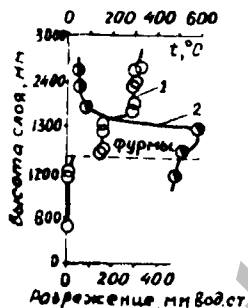


Рис. 26. Распределение статического напора (1) и температуры (2) по высоте слоя в печи при обжиге сырых гравул.

ного масштабов и производительности полупромышленной печи по спеку 1,0 т/сутки. Расчет оказался правильным лишь для переработки балхашского шлама, наиболее бедного по селену. При обжиге алавердского и алмалыкского шламов качество спека ухудшилось.

На показатели работы опытно-промышленной модели отрицательно повлияло и повышенное по сравнению с полупромышленными испытаниями содержание в загружаемых гранулах влаги [120]. Резкому возрастанию температуры огарка вблизи зоны сушки соответствует скачкообразное изменение статического напора (рис. 26). Спек содержал до 30—40% мелочи (фракции —5 мм). По-видимому, в момент возгорания периферийных участков гранулы из ее центральной части еще продолжается удаление паров воды, и это приводит к декриптации гранул. Из-за образования мелочи свободное сечение слоя уменьшается, и фактическая скорость газов увеличивается, обуславливая рост температуры в слое выше допустимой.

Дальнейшие испытания вели с предварительной подсушкой материала в той же печи. Однако оказалось, что при вторичном введении материалов в печь пылевынос возрастает до 7—8% против обычного, не превышающего 1,0%. Это объясняется отсутствием в печи зоны сушки, которая, как указывалось выше, выполняет одновременно роль фильтра для проходящего через нее запыленного газа.

Комплексное решение всех затруднений было найдено при ведении процесса в одну стадию с циркуляционной нагрузкой по кондиционному отсеянному от мелочи спеку [51]. В этом случае среднее содержание селена и влаги могло быть уменьшено до любой желаемой степени, причем в печи сохранялась зона сушки, а отсеянная пыль являлась кондиционной для выщелачивания. Результаты испытаний по обжигу различных материалов приведены в таблице 17. Производительность печи близка к проектной. При переработке алавердских шламов она наименьшая, так как в этих шламах много неотмытых органических добавок, вводимых при электролизе меди, которые снижают температуру возгорания гранул и заставляют вести процесс менее интенсивно.

Для заводских условий оптимальная производительность единицы обжигового оборудования определилась равной 4 т/сутки по товарному спеку. Работа печи с диаметром шахты 400 мм в оптимальном режиме показала ее технологическую пригодность, что позволило проектировать крупную модель.

Минимальная удельная производительность шахтной печи диаметром 400 мм, по данным таблицы 17, составляет $13,6 \text{ т/м}^2 \cdot \text{сутки}$. Для обеспечения производительности 4 т/сутки потребуется шахтная печь диаметром 620 мм. Высота надфурменной части печи, определяемая суммарным объемом зон сушки и обжига в расчете на пребывание

Таблица 17

Оптимальные режимы окислительного спекания смесей сырых и спеченных гранул на печи диаметром 400 мм

Состав шихты	Весовое соотношение сырых и спеченных гранул в смеси	Влажность смеси, %	Содержание неокисленного селена в смеси, %	Количество дутья, м ³ /г товарного спека	Температура дутья, °С	Разрежение в отводном газоходе, мм рт. ст.	Производительность по товарному спеку, т/сутки	Выход водорастворимого селена в спеке, %
Балхашский шлак с 30% соды	1:1	6,0	1,8	3270	500	—15	2,2	98,0
То же	2:1	8,0	2,4	2040	450	—12	2,7	98,0
Смесь балхашского и алма- лыкского шламов (1:1) с 40% соды	1:1	6,0	2,4	3000	500	15	2,0	98,0
Смесь балхашского и алма- лыкского шламов (1:2) с 45% соды	1:1	6,0	2,8	2270	460	—12	2,2	98,0
Смесь балхашского и ала- вердского шламов (1:1) с 40% соды	1:1	6,5	2,5	1700	430	—10	1,7	97,0

материалов в этих зонах по часу, равна 1900 мм. Высота подфурменной части, где спек охлаждается, составляет 1500 мм.

Модель диаметром 620 мм вместе с электрокалорифером на установленную мощность 240 квт и барботером была сооружена в шламовом цехе Пышминского медеэлектротитного завода рядом с моделью диамет-

ром 400 мм. Узлы шихтования и гранулирования для обеих печей были общими. В отличие от узла загрузки, изображенного на рисунке 23, смесь гранул подавалась в печь диаметром 620 мм непосредственно из кубелей через рукавные течи. В первом же пуске печи на балхашском шламе удалось получить кондиционный продукт на проектной производительности. В дальнейшем опыты вели на смесях различных сортов привозных шламов (табл. 18) [119, 121].

При переработке смеси № 2 максимум температур на диаграммах потенциометров записывался в виде острого пика, что объясняется повышенным содержанием влаги и селена в данной смеси. Производительность печи по кондиционному спеку в этом случае наименьшая. В смеси № 7 содержание селена и влаги наибольшее, и это приводит к получению некондиционного продукта. В целом освоение печи на привозных шламах показало, что вариации их соотношений будут технологически приемлемы, если содержание неокисленного селена в шихте не превысит 2,0—2,5%. Меньшее содержание селена требует увеличения циркуляционной нагрузки по спеку и расхода электроэнергии.

На последнем этапе испытаний перерабатывалась смесь балхашского и пышминского шламов (1 : 1) с 40% соды. Влажность шихты не превышала 4,0%. При большем содержании влаги смесь гранулируется с высоким

Показатели окислительного спекания в шахтной печи диаметром 620 мм

Состав шихты	Состав смеси			Количество дутья, м ³ /т товарного спека	Температура дутья, °С	Разрежение в отводном газопроводе, мм.вод.ст.	Расход электроэнергии, кет.час/т товарного спека	Выход водорастворимого селена, %	Производительность печи по товарному спеку, т/сутки
	Отношение сырых к спеченным гранулам	Содержание влаги, %	Содержание неокисленного селена, %						
Смесь балхашского шлама с 30% соды	2:1	7,0	1,9	1500	400	10	300	98,5	4,0
Смесь балхашского и алмалыкского шламов (1:1) с 40% соды	1:1	6,5	3,0	860	380	50	140	98,0	2,8
То же	1:1,5	5,0	2,4	1890	420	50	250	98,0	3,5
То же	1:2	4,0	2,0	2400	430	160	320	99,0	4,0
Смесь балхашского и алмалыкского шламов (2:1) с 40% соды	1:1	6,0	2,5	1600	400	50	220	98,0	3,6
Смесь балхашского и алавердского шламов (1:1) с 40% соды	1:1,5	5,6 - 6,0	2,4 - 2,6	1940	400	50	220	98,0	3,6
То же	1:1	7,0 - 7,5	3,0 - 3,2	1600	375	40	190	93,0	3,0

выходом мелочи. Производительность гранулятора 4,5 т/сутки по сухой шихте.

Работа печи на смеси сырых и спеченных гранул (1 : 1), содержащей 2,0—2,2% неокисленного селена и в среднем 6,0% влаги, была вполне удовлетворительной. На проектной производительности печи получили кондиционный спек. В период изысканий опти-

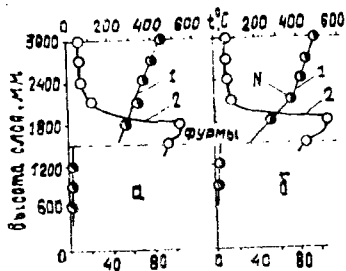


Рис. 27. Распределение статического напора (1) и температуры (2) по высоте слоя в шахте при переработке смеси сырых и спеченных гранул при влажности смеси: а — 6,5%; б — 7,8%.

мального режима обжига сняли распределение температуры и напора по высоте шахты при различной влажности загружаемой смеси (рис. 27). Излом зависимости статического напора обнаруживается при влажности смеси более 6,5%. Точка излома *N* находится на границе зон сушки и возгорания; это указывает на то, что источником потерь напора является декриптация гранул. Увеличение влажности смеси более 6,0—6,5% приводит к резкому повышению выхода мелочи при переработке любых сортов шлама, поэтому данное значение влажности следует считать оптимальным.

Был снят материальный баланс работы шахтной печи на смеси балхашского и пышминского шламов (табл. 19). Общее количество переработанной шихты 23 098,9 кг. Для пуска печи использовали 2 229,0 кг кондиционного спека, полученного в предыдущих испытаниях. При соотношении сырых гранул к спеченным 1:1 содержание неокисленного селена в смеси составило 2,01% и влаги 6,46%. Циркуляционной нагрузкой служил выходящий из печи спек. Отсеянная пыль объединялась с товарным спеком и направлялась на выщелачивание.

Параметры балансового обжига: расход нагретого до 380° воздуха 275 м³/час, разрежение в отводном газоходе 100 мм вод. ст., расход электроэнергии с учетом разогрева печи и электрокалорифера 232,5 квт·ч/т товарного спека, температура отходящих га-

Материальный баланс операции спекания шламов с содой в шахтной печи диаметром 620 мм

Статьи баланса	Весовой выход, %					Содержание водорастворимого селена, % к общему содержанию селена в продукте	Содержание водорастворимого теллура, % к общему содержанию теллура в продукте
	по общей массе	по золоту	по серебру	по селену	по теллуру		
Загружено							
Сырых гранул	91,01	90,65	90,97	90,27	90,86	2,23	2,36
Оборотного спека	8,99	9,35	9,03	9,73	9,14	98,00	Не опр.
Итого	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	—	—
Получено							
Товарного спека	91,99	96,13	95,68	99,89	101,15	98,27	4,40
Кека из барботера	0,67	0,86	0,94	0,77	0,90	11,61	2,32
Раствора из барботера	Не определено			0,18	0,01	100,00	100,00
Просыпей на рабочих площадках	0,70	0,70	0,71	0,73	0,77	64,40	2,83
Очисток газоходов	0,40	0,38	0,42	0,38	0,36	20,90	5,13
Пыли, отсасываемой в узле разгрузки	0,38	0,40	0,40	0,42	0,42	98,27	4,40
Всего	94,14	98,47	98,15	102,37	103,61	—	—
Невязка баланса	5,86	-1,53	-1,85	+2,37	+3,61	—	—

зов в установившемся режиме обжига 40°, а в условиях пуска печи 120—130°. Отходящие газы в количестве 3206 м³/т товарного спека (в том числе подсосов 48,4% от дутья) поступали в барботер. Производительность печи после пускового периода составила 4,44 т/сутки по товарному спеку.

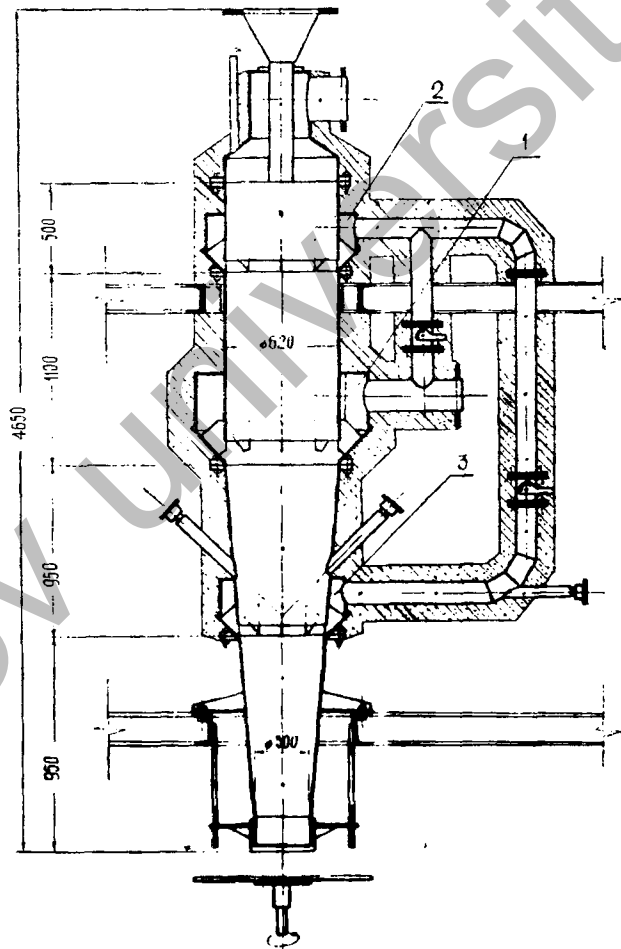
Общий выход твердых продуктов составляет 94,14% от загрузки. Это согласуется с данными лабораторных испытаний, где найдено, что потеря веса при спекании составляет 5—6%. Невязка баланса по нелетучим компонентам имеет разные знаки, что указывает на отсутствие методических ошибок при снятии баланса, а сами величины невязок близки к относительной погрешности химических анализов. Особенно важно то, что баланс по селену имеет положительную невязку. Это указывает на практическое отсутствие угара селена при спекании в шахтной печи в отличие от других способов спекания шламов с содой. Пылевынос в барботер меньше 1%, а степень пылеулавливания по средним величинам запыленности газов до и после барботера составила 97%. Прочие статьи потерь существенно сокращены после механизации смешения гранул и отсева мелочи.

Доля водорастворимого теллура в спеке и сырых гранулах примерно одинакова (4,4 и 2,36%). Если учесть, что абсолютное содержание теллура в шихте не превышает 1,27%, то названные относительные содержания получаются при определениях во втором знаке после запятой и находятся в пределах точности химического анализа (такого же порядка и величина невязки при балансе по теллуру, 3,61%). Поэтому правильнее относить определения такого порядка к «следам».

В целом освоение печи диаметром 620 мм показало, что несмотря на большие преимущества по сравнению с любыми другими типами аппаратов для переработки медеэлектродных шламов, она нуждается в усовершенствовании для устранения некоторых затруднений при совмещении в ней сушки и окислительного спекания гранул. Как показано выше, при содержании влаги более 6,0—6,5% сушка становится лимитирующим процессом. Из-за значительного газодинамического сопротивления на границе зон сушки и обжига часть газов, нагнетаемых в электрокалорифер, выходит через узел разгрузки. Выгружаемый спек имеет температуру 150—200°. Поскольку в нем есть пылевидные фракции, в узле разгрузки создается запыленность атмосферы. Для устранения этих затруднений была разработана и освоена конструкция шахтной печи с шунтирующими фурменными поясами (рис. 28).

Из схемы распределения газовых потоков в печи видно, что узел разгрузки находится постоянно под разрежением за счет нижнего пояса, соединенного шунтирующим газопроводом с верхним поясом, размещенным выше границы зон сушки и обжига и находящимся под наибольшим разрежением. Температура спека снизилась до 30—40°. Таким образом, тепло спека стало полностью использоваться в зоне сушки, куда для поддержания оптимальной температуры газов около 200° подавали и часть калориферного воз-

Рис. 28. Шахтная печь с шунтирующими фурменными поясами:
1 — основной; 2 — верхний; 3 —
нижний.



духа. Благодаря этому усовершенствованию производительность печи возросла на 10—12%, достигнув 6,5 т/сутки по товарному спеку (21,5 т/м²·сутки) при переработке смеси балхашского и пышминского шламов. Содержание водорастворимого селена увеличилось на 1%. В печи стало возможно перерабатывать смесь сырых и спеченных гранул в отношении 3:1. Это мероприятие было проведено одновременно с усовершенствованием системы автоматического контроля и регулирования теплового режима обжига, без которого обслуживание печи подобной конструкции было бы весьма затрудненным.

Разработанная в полупромышленном масштабе и освоенная на цеховых шахтных печах система автоматического контроля и регулирования теплового режима допускала свободный дрейф границы зон сушки и обжига по всей высоте печи. Это происходило за счет изменения содержания селена и влаги в шихте, поддерживать которые постоянными в условиях шламового цеха представляется слишком сложной технологической задачей [123]. При разработке конструкции шахтной печи с тремя фурменными поясами возникла необходимость размещать зону возгорания на определенном участке между основным и верхним фурменным поясами во избежание смещения этой зоны вверх, в область повышенных скоростей газового потока, при которых оплавление гранул было бы неизбежным.

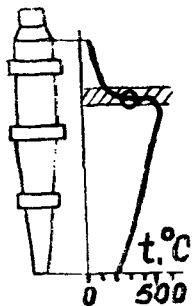


Рис. 29. Схема распределения температуры по высоте печи. Заштрихован участок возгорания, указана средняя точка участка.

На кривой распределения температуры по высоте печи (рис. 29) имеется участок резкого повышения температуры на границе зон сушки и обжига. Он занимает всего 50—100 мм высоты печи, поэтому было решено данную особенность кривой распределения использовать для стабилизации геометрического положения зоны возгорания. Задатчик регулятора, встроенного в потенциометр, устанавливали на значение температуры, соответствующее средней точке участка возгорания (например, 350°), и соединяли регулятор с исполнительным механизмом, включающим и выключающим двигатель узла разгрузки. Спай термопары, соединенный с потенциометром, размещали в печи на том уровне, на каком хотели иметь зону возгорания. При включенной разгрузке зона возгорания смещается вверх по ходу газового потока до тех пор, пока средняя точка участка возгорания (т. е. 350°) не совместится со спаем термопары. При продвижении ее вверх потенциометр будет регистрировать более высокую температуру и это послужит командой для включения узла разгрузки. Скорость разгрузки выбирается такой, чтобы она превышала скорость перемещения зоны возгорания вверх при неподвижном слое. В этом случае граница зон сушки и обжига будет смещаться вниз, но только до тех пор, пока средняя точка участка возгорания не совпадет со спаем термопары. Дальнейшее понижение зоны вызовет уменьшение регистрируемой в потен-

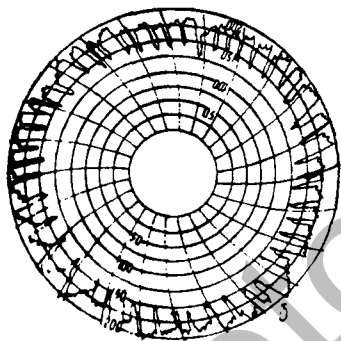
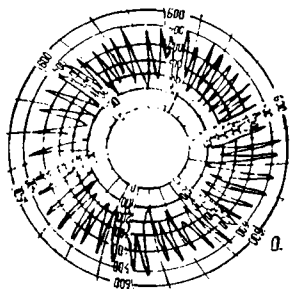


Рис. 30. Запись температур (а) и расхода воздуха (б) при работе регулятора, настроенного на среднюю температуру зоны возгорания.

циометре температуры, которое послужит командой для включения разгрузки. Типичная запись температур потенциометром, настроенным на среднюю точку участка возгорания, приведена на рисунке 30, а. Как видно из рисунка 30, температура в циклах регулирования остается в границах участка возгорания. Следовательно, этот участок находится в пределах, не превышающих свою ширину, т. е. 50—100 мм. Таким образом, задача стабилизации границы сушки и обжига решена достаточно удовлетворительно.

Контроль и регулирование величины максимума температур при стабилизированном положении зоны возгорания представляют уже не столь сложную проблему. Она решалась несколькими способами. Наиболее эффективными из проверенных на действующей печи оказались два.

Как отмечено выше, с увеличением влажности или содержания селена увеличивается температура в зоне возгорания. При этом возрастает температурный градиент, который воспринимается той же термопарой, что участвует в стабилизации положения зоны возгорания, но передается на другой регулятор. Этот регулятор настроен согласно закону регулирования, найденного по кривым разгона объекта, по которому увеличение температурного градиента сопровождается командой на уменьшение расхода воздуха. Запись изменений расхода воздуха при таком способе регулирования теплового режима приведена на

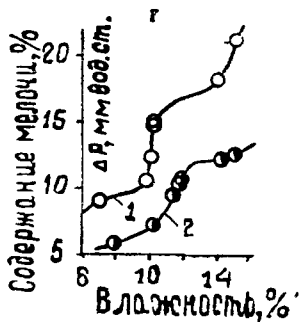


Рис. 31. Зависимость перепада статического напора ΔP в зоне возгорания (1) и содержания мелочи в спеке (2) от влажности загружаемой смеси.

рисунке 30, б. Совпадение циклов изменения расхода воздуха с циклами включения и выключения узла разгрузки (рис. 30, а) свидетельствует о том, что при грубом регулировании скорости разгрузки (включено—выключено) создаются возмущения, равновеликие технологическим. Это объясняется резким изменением пористости слоя в неподвижном состоянии и в движении, при котором столь же резко меняется истинная скорость газов относительно гранул, а также температурный градиент в зоне возгорания. Следовательно, одним из путей совершенствования системы стабилизация положения границы зон сушки и обжига является переход к плавному изменению скорости разгрузки.

Тепловой режим обжига, как показали испытания, можно контролировать и регулировать методом измерения перепада статического напора выше и ниже зоны возгорания. Зависимости перепада напора и содержания в спеке мелочи (-5 мм) от влажности загружаемой в печь смеси приведены на рисунке 31. Симбатный ход зависимостей свидетельствует о том, что причиной изменения перепада статического напора в зоне возгорания является декриптация гранул, сопровождающаяся уменьшением живого сечения слоя (рис. 32). Из рисунка видно, что величины перепада напора при этом существенно отличаются, несмотря на наложение на каждую запись шума ангармонических колебаний, связанных, вероятно, с периодическим

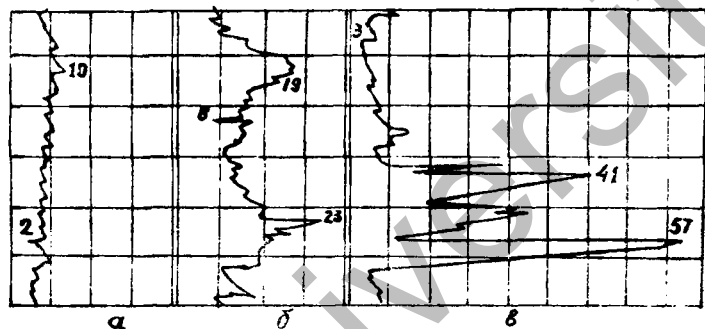


Рис. 32. Запись перепада напора в зоне возгорания при нормальной (а), предаварийной (б) и аварийной (в) тепловой работе печи.

характером самоопускания слоя в шахте ввиду создания и обрушения малоустойчивых куполов прочности [235]. По данным рисунков 31 и 32, регуляторы теплового режима необходимо настраивать на перепад статического напора примерно 10 мм вод. ст.

Стабилизация положения границы зон сушки и обжига в шахтной печи открывает возможность использования и других методов контроля и регулирования теплового режима, например, введением в зону возгорания многоточечной терморпары, работающей с искателем максимальных температур. Но и без того проблему равномерности обжига гранул в шахтной печи по сумме полученных данных в одном из вариантов можно считать решенной.

Окислительное спекание ванадиевых шлаков со щелочными реагентами

Отечественный ванадий получают в основном из конвертерных шлаков, образующихся при переделе в сталь чугуна от плавки титано-магнетитовых руд [236—240]. В пересчете на пятиокись (товарная продукция) обычное содержание ванадия в шлаках составляет 10—16%. В бессемеровских шлаках Чусовского металлургического завода [241] обнаружены шпинелид (70%), силикатная часть (20%) и металл (10%). В этих составных частях ванадий распределен в примерном соотношении 78:21:1. По данным [242, 243], шпинелид соответствует формуле $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Al})_2\text{O}_3$ или твердому раствору замещения FeV_2O_4 , FeCr_2O_4 , FeFe_2O_4 и т. п. Силикатная часть состоит из фаялита $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$, ванадийсодержащего пироксена $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ и тридимита SiO_2 . Различаются два вида стекла — бурое железистое и бесцветное кварцевое. В буре есть V_2O_5 . В Карагандинском химико-металлургическом институте АН КазССР исследовали чусовской шлак состава (вес. % по условным компонентам):

V_2O_5	SiO_2	MgO	MnO	CaO	Cr_2O_3
14,25	19,32	1,47	6,99	0,73	5,65

Fe_{мет.} Fe₂O₃ P₂O₅
0,38 49,9 0,028

Кристаллооптически идентифицированы оливин, пироксен, стекло, шпинелид, зерна железа. Оливин состоит из 90 мол. % фаялита, 10 мол. % форстерита Mg₂SiO₄ и небольших количеств тефроита Mn₂SiO₄. В пироксене 85 % FeSiO₃ и 15 % MgSiO₃, что соответствует составу ферросилита. Стекло включает свободный тридимит. Всего кремнийсодержащих минералов в шлаке по объему около 50 %.

При окислительном обжиге, по данным [244, 245], из шпинелида образуются свободная пятиокись ванадия и твердые растворы окислов трехвалентных металлов, в частности (Fe, Cr, Ti, Al, Mn, V)₂O₃. Разрушается и оливин, о чем свидетельствует появление энстатита MgSiO₃, заимствующего кремнезем из окисляющегося фаялита. Интенсивное взаимодействие шпинелида с кислородом воздуха начинается с 650—700° [246], при этом пятиокись ванадия образуется в жидком состоянии (точка плавления по [247] 675°).

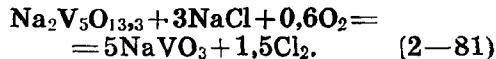
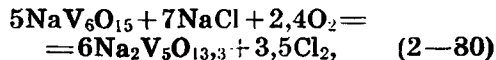
Плавленная пятиокись плохо растворима в воде [248]; в то же время, находясь в жидком состоянии при обжиге шлака, она наиболее активна. По-видимому, этим и определена эффективность способа окислительного спекания ванадиевых шлаков с различными соединениями щелочных метал-

лов, при котором обеспечивается достаточно быстрое образование водорастворимых ванадатов. К тому же щелочные агенты способствуют дополнительному извлечению ванадия из труднорастворимых фаз окисленного шлага. В качестве таковых агентов наиболее исследованы галит (NaCl) и сильвинит ($\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$) [236, 237, 240, 246, 249—254], обезвоженный мирабалит—тенардит (Na_2SO_4) [237, 249, 250, 253, 254], кальцинированная сода (Na_2CO_3) и поташ (K_2CO_3) [249, 251, 252]. Расход этих добавок, несмотря на большое содержание в шлаке кремнезема, мало отличается от теоретически необходимого. Следовательно, ванадаты натрия и калия более прочные соединения по сравнению с силикатами этих металлов. Это навело на мысль в качестве щелочного агента использовать силикат натрия [255], который выпускается заводами в виде технического продукта (силикат-глыба) для нужд стекольного производства и обогатительных фабрик цветной металлургии.

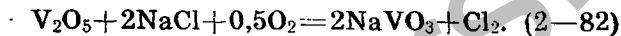
Подробный анализ существующих представлений о химизме и механизме взаимодействия пятиоксида ванадия с соединениями щелочных металлов и обширные исследования этого вопроса проведены А. А. Фотиевым с сотрудниками [247, 256—265]. Кроме хорошо изученных мета-, пиро-, ортованадатов натрия и калия MVO_3 , $\text{M}_4\text{V}_2\text{O}_7$ и M_3VO_4 , они с помощью рентгенофазного, микроскопического, термооптического, дериватографиче-

ского и химического методов анализа установили состав ванадиевых бронз (кислородные соли пяти- и четырехвалентного ванадия), образующихся в области 0—50 мол. % M_2O [258]. В системе $V_2O_5-Na_2O$ таких бронз две: NaV_6O_{15} и $Na_2V_5O_{13,3}$, в системе $K_2O-V_2O_5$ — пять: KV_6O_{15} , $KV_4O_{10,4}$, KV_3O_8 , $K_2V_5O_{13,3}$, $K_3V_5O_{14}$. Температуры плавления (в большинстве случаев перитектического) этих бронз соответственно равны 662, 574, 528, 528, 486, 450, 405°. Мета-, пиро- и ортованадаты натрия плавятся при 632, 653 и 1285°, эвтектические точки в системе $V_2O_5-Na_2O$ отвечают температурам 645, 527, 537° и составам 8; 41; 585% Na_2O [259, 260]. Мета-, пиро- и ортованадаты калия имеют точки плавления 528, 910 и 1300°; кроме них в интервале 60—80% K_2O обнаружено соединение $K_{32}V_{18}O_{61}$ с перитектической точкой плавления 626°. Эвтектическим точкам 382 и 500° соответствуют концентрации K_2O 42 и 53,5% [261].

Установлено [247], что взаимодействие в системе V_2O_5-NaCl протекает через образование бронз:



Термодинамически возможна непосредственная реакция пентаоксида с хлоридом

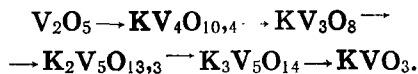


Показано, что разложение хлористого натрия в атмосфере кислорода на окись натрия и хлор, как это предполагалось в работах [236, 237], образование ванадатов через оксихлорид, а также прохождение реакций до пиро- и ортованадатов натрия маловероятно. Исследование кинетики реакции (2—79) свидетельствует о переходе режима спекания из области химического взаимодействия в область внутренней диффузии после того как прореагирует половина вещества. Поэтому скорость процесса в основном зависит от образования микроэвтектической жидкой фазы (при 530°) и дисперсности исходных компонентов. Эвтектика действует двояко: она ускоряет взаимодействие конденсированных фаз, но ухудшает газообмен. Этим обосновывается требование к обеспечению пористости реагирующей массы.

Очень интересны для практического использования диаграммы «неравновесный состав — температура», снимаемые на пирометре при постоянной скорости нагревания. Они позволяют фиксировать не только фазовые переходы, но и необратимые химические взаимодействия [262]. В неравновесной диаграмме V_2O_5 — NaCl во всем интервале составов наблюдается эндоэффект при 560°, а при

600° — подобный же эффект в области более 25 мол. % NaCl. Жидкая эвтектика появлялась в интервале 0—25 мол. % NaCl при 660° и в интервале 25—100 мол. % при 635°. Природа этих эффектов состоит в следующем. Начало взаимодействия реагентов относится к 400° и резко ускоряется при 560° за счет микроэвтектической жидкой фазы, чему соответствует образование первой ванадиевой бронзы $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ по реакции (2—79). При 600° в области 25—100 мол. % NaCl идет реакция (2—80). Выше 635° в этой области появляется метаванадат натрия. При 800° начинает испаряться NaCl. В смеси реагентов, рассчитанной на получение метаванадата натрия, при 700° наблюдается образование оксихлорида ванадия (2%). Теоретически полное отсутствие бронз для данной смеси при температурах 800 и 900° ожидается соответственно через 14 и 7 мин, однако из-за испарения NaCl стехиометрия нарушается и в продукте сохраняется до 20% ванадата в виде второй бронзы. Этим диктуется необходимость избытка щелочного агента.

По [247], в системе V_2O_5 —KCl соблюдается следующий порядок превращений:



Пиро- и ортованадаты калия не образуются.

Первая бронза KV_6O_{15} найдена при $470—530^\circ$ как продукт разложения второй



На неравновесной диаграмме плавкости во всем диапазоне концентраций отмечен первый эндоэффект при $450—490^\circ$, в области до 40 мол. % KCl — второй при $520—540^\circ$, в области до 36 мол. % KCl — третий при $555—565^\circ$. Сложный эндоэффект при $380—450^\circ$ характерен для смесей, содержащих более 25 мол. % KCl . Как показали разносторонние исследования, природа этих эффектов связана с фазовыми превращениями в системе $V_2O_5—KVO_3$: первые два эффекта соответствуют перитектическому разложению $KV_4O_{10,4}$ и $K_2V_5O_{13,3}$; третий — полному окислительному разложению KV_6O_{15} , образующейся по (2—83); сложный эндоэффект — появлению легкоплавкой эвтектики между $K_3V_5O_{14}$ и KVO_3 около 380° и перитектическому разложению $K_3V_5O_{14}$ при 404° . Ликвидус начинается с 500° и 50 мол. % KCl . Наиболее вероятный контролирующий механизм взаимодействия KCl и V_2O_5 — диффузия иона калия в решетку пятиокиси, на что указывает, в частности, уменьшение скорости образования ванадиевых соединений с увеличением концентрации в них щелочного элемента. Сублимация KCl начинается при 700° . Реакция смеси $KCl : V_2O_5 = 2 : 1$ при 750° заканчивается за 15 мин.

В результате исследований [263, 264] системы $V_2O_5-Na_2SO_4$ обнаружена аналогия в последовательности превращений с системой V_2O_5-NaCl , однако в первой системе при температурах 1000 и 1200° возможно образование пиро- и ортованадатов. Неравновесные диаграммы плавкости практически не отличаются. Энергия же активации образования первой ванадиевой бронзы, дающей начало остальным превращениям, для реакции



примерно в два раза больше, чем для (2-79). Следовательно, скорость взаимодействия в системе $V_2O_5-Na_2SO_4$ должна сильнее зависеть от температуры. Так, смесь $Na_2SO_4 : V_2O_5 = 1 : 1$ при 900° за 2 час превращается в метаванадат натрия на 88%, и только при 1000° за 70 мин достигается количественная полнота взаимодействия. Интересно, что значения энергий активации обеих реакций (66,2 и 32 ккал/моль) несколько ниже значений энергии активации испарения (тем более — сублимации) соответствующих целочных реагентов (77 и 39 ккал/моль). Этим обосновывается механизм спекания реагентов не через газовую фазу, а по принципу твердое — твердое или с участием жидких микроэвтектик. Аналогичное соотношение энергий активации взаимодействия и испарения (35 и 39 ккал/моль) характерно и для системы V_2O_5-KCl , хотя здесь первоначально-

но образуется вторая бронза $KV_4O_{10,4}$. К сожалению, данные по энергии активации испарения пятиокси ванадия неизвестны, и это не позволяет с абсолютной убежденностью отрицать парофазный механизм образования ванадатов. Но для отрицания механизма



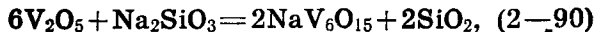
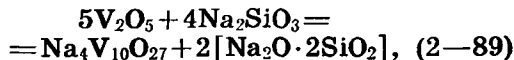
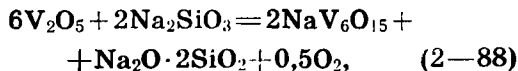
авторы [263] нашли убедительные основания. Оказалось, что реакция (2—85) до 1200° сохраняет высокие положительные значения энергии Гиббса. Дополнительные расчеты показали, что при 1000° становится вероятным взаимодействие сульфата натрия с материалом кварцевого или корундового тигля, и это явилось причиной распространенного заблуждения относительно заметной упругости диссоциации сульфата при данной температуре. Находясь в платиновой лодочке, сульфат начинает испаряться с 1200° и не диссоциирует до 1390° .

В системах $V_2O_5-Na_2CO_3$ и $V_2O_5-K_2CO_3$, согласно [265], сохраняется последовательность превращений, аналогичная для систем $V_2O_5-Na_2O$ и $V_2O_5-K_2O$. Резкое ускорение взаимодействий наблюдается соответственно при 525 и 380° , т. е. в точках образования наиболее легкоплавких эвтектик. На этом основании отвергается механизм дис-

социации карбонатов и последующего взаимодействия щелочных окисей с пятиокисью ванадия. Более вероятен прямой синтез метаванадатов натрия и калия в одну макростадия. Однако при высоких температурах не исключено параллельное действие и механизма диссоциации. Энергия активации получения первой бронзы в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ составила 52 ккал/моль. Данные по кинетике образования первичного продукта в системе $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$, а также по сублимации и испарению соды и поташа отсутствуют.

В связи с предложением [255] по использованию силиката натрия в качестве щелочного агента при окислительном спекании ванадиевого шлака исследована система $\text{V}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{SiO}_3$ [266]. Какие-либо данные по тройной системе $\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ в литературе отсутствуют. В двойной системе $\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ [267] имеется простая эвтектика состава $3,2 \pm 0,3$ моль. % SiO_2 при $661 \pm 3^\circ$. Указывается, что при нагревании в присутствии пятиокиси ванадия кварц превращается в кристобалит, минуя структуру тридимита.

Предварительно рассчитали изменение энергии Гиббса для реакций:



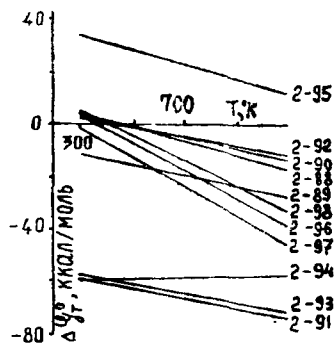
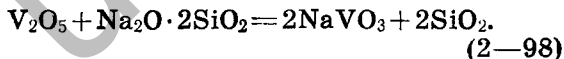
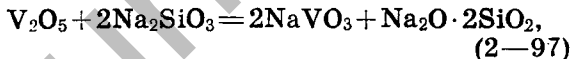
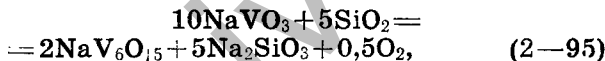
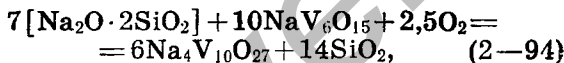
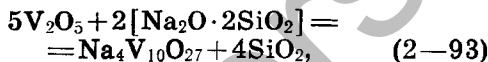
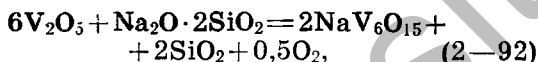


Рис. 33. Температурная зависимость энергии Гиббса реакций (2-88)–(2-98).



Для бронзы $Na_4V_{10}O_{27}$ величины $\Delta H^0_{298} = -2510$ ккал/моль и $S^0_{298} = 215$ э. е. получены методом [268]. Используя зависимость ΔH^0_{298} и S^0_{298} бронз второй группы от ионного радиуса [269], определили для NaV_6O_{15} $\Delta H^0_{298} = -1200$ ккал/моль и $S^0_{298} = 205$ э. е. Остальные данные заимствованы из [165, 271]. Результаты расчетов приведены на рисунке 33. Можно утверждать, что в системе $Na_2SiO_3 - V_2O_5$ вероятно образование бронз и метаванадата любым путем, кроме взаимодействия с двуокисью кремния, которая может быть только продуктом реакций образования ванадатов.

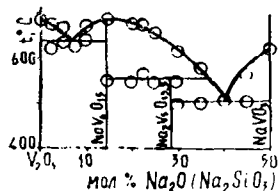


Рис. 34. Диаграмма «состав — температура» систем $V_2O_5-Na_2O$ (линии) и $V_2O_5-Na_2SiO_3$ (кружки).

Экспериментально исследовали диаграмму «состав — температура» и кинетику основного процесса (2—96). Смеси препаратов V_2O_5 «ч. д. а.» и прокаленного при 900° $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 9H_2O$ «ч.» предварительно сплавляли в платиновых чашках при 800° в течение 60 мин. Термограммы образцов 0,5—0,6 г снимали на пирометре Курнакова с эталоном Al_2O_3 при скорости нагревания 10 град/мин . Рентгенограммы получали при комнатной температуре на установке УРС-55 в медном k_{α} -излучении. Отожженную смесь выщелачивали в горячей воде для удаления $NaVO_3$ и Na_2SiO_3 , затем в 5%-ном NH_4OH — для определения V_2O_5 и в 5%-ном HCl — для отделения бронз. Остаток представлял SiO_2 . Сопоставление полученных данных с приведенной в [258] диаграммой состояния $V_2O_5-Na_2O$ (рис. 34) свидетельствует о полном их совпадении. Следовательно, при нагревании смесей V_2O_5 и Na_2SiO_3 образуются те же ванадиевые соединения, что и в системе $V_2O_5-Na_2O$, а получающаяся двуокись кремния служит инертным компонентом. В соответствии с этим, по данным различных методов анализа, тройных соединений, отвечающих составу $xV_2O_5 \cdot yNa_2O \cdot zSiO_2$, в исследованной системе (до 50 мол. % Na_2SiO_3) не обнаружено. Выше 50 мол. % Na_2SiO_3 при высоких температурах образуется стекло. Это свойство пятиоксида ванадия используется в технологии стекла [272]. Интересно, что полученные данные представ-

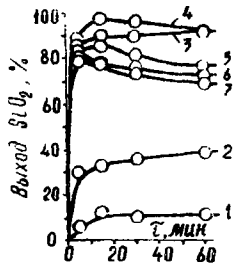


Рис. 35. Кинетика взаимодействия V_2O_5 с Na_2SiO_3 при температурах: 1—400; 2—500; 3—550; 4—600; 5—700; 6—800; 7—900°.

ляют первый случай полного и четкого совпадения вплоть до образования метаванадата натрия диаграмм V_2O_5 с Na_2O и щелочными агентами, используемыми в технологических целях.

Силикат натрия не содержит окислов, выделяющихся при взаимодействии с V_2O_5 в газообразном состоянии, и сравнительно легкое достижение равновесных состояний, несомненно, связано с этим обстоятельством. Можно предположить, что обычный для реакции пятиокиси со щелочными агентами механизм внутренней диффузии в данном случае облегчается меньшими затруднениями при выходе натрия и стехиометрического с ним количества кислорода из структуры силиката натрия. В самом деле, аддитивность энтропии силикатов по составляющим окислам [216] означает одновременно и минимальную необходимость увеличения разупорядоченности системы для ее диссоциации. О достаточно высокой разупорядоченности в твердом состоянии свидетельствует и склонность силикатных систем к образованию стекла.

Кинетику спекания пятиокиси ванадия с силикатом натрия изучали изотермическим методом по обычной методике. В опытах использовали эквимолекулярную смесь реагентов в расчете на прохождение реакции (2—96). Полнота реакции оценивалась по выходу SiO_2 . Судя по данным рисунка 35, максимальный 97%-ный выход SiO_2 достига-

ется при 600° за 15 мин. При дальнейшем увеличении температуры и времени выход SiO_2 уменьшается за счет образования вблизи точки плавления метаванадата натрия (632°) растворимых стекол. Поскольку при этом реализуются различные процессы, полученные данные по кинетическим уравнениям не обрабатывались.

Подводя итог исследованиям по взаимодействию пятиокиси ванадия со щелочными соединениями, можно сделать вывод, что во всех случаях при соблюдении или некотором превышении стехиометрического расхода щелочного агента для обеспечения 90%-ного выхода метаванадата натрия или калия при сравнительно невысоких температурах (500 — 600°), требуется менее часа. При меньшем расходе агента и на первых стадиях спекания при нормальном расходе образуются нерастворимые в воде ванадиевые бронзы.

Повышение температуры сопровождается появлением избытка жидкой фазы или стекла, затрудняющих диффузию газообразных продуктов спекания. В сравнении с этим, как показали исследования [244—246, 251, 252], окисление ванадия в составе шлакового шпинелида до пятиокиси идет с удовлетворительной скоростью при 800° и достигает 80%-ной полноты за два часа. Следовательно, оптимальные условия изолированных процессов окисления шпинелида и спекания пятиокиси с соединениями натрия и калия не совпадают.

В отечественной практике (Чусовской металлургический завод) в качестве щелочных агентов используют сильвинит и соду. Процесс ведут в трубчатых печах (внутренний диаметр 3 м, длина 42 м). Оптимальная температура спекания с сильвинитом — 750—800°, при повышении ее образуются настыли. В спеке содержится 88—92% кислоторастворимого и до 60% водорастворимого ванадия. Показатели спекания с содой еще хуже: чаще образуются настыли, извлечение водорастворимого ванадия менее 60%, в растворе появляются взвеси, особенно при неполном обжиге, в готовой продукции увеличивается содержание вредной примеси — фосфора. Однако при этом не выделяется хлор, чем и оправдана замена сильвинита содой.

Показано [273], что грануляция шихты до крупности 1—2 мм позволяет сократить продолжительность обжига в трубчатой печи и повысить выход кислоторастворимого ванадия до 94%. Отмечается эффективность введения в шихту инертных наполнителей, сопровождающегося повышением до 72% выхода водорастворимого ванадия. Это свидетельствует о лимитировании обжига в трубчатой печи газообменными процессами, к которым относятся подвод кислорода и отвод хлора или двуокиси углерода. При переработке гранул размером 1—3 мм в опытной печи КС [253, 254] выход ванадата натрия увеличился до 80—90% при шихтовании с сильвинитом и на 3—6% больше этого

в смеси с сульфатом натрия. Однако при этом резко по сравнению с обычным для трубчатой печи (около 3%) возрос пылевывос.

Авторами [113] предложено вести окислительное спекание гранулированной шихты из ванадиевых шлаков со щелочными соединениями в шахтной печи. К этому побуждает положительный опыт шахтного спекания медеэлектролитных шламов (см. § 1) и зарубежная практика переработки ванадийсодержащих титаномагнетитов [274—276]. В этих рудах содержится 0,26% ванадия. После магнитной сепарации получают магнетитовый концентрат с 0,59% ванадия, который гранулируют с сульфатом натрия до крупности 18—25 мм и подают в шахтную печь диаметром 3,0—3,8 м, высотой 11 м (рабочий объем 110 м³). Температура обжига 1250°. Такую высокую температуру можно поддерживать без опасности оплавления гранул за счет малого содержания (около 1%) щелочной добавки. Источником тепла служат топочные газы (60%) и реакции окисления (40%). Производительность печи 15 т/час готовых окатышей. Выход водорастворимого ванадия 70—90%.

Если учесть, что отечественные ванадиевые шлаки гораздо богаче по извлекаемому компоненту и объем производства их существенно меньше, то задача освоения шахтного способа переработки этих шлаков представляется вполне разрешимой. С этой целью проведены лабораторные испытания по окис-

Таблица 20

Фракционный состав шлака
и сильвинита

Фракция, мм	Выход фракции, %	
	Шлак	Сильвинит
+0,4	2,33	1,85
--0,4+0,315	0,75	1,92
-0,315+0,2	1,68	12,42
-0,2+0,16	1,20	7,50
--0,16+0,1	3,56	17,75
--0,1+0,065	7,80	22,10
-0,065+0,0068	6,59	10,02
-0,0068	76,09	26,46
Итого	100,00	100,00

лительному спеканию гранулированных с различными добавками ванадиевых шлаков, и наилучший реагент был использован для проверки предлагаемого способа в укрупненно-лабораторном масштабе на шахтной печи непрерывного действия.

Химический состав шлака ЧМЗ, %:

V_2O_5	SiO_2	MnO	MgO	CaO	Cr_2O_3	$Fe_{общ.}$
16,64	18,91	10,06	0,23	2,26	5,04	31,48

Опыты по гранулированию вели на шихте из шлака и сильвинита, содержащего 52,79% $NaCl$ и 45,73% KCl . Ситовой анализ измельченного шлака и сильвинита приведен в таблице 20.

Шлак и сильвинит шихтовали в отношении 100 : 9 и окатывали на грануляторе с диаметром чаши 1 м при угле наклона ее 38° и скорости вращения 17 об/мин. Были получены классы гранул 3—6, 6—9, 9—12, 12—15 мм влажностью 7—8%. В сыром, высушенном и обожженном виде их испытывали на статическую и ударную прочность, а также на термическую стойкость. 100% сырых гранул классов 3—6, 6—9 мм и 96% классов 9—12 и 12—15 мм выдерживали нагрузку 0,5 кг. При насыпном весе их 1,5 т/м³ допустимая высота сыпи по формуле (2—69) составит для среднего диаметра гранулы 9 мм. Эта величина больше, чем высота подготовительной зоны (включающей и зону нагрева сухих гранул) в такой большой пе-

чи, какая используется для обжига ванадиевого магнетита с сопоставимой влажностью гранул (около 8%) в Финляндии [274].

Ударная прочность сырых гранул при сбрасывании с 1 м на плоскость составляет 94—98%, с 2 м — всего 2—3%. При использовании загрузочной тетки, принятой в конструкции шахтной печи для окислительного спекания медеэлектролитных шламов, такая прочность гранул вполне достаточна. В печи же КС сырые гранулы сразу попадают в бушующий слой, где соударяются не только со стенками, но и друг с другом, чем и предопределяется нецелесообразность переработки в этой печи гранул такого качества. Это особенно относится к сухим гранулам всех классов, которые при сбрасывании с высоты 2 м разрушились на 100%, а с 1 м осталось целым 80% класса 3—6 мм, 65% — 6—9 мм, 4% — 9—12 мм. Статическая же прочность вполне удовлетворительна, т. е. более 0,5 кг/гранулу, причем в отличие от ударной прочности крупные гранулы выдерживают большую нагрузку.

Обожженные при 850° в течение часа гранулы всех классов обладают очень большой статической (десятки кг/гранулу) и ударной прочностью (100% целых гранул при сбрасывании с 2 м). При быстром введении сырых гранул в разогретую до 500° муфельную печь они практически не разрушались. По всем характеристикам прочности гранулы,

полученные из смеси шлака и сильвинита, оказались аналогичными гранулам из смеси с сульфатом натрия. При использовании соды и поташа прочность гранул возросла и стала наибольшей с силикатом натрия и силикат-глыбой.

Опыты по окислительному спеканию шлака авторы [277] вели на установке, подобной вышеописанной (рис. 15), с диаметром реактора 26,5 мм. В первых опытах исследовали крупную фракцию гранул (12—15 мм), задавшись десятикратным избытком воздуха от теоретически необходимого для окисления ванадия, железа и при использовании сильвинита — для связывания с натрием, продолжительностью 4 час, расходом щелочных реагентов 1,1 к нужному для образования метаванадата натрия и температурным интервалом 400—900°. В качестве щелочных добавок использовали сильвинит вышеприведенного состава, силикат-глыбу, содержащую, % :

SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	
70,8	20,55	2,05	0,95	0,94	
MgO	TiO ₂	прочих	0,202	0,105	4,308

(40,47% Na₂SiO₃), а также препараты силиката натрия, соды, поташа и сульфата натрия марки «х. ч.». Обожженный продукт измельчали и выщелачивали при 70—90° и

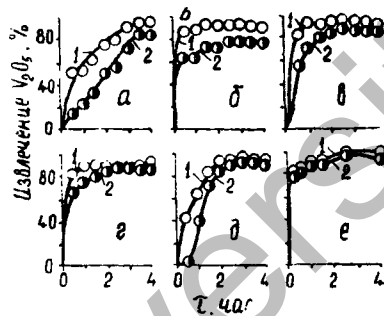
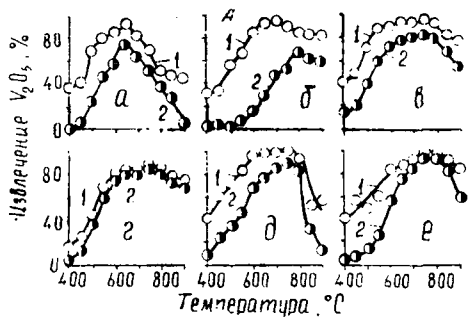


Рис. 36. Зависимость извлечения окисленного (1) и водорастворимого (2) ванадия от температуры (А) обжига шлака и продолжительности (В) с сильвинитом (а), сульфатом натрия (б), содой (в), поташом (г), силикатом натрия (д) и силикат-глыбой (е).

$T : Ж = 1 : 10$ водой (двукратно) для извлечения метаванадата натрия и 7%-ной серной кислотой для растворения окисленного ванадия в виде пятиоксида, бронз и стекла. Результаты приведены на рисунке 36, А.

Все зависимости имеют максимум. Наиболее четко он выражен при обжиге с сильвинитом, наименее — с поташом. Самый высокий выход окисленного ванадия (около 100%) достигается в опытах с силикатом натрия и силикат-глыбой, самый низкий — с поташом (90%). Больше всего водорастворимого ванадия образуется при спекании с силикат-глыбой (95%), меньше — с сульфатом натрия (66%). При высоких температурах (справа от максимума) наибольшее расхождение зависимостей наблюдается для силиката натрия и практическое отсутствие расхождения — для поташа. При пониженных температурах расхождение зависимостей

наибольшее у силикат-глыбы и наименьшее у поташа. Эти, а также другие особенности обсуждаемых зависимостей могут быть объяснены с допущением определяющей роли газовой диффузии. В смеси шлака с сильвинитом газообменные процессы наиболее сложны: диффузия кислорода в шпинелид и противодиффузия кислорода и хлора при образовании ванадата натрия. Этим, по-видимому, и определяется острота максимума извлечения окисленного и водорастворимого ванадия выше 650° , когда пентаокись и метаванад натрия плавятся. Однако не менее резко снижается выход водорастворимого ванадия, причем сильнее, чем окисленного, в опытах с силикатом натрия, хотя в данном случае образование метаванадата натрия не связано с участием газовой фазы. Причина здесь состоит, как показано выше, в образовании ванадиевого стекла, вследствие чего понижается извлечение ванадия в водный раствор и затрудняется доступ кислорода к шпинелиду.

Не исключено, что стекло образуется и в остальных случаях, кроме обжига с поташом, при котором расхождение зависимостей на высокотемпературном участке не обнаруживается. Здесь, по-видимому, имеет значение лишь диффузионное сопротивление жидкой фазы, с чем и связана наибольшая ширина температурного оптимума. В отношении плавкости система шлак — поташ находится в особом положении, так как в этой системе

эвтектики плавятся уже при 382° , а метаванадат калия — при 528° . Именно поэтому выход окисленного ванадия при 400° и оптимальной температуре меньше, чем в опытах с остальными добавками, и зависимость выхода водорастворимого ванадия в наибольшей степени приближается к зависимости окисления ванадия.

Наименьшее согласие указанных зависимостей наблюдается при использовании сульфата натрия. Как отмечено выше, энергия активации спекания пятиоксида ванадия с сульфатом натрия весьма высока, чем и обусловлены наименьшая скорость процесса и рассогласование оптимумов с окислением. Кроме того, значительное тормозящее действие должно оказывать и выделение при спекании двух газообразных веществ (кислорода и сернистого ангидрида). При спекании с силикат-глыбой, когда в шихту вместе со щелочным агентом вводится инертный тугоплавкий компонент (кварц), в низкотемпературной области вероятность образования легкоплавких эвтектик меньше, поэтому и скорость спекания здесь мала.

В высокотемпературной области в сравнении с данными по спеканию шлака с силикатом натрия расхождение зависимостей и понижение их намного меньше. Следовательно, введение избытка кварца неблагоприятно и для образования стекла. Этим, вероятно, и объясняется наивысший выход окисленного и водорастворимого ванадия

при оптимальной температуре, когда благодаря наличию жидкой фазы обеспечивается высокая скорость спекания, а присутствие инертной тугоплавкой добавки гарантирует малое диффузионное сопротивление окислению шпинелида.

Для подтверждения важной роли стекла при спекании с натриевыми добавками было проведено кристаллооптическое исследование продуктов окислительного спекания ванадиевого шлака с содой и силикатом натрия. В содовых спеках выше 750° прослеживается вырождение кристаллов метаванадата натрия с полным их исчезновением при 850° . Наряду с этим появляется изотропный стеклообразный материал сначала светло-буровато-зеленоватого, затем буровато-желтого цвета. Именно такая окраска наблюдается у ванадиевых стекол [278]. Вместе с исчезновением кристаллов метаванадата уменьшается содержание гематита и силикатов. По видимому, в состав стекла входят Na_2O , SiO_2 , V_2O_5 и Fe_2O_3 . После кислотного выщелачивания спека интенсивность окраски стекла существенно уменьшается, что связано, вероятно, с переходом в раствор ванадия. В силикатных спеках максимум скорости стеклообразования также отмечается при 850° , и характеристики стекла в основном те же, за исключением понижения коэффициента светопреломления с 1,680—1,700 до 1,600—1,680, что может быть связано с увеличением содержания в нем двуокиси кремния. Сплав

ление препаратов Na_2SiO_3 , NaVO_3 и NaFeO_2 при 950° привело к образованию аналогичного стекла с объемным содержанием его в продукте около 50%. После водного и серно-кислотного выщелачивания в осадке осталось 15—20% ванадия. Таким образом, при спекании ванадиевых шлаков с солями натрия образующееся при высоких температурах стекло не только препятствует окислению шпинелида, но и уменьшает переход окисленного ванадия в серноокислый раствор.

Влияние продолжительности процесса (рис. 36, Б) изучали на гранулах той же крупности и при том же расходе воздуха, выбрав температуру, равной 650° для спекания с сильвинитом и содой, 800° — с сульфатом натрия, 600° — с поташом, 750° — с силикатом натрия и силикат-глыбой. Для достижения максимальных показателей в опытах с сильвинитом требуется 3,5 час, а с остальными добавками — 2,5 час. По-видимому, и в этом проявляется наибольшая сложность газообменных процессов обжига шлака с хлоридами. Особенность полученных данных состоит и в том, что после достижения максимального выхода окисленного и водорастворимого ванадия с течением времени наблюдается заметное (1—3%) снижение этих показателей для натриевых добавок. Это согласуется с приведенными выше результатами кинетического исследования системы V_2O_5 — Na_2SiO_3 , где указывается на

ту же особенность, причиной которой является образование стекла.

В опытах с сильвинитом максимум приходится на верхнюю границу изучаемого интервала продолжительности, поэтому понижение выхода ванадия, возможно, не успевает проявиться. В данном случае можно ожидать и менее заметного проявления обсуждаемой особенности, ввиду содержания в сильвините калия. Так, при обжиге с поташом интервал максимальных значений степени реагирования составляет 2 час, и до конца этого интервала выход окисленного ванадия неуклонно повышается, оставаясь малоизменным для метаванадата. Это еще одно свидетельство меньшей вероятности стеклообразования при спекании с соединениями калия.

При ведении опытов в неподвижном слое при малой высоте навески (около 5 см) невозможно охарактеризовать степень использования кислорода воздуха, которую можно ожидать в промышленной печи непрерывного действия с высотой зоны обжига 1500—2000 мм. Показатели, полученные при изучении влияния расхода воздуха в лабораторной установке, более непосредственно отражают их зависимость от скорости газового потока. Эта зависимость, исследованная при ранее принятых значениях остальных параметров, показана на рисунке 37. Для контроля на оси абсцисс приведены и значения избытка кислорода воздуха от теоретически

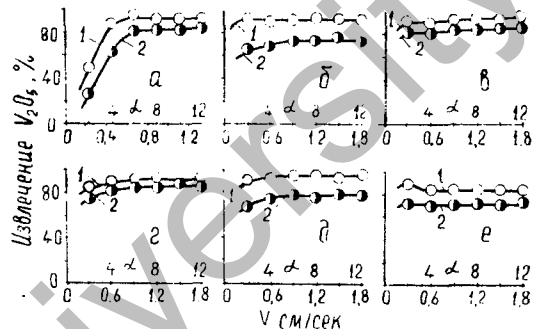


Рис. 37. Зависимость извлечения окисленного (1) и водорастворимого (2) ванадия от скорости V и кратности расхода a воздуха. *a* — сильвинит; *б* — сульфат натрия; *в* — сода; *г* — пошаш; *д* — силикат натрия; *е* — силикат-глыба.

необходимого. Как и следовало ожидать, наиболее сильная зависимость полноты окисления и спекания обнаруживается в опытах с сильвинитом. При обжиге с сульфатом натрия выход окисленного ванадия оказывается наименее зависимым от расхода воздуха, но зато выход водорастворимого заметно повышается почти до конца интервала изменения аргумента. Это объясняется затруднениями образования ванадата натрия, связанными с отводом из зоны реакций кислорода и сернистого ангидрида, и использованием удаляемого кислорода для окисления шпинелида. Примечательно, что в опытах с силикат-глыбой расход воздуха не влияет ни на выход окисленного, ни на выход водорастворимого ванадия. Первое объясняется разрых-

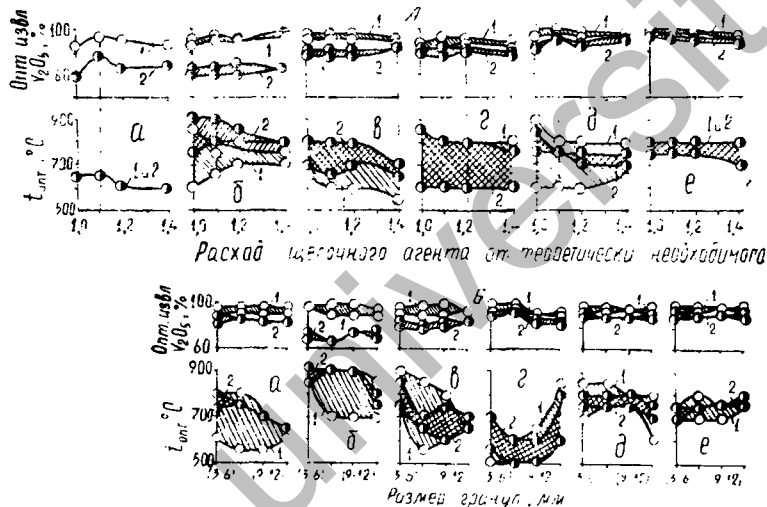


Рис. 38. Зависимость оптимальной температуры окисления (1) и спекания (2), а также извлечения окисленного (1) и водорастворимого (2) ванадия от расхода щелочных агентов (А) и от размера гранул (Б). а — сильвинит; б — сульфат натрия; в — сода; г — поташ; д — силикат натрия; е — силикат-глыба.

ляющим действием кварца, второе — отсутствием газообразных участников в реакции спекания. Для последующих опытов расход воздуха принят равным 1 см/сек.

Влияние расхода щелочного агента изучали в интервале температур 400—900° [279]. Для каждого значения расхода добавки (1,0; 1,1; 1,2; 1,4 от теоретически необходимого) определили оптимальные температурные интервалы окисления и спекания шлака

по оптимальному выходу кислоторастворимого и водорастворимого ванадия (рис. 38, А). Для сильвинита характерно полное согласование и узость температурного оптимума при каждом расходе добавки, что подтверждает вышеприведенные суждения о наибольших газодиффузионных затруднениях этого процесса. На зависимостях максимального извлечения окисленного и водорастворимого ванадия имеется четко выраженный и согласованный максимум (соответственно 93 и 75%) при расходе сильвинита 1,1. Этому отвечает температура процесса 650°.

Для сульфата натрия интервалы оптимальных температур по выходу окисленного и водорастворимого ванадия гораздо шире, чем в опытах с сильвинитом, однако перекрывание их происходит лишь при расходе добавки 1,0—1,1. С учетом того, что оптимальное извлечение окисленного и водорастворимого ванадия с увеличением расхода сульфата натрия несколько повышается (в данном случае избыток добавки, по-видимому, служит механическим разрыхлителем шихты), наиболее целесообразно избрать как наилучший 10%-ный избыток реагента, чему соответствует температура обжига 800°. Выход окисленного и водорастворимого ванадия составляет соответственно 90—94 и 60—66%.

В опытах с содой оптимальный выход окисленного ванадия мало зависит от расхода добавки, оставаясь на уровне 90—96%, а водорастворимого ванадия больше всего

(84—86 %) образуется при 40 %-ном избытке реагента. Последнее сопровождается снижением оптимальной температуры спекания с 700—800 до 650—700°, а область оптимального выхода окисленного ванадия включает и температуру 550°. По-видимому, и в данном случае избыток соды играет роль механического разрыхлителя шихты, но лишь при пониженных температурах. Если же при расходе соды 1,4 оставить температуру процесса на уровне оптимальной для меньших расходов (750°), то выход окисленного ванадия снизится до 85, а водорастворимого до 73 %, что свидетельствует о большем развитии стеклообразования. При вариации расхода поташа согласованный максимум наибольшего выхода окисленного и водорастворимого ванадия (89—92 и 80—86 %) придется на избыток реагента 0,2, чему соответствует интервал оптимальных температур 600—800°. Тенденция понижения оптимальной температуры процесса с ростом избытка добавки сохраняется и здесь. При расходе силиката натрия более 1,1 оптимальное извлечение водорастворимого ванадия уже существенно не повышается, составляя 90 %; выход окисленного ванадия при этом равен 93—100 % и с дальнейшим ростом избытка реагента несколько снижается. Оптимальная температура спекания при 10 %-ном расходе уменьшается до 750°, входя в интервал температур окисления 600—800°.

Наконец, силикат-глыба уже при теоретическом расходе щелочного соединения обеспечивает наивысшее извлечение окисленного и водорастворимого ванадия (97—100 и 93—95 %) в полностью согласованном интервале оптимальных температур окисления и спекания 750—800°. Этот интервал расширяется до 700° при 40 %-ном избытке щелочного агента, однако это сопровождается снижением выхода окисленного и водорастворимого ванадия до 91—95 и 89—93 %, что связано, очевидно, со стеклованием спека. При теоретическом же расходе ванадий окисляется нацело и почти весь натрий идет в дело, чему способствует разрыхляющее действие инертной части силиката-глыбы (кварца) совместно с выделяемой при спекании двуокисью кремния. Сводные данные по обсуждаемой серии экспериментов приведены в таблице 21 [280].

Грануляторы обычно выдают широкую фракцию окатышей, и поскольку для переработки их в шахтной печи, в отличие от печи КС, особо жестких требований по крупности не предъявляется, необходимо было исследовать поведение при обжиге и мелких классов. Эти эксперименты проводили при ранее установленных продолжительности процесса, расходе воздуха и оптимальной дозировке щелочного агента, варьируя температуру от 400 до 900°. Были приготовлены фракции гранул 3—6, 6—9, 9—12, 12—15 мм. Зависимости оптимального извлече-

Показатели окисленного спекания фракции гранул
12—15 мм при оптимальном расходе щелочных
реагентов и оптимальных температурах

Реагент	Расход от теоретически необходимого, %	Температура, °С		Выход ванадия, %	
		окисления	спекания	окисленного	водорастворимого
Сильвинит	110	650	650	93	75
Сульфат натрия	110	800	80	90—94	60—66
Сода	140	550—700	650—700	90—96	84—86
Поташ	120	600—800	600—800	89—92	80—86
Силикат натрия	110	600—800	750	93—100	90
Силикат-глыба	100	750—800	750—800	97—100	93—95

ния окисленного и водорастворимого ванадия при оптимальных температурах от размера гранул приведены на рисунке 38, Б.

При обжиге с сильвинитом извлечение окисленного и водорастворимого ванадия несколько увеличивается с уменьшением размера гранул. При этом интервал оптимальных температур окисления и спекания расширяется в сторону высоких температур. Это можно объяснить уменьшением диффузионного сопротивления газообмену от поверхности к центру в мелких гранулах,

вследствие чего возможно повышение температуры процесса. Незначительное увеличение выхода окисленного ванадия наблюдается и при обжиге с сульфатом натрия, однако извлечение водорастворимого ванадия не только не увеличивается, но даже уменьшается. Интервал оптимальных температур с уменьшением размера гранул, как в опытах с сильвинитом, смещается в сторону высоких температур, но при этом он не расширяется, а сужается. Все это трудно объяснить одним уменьшением диффузионного сопротивления газообмену, хотя значение этого фактора при обжиге с сульфатом натрия не меньше, чем с сильвинитом. По-видимому, здесь проявляется влияние какого-то неучтенного фактора, который особенно отражается на показателях спекания. Вероятнее всего, таким фактором является плотность гранул, определяющая полноту взаимодействия между конденсированными фазами. В самом деле, плотность гранул различных фракций неодинакова, поскольку неодинаково их время пребывания в грануляторе и неравноценны механические нагрузки в различных частях вращающейся ванны гранул, сегрегированной по размеру и весу окатышей; кроме того, эффективность притирания частиц зависит и от свойств пластификаторов. После сушки отличия в плотности могут усугубиться вследствие разного механизма обезвоживания мелких и крупных гранул, разной их трещиноватости.

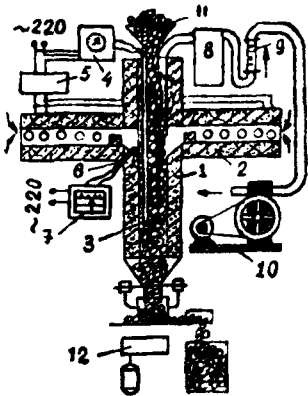


Рис. 39. Укрупненно-лабораторная шахтная печь с силитовым электрокалорифером. 1 — прямоугольная шахта; 2 — силитовый электрокалорифер; 3 — подвижная термопара; 4 — ЭПД-12; 5 — пускатель; 6 — термопара; 7 — ЭПП-09; 8 — пылевая камера; 9 — ротаметр; 10 — вытяжной компрессор; 11 — загрузочная воронка; 12 — узел разгрузки.

Как показали опыты по гранулированию различных шихт, окатыши труднее всего формируются при использовании сульфата натрия. После сушки они стали более рыхлыми. Такие гранулы должны лучше окисляться, но вместе с тем требуется более высокая температура для их спекания. Ввиду сложности механизма окатыwania, на что, кстати сказать, до сих пор не имеется теории, невозможно утверждать, какие гранулы должны быть плотнее, какие рыхлее. На практике можно наблюдать возрастающий, убывающий и экстремальный ходы зависимости плотности от размера гранул. В этом легко убедиться, анализируя данные рисунка 38. Однако можно заметить, что наибольшей индифферентностью к изменению размера окатышей характеризуются показатели обжига с силикат-глыбой. Не случайно жидкое стекло является одним из самых распространенных пластификаторов в мировой практике производства гранул. В целом эксперименты свидетельствуют, что высокие показатели по извлечению ванадия могут быть получены на широкой фракции гранул, причем наивысшие значения этих показателей при стабильном оптимальном температур относятся к обжигу с силикат-глыбой. Этот реагент использовали при укрупненно-лабораторных испытаниях на шахтной печи непрерывного действия.

Испытания проводили на чусовском конвертерном шлаке и силикат-глыбе, составы

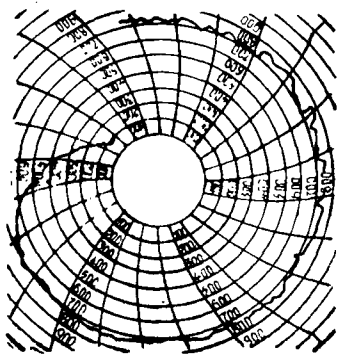


Рис. 40. Диаграмма записи максимальной температуры в печи при заданной на регуляторе ее величине 750° .

которых приведены выше. Шихту шлак : силикат-глыба = $100 : 23,6$ окатывали в грануляторе с диаметром чаши 1 м. При этом получили гранулы размером 8—12 мм. У крупненно-лабораторная шахтная печь изображена на рисунке 39. Учитывая, что температура обжига ванадиевых шлаков с силикат-глыбой должна составлять 750° , для подогрева воздуха сконструировали силитовый электрокалорифер, так как нихромовый при такой температуре воздуха, по опыту освоения его на шахтной печи для окислительного спекания медеэлектролитных шламов, перегорел. Для нормальной эксплуатации силитовых стержней требуется плавающая посадка контактных частей. Это исключает возможность герметизации калорифера, ввиду чего невозможно и нагнетание через него воздуха. Поэтому движение газового потока на данной установке обеспечивалось вытяжными средствами. Максимальный фиксируемый расход воздуха составил $6,3 \text{ м}^3/\text{час}$, разрежение на выходе из печи — 5 мм вод. ст. При этом неопределенная часть воздуха подсасывалась через загрузочную воронку, миная шахту. Полагая эту часть пропорциональной отношению площадей горловины воронки и шахты, получим расход воздуха, проходящего через шахту, равным $5,3 \text{ м}^3/\text{час}$.

Шахта имела квадратное сечение со стороной 1 дм. Высота ее 10 дм, не считая переходного бункера в узле разгрузки. Выполнена она из нержавеющей стали и снаружи тепло-

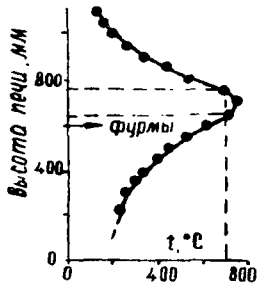


Рис. 41. Распределение температуры по высоте шахты при заданной максимальной температуре 750° .

изолирована мертелем. В средней части шахты с двух ее сторон прорезаны окна и соединены с электрокалорифером, как в незасоряющемся фурменном поясе [234]. Отсутствие принудительной подачи воздуха не позволило использовать этот параметр как регулирующий, и для облегчения условий шахтного обжига гранулы предварительно высушивались. Температура в печи регулировалась автоматически по показаниям термопары, находящейся в слое и связанной через потенциометр с пускателем электрокалорифера. Положение максимума температур в печи, как и распределение температур по ее высоте, находили с помощью этой же термопары, перемещая ее в чехле на желаемый уровень. Изменения температуры поступающего в печь воздуха при включении и выключении калорифера регистрировались записывающим потенциометром от отдельной термопары.

При расходе воздуха $6,3 \text{ м}^3/\text{час}$ стабильное положение заданного максимума температур 750° в надфурменной зоне (рис. 40, 41) обеспечивалось при производительности 50 кг/сутки по огарку. Температура воздуха не превышала 790° . Малое отличие ее от наибольшей температуры в печи свидетельствует о заметной роли экзотермических реакций. К ним относится не только окисление шпинелида, но и спекание пятиоксида ванадия с силикатом натрия (2—96). Последнее очевидно из сравнения термограмм смесей

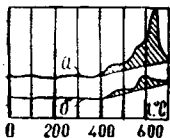


Рис. 42. Запись ДТА взаимодействия неокисленного (а) и окисленного (б) шлака с силикатом натрия.

окисленного и неокисленного шлака с силикатом натрия (рис. 42) [281, 282]. Термодинамическим расчетом при 750° получена величина изменения энтальпии реакции ($2-96$) — 15 ккал/моль .

Из распределения температуры по высоте шахты (рис. 41) видно, что зона обжига, если ее ограничить согласно рисунку 38, е температурой 700° , занимает 120 мм высоты печи. Это соответствует 48 мин пребывания материалов в зоне. Оптимальная же продолжительность процесса — $2,5 \text{ час}$. Этим и объясняется сравнительно невысокая степень окисления ванадия — $93,2\%$, достигнутая в испытаниях.

Расширить зону обжига можно увеличением расхода воздуха, снижением производительности печи и циркуляцией спека. Скорость воздуха в печи составляла $14,7 \text{ см/сек}$, в то время как предельная при насыпной массе $1,39 \text{ кг/дм}^3$ и средней крупности 10 мм равна $188,5 \text{ см/сек}$. Однако использовать более чем десятикратный резерв расхода воздуха оказалось невозможным из-за отсутствия мощных вытяжных средств. Нельзя было и уменьшить производительность, так как зазор между тарелью и подвижным телескопическим цилиндром в узле разгрузки уже приблизили к максимальному размеру гранул. Для циркуляции огарка необходимо было увеличить мощность электрокалорифера. В общем ситуация оказалась аналогичной той, что имела место в укрупненно- лабора-

торных испытаниях по окислительному спеканию медеэлектролитных шламов с содой.

Продолжая аналогию, можно сделать вывод о принципиальной осуществимости непрерывного обжига ванадиевого шлака с силикат-глыбой в шахтной печи. Полученных данных достаточно для проектирования более крупной установки, в задачу освоения которой необходимо поставить дополнительные условия: загрузку влажных гранул, принудительную подачу газового агента и наиболее эффективную систему автоматического регулирования теплового режима. Можно предвидеть, что полнота окисления и спекания в этом случае не уменьшится, потому что этого не происходило при укрупнении печи для проведения аналогичного процесса окислительного спекания медеэлектролитных шламов с содой. При сохранении уровня извлечения ванадия из растворов от выщелачивания спека в товарную пятиокись (89%) выход окисленного ванадия при спекании шлака с силикат-глыбой повысится на 3%.

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ

Основную часть молибдена добывают из недр в форме молибденита MoS_2 [383]. При флотационном обогащении медно-молибденовых руд часто наряду со стандартными молибденитовыми концентратами, содержащими 47—50% Мо, получают некондиционные, промежуточные продукты [284]. Один из таких продуктов имеет состав, %:

Мо _{общ}	15,0—22,0	So _{общ}	15,0—23,0
Мо _{окисл}	0,2—0,4	S-сульфат	0,2—0,3
Fe	3,0—7,0	SiO ₂	21,0—24,0
Cu	2,0—5,0	Al ₂ O ₃	10,0—12,0
CaO	0,8—1,2	MgO	0,2—0,6
Уголь	9,0—11,0		

Обнаружены молибденит MoS_2 , повеллит CaMoO_4 (незначительная часть молибдена), халькопирит CuFeS_2 , пирит FeS_2 , карбонаты кальция и магния, кварц, алюмосиликаты. Уголь попадает в руду из технического сернистого натрия, применяемого при флотации, а также из вагонов (при перевозке).

Технология получения из молибденового промпродукта молибдата кальция разработана Н. С. Грейвером [285, 286]. В качестве головной операции предусматривается окислительный обжиг сульфидного концентрата

с целью получения в огарке растворимой в содовых растворах трехокси молибдена. Основная реакция обжига



характеризуется [283] $\Delta H_{298}^\circ = -228,5$ ккал, $\Delta G_T^\circ = -265 180 - 8,125 T \lg T + 83,35 T$. При $600^\circ \text{K} = P_{\text{SO}_2}^2 / P_{\text{O}_2}^{3,5} = 10^{5,3}$. Полагая $P_{\text{SO}_2} + P_{\text{N}_2} = 1$ ат, получим остаточное равновесное содержание кислорода при окислении молибденита воздухом, равным $2 \cdot 10^{-14} \%$.

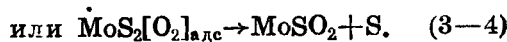
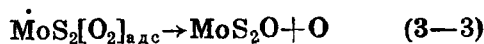
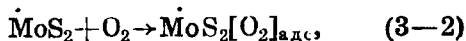
Кинетику процесса изучали на спрессованном порошке молибденита [287—289], на измельченном после прессования искусственном минерале в кипящем слое [290], на гранулах из кондиционного молибденитового концентрата с бентонитовой глиной в реакторе КС [291]. При 400° в спрессованном образце цилиндрической формы обнаруживается зональность по зернам: непрореагировавшее ядро каждого зерна окружено слоем трехокси молибдена. Следовательно, образец не компактен. Кинетика роста толщины окисной оболочки (h) подчиняется уравнению $h^2 = kt$, применимому к процессам, которые контролируются газовой диффузией. С увеличением температуры до 600° появляется зональность по образующей цилиндра, хотя окисление перешло в кинетическую область ($h = kt$). Образец стал компактным, так как при кинетическом режиме в некомпактном

образце зональность должна быть только по зернам.

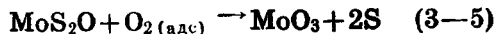
О причинах превращения образца в компактное вещество в [283, 287—289] не сообщается. Отмечается лишь, что переход процесса окисления при 600° в кинетический режим связан с образованием рыхлой трехокиси молибдена, не препятствующей проникновению окислителя и выводу продукта окисления вплоть до толщины окисной оболочки 0,8 мм. Можно представить, что рыхлое вещество заполняет поры между зернами поверхностного слоя, окисляющимися в первую очередь, и в месте стыка зерен толщина продукта превышает критическую, ввиду чего образец становится компактным: фронт реакции проходит по образующей цилиндра.

Не исключено, что причиной последнего является понижение температуры от поверхности цилиндра к его оси. При 500° критическая толщина пленки составляет 0,1—0,2 мм, поэтому флотационные концентраты, обычно состоящие из частиц менее 0,1 мм, выше этой температуры должны окисляться в режиме химического взаимодействия. Этому соответствуют данные по окислению синтетического молибдена [290] и гранулированного (крупность 2,6 мм, пористость 55%) стандартного концентрата [291] в кипящем слое. В последнем случае зоны по сфере не обнаруживаются, что является следствием большей пористости гранул по сравнению с прессованным образцом. В интервале 550—

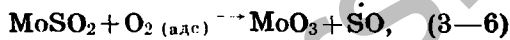
620° после достижения достаточной для окисления концентрации кислорода дальнейшее увеличение ее не влияет на скорость процесса. Кажущиеся энергии активации равны 50 [290] и 43 [291] ккал/моль. Сопоставление этих величин с энергией связи в молекуле кислорода (118 ккал) и дисульфида молибдена (45,6 ккал) свидетельствует о необходимости предварительной адсорбции кислорода. Молибденит — полупроводник, поэтому вероятность образования центров со свободной валентностью путем перехода электрона в зону проводимости под действием тепла достаточно велика. По А. Н. Зеликману и Л. В. Беляевской [283, 287—289], молекулы кислорода адсорбируются на активных центрах, ослабляя или разрывая свои межатомные связи, затем вступают в реакцию с молибденитной группировкой со свободной валентностью (обозначена верхней точкой):



При этом на образование оксисульфидов затрачивается энергия активации. Дальнейшее взаимодействие идет с выделением энергии



и генерацией из диоксида серы и атомарной серы бирадикалов $\dot{S}O$



способствующих осуществлению известного цепного механизма окисления серы [292]:



Атомарный кислород реагирует также с неактивными участками поверхности MoS_2



Температура воспламенения молибденита зависит от технологических условий обжига концентратов. Известно, что воспламенение происходит тогда, когда скорость подвода тепла превысит скорость его отвода. При окислении молибденита тепло выделяется пропорционально скорости реакции, а она, в первую очередь, зависит от крупности частиц (удельной поверхности материала). Отвод тепла определяется условиями газообмена (газопроницаемостью материала и скоростью газового потока). По А. Н. Зеликману [283], температура воспламенения молибденита, определенная методом ДТА с прососом воздуха через неподвижный слой порошка, составляет для классов — 0,063, 0,09—0,127 и 0,2—0,35 мм соответственно 365, 465 и 510°.

**Хронологические изменения состава
некондиционного молибденового концентрата**

Год отбора пробы	Содержание компонентов, %				Сера, связанная с молибденом, %
	молибден	сера	железо	медь	
1	2	3	4	5	6
1964	20,00	16,7	3,32	1,20	79,8
1964	21,44	17,1	2,72	1,14	83,6
1965	21,44	19,9	5,00	1,27	71,8
1966	26,93	23,0	4,00	4,82	78,1
1967	29,91	25,4	5,30	5,32	78,5
	24,48	26,84	7,55	5,08	60,8
	26,85	29,33	6,94	5,59	61,0
	29,5	31,0	7,0	5,00	63,4
	25,5	22,80	7,9	3,1	74,6
	25,00	22,0	14,5	10,0	75,8
	76,66	25,0	5,56	7,13	73,8
	21,57	24,0	6,4	4,34	59,9
	1968	25,64	26,14	4,68	5,54
27,32		27,15	6,33	8,41	66,8
23,82		24,04	5,23	7,31	66,3
27,45		24,98	5,19	3,33	73,2
30,16		28,07	6,01	4,0	71,7
27,29		23,54	4,59	4,65	77,1
25,73		23,78	5,11	8,14	72,3
28,44		25,28	4,37	7,98	75,0
27,18		26,28	5,74	7,60	69,3
25,33		26,91	4,74	5,16	62,8
1969	21,72	23,15	5,99	7,48	62,5
	28,08	22,01	4,69	3,99	85,0
	29,29	24,63	5,36	4,56	79,3

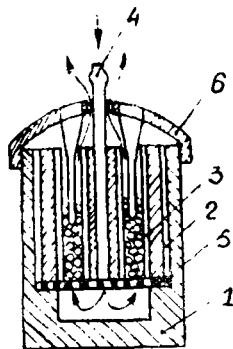


Рис. 43. Блок для испытуемого и эталонного веществ установки ДТА. 1 — стакан; 2 — гильза; 3 — кварцевые изоляторы; 4 — канал подачи воздуха; 5 — решетка; 6 — кварцевая крышка с чехлами для термонар.

Окончание таблицы 22

1	2	3	4	5	6
	25,20	26,22	7,66	9,4	64,1
	28,29	25,56	8,46	8,92	73,8
Пределы колебаний	20,00—	16,7—	2,72—	1,14—	59,9—
	— 30,16	— 31,0	14,5	— 10,0	— 85,0
Среднее значение	25,78	24,24	5,50	5,25	71,4

В кипящем слое температура воспламенения частиц выше, чем в неподвижном (примерно на 130°), за счет лучшего отвода тепла. Авторами [293] исследованы условия возгорания гранулированных молибденитовых концентратов с различным содержанием серы в плотном слое.

В последние годы состав некондиционных молибденовых концентратов по основным компонентам существенно изменился по сравнению с приведенными выше данными [284] на 1961 г. Содержание молибдена и серы увеличилось примерно в 1,5 раза (табл. 22). Для опытов были выбраны полупродукты с 17,10; 19,90; 23,00; 25,40; 26,84; 29,33% S и чистый молибденит с 40,00% S. Эксперименты проводили на термографической установке ФПК-59 со специально сконструированным термоблоком (рис. 43). Внутренний диаметр кварцевых изоляторов, куда помещались гранулы, равен 10 мм. Использовали окатыши испытуемого и эталонного вещества (окись цинка) трех классов: 1,5—2,5; 2,5—3; 3,5—4 мм. Ско-

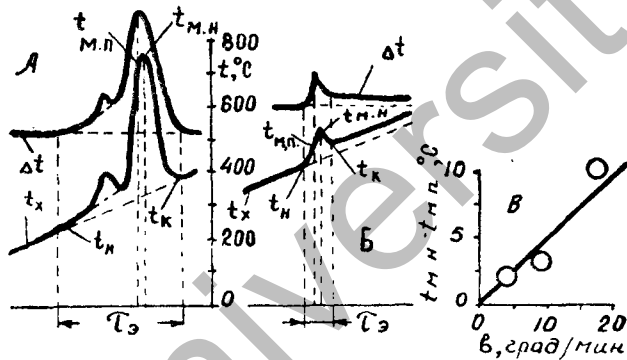


Рис. 44. Термограммы окисления молибденового полу-продукта (А; 19,9% S) и чистого молибденита (Б; 40% S) в воздухе. t_N — температура испытуемого и эталонного веществ; $t_{M.N}$ — температура максимального перегрева вещества; t_K — температура конца эффекта; τ_0 — продолжительность эффекта; В — зависимость разности температур пиков общей записи ($t_{M.N}$) и ДТА (t_N , ДТА) от скорости нагревания (v).

рость воздуха, отнесенная к свободному сечению отверстий в гильзе, составляла 21,2; 31,8; 42,4 см/сек. Последнее значение находится близко к критической скорости псевдооживления гранул размером 1—2 мм (40 см/сек) [283, 291]. Массу навески изменяли от 2,5 до 5 г, скорость нагревания — от 3,61 до 17,4 град/мин. Типичные термограммы полупродукта и молибденита приведены на рисунке 44. Ввиду значительной величины

эффекта (перегрев навески достигал 570°) для размещения кривой ДТА на фотобумаге потребовалось ввести в цепь дифференциального гальванометра сопротивление $20\,000\ \text{ом}$, при котором до и после эффекта получились горизонтальные линии без каких-либо возмущений, обычно проявляемых при меньших сопротивлениях за счет изменений теплопроводности вещества [294—296]. В связи с этим температуры начала и конца эффекта определяли по Г. О. Пилюяну [297], фиксируя точку отклонения от линейного участка кривой ДТА на величину, равную половине толщины записываемой на фотобумаге линии.

Температура пика ДТА является наиболее важной особенностью термограммы [294, 297], характеризующей изменение баланса тепла. В экспериментах авторов [293] пик проявлялся столь же ярко и в записи температуры испытуемого вещества, причем температура этого пика была систематически выше температуры пика ДТА. Теоретически это возможно, так как на кривой общей записи температуры регистрируется и дополнительный приход тепла от постоянного нагревания вещества печью. В самом деле, если $t_{\text{ДТА}} = f(\tau)$, то $t_{\text{общ}} = f(\tau) + b\tau$, где τ — время, b — скорость нагревания эталонного вещества. Пик $t_{\text{ДТА}}$ наступает при $\frac{dt_{\text{ДТА}}}{d\tau} =$

$= f'(\tau) = 0$, а пик $t_{\text{общ}}$ — при $\frac{dt_{\text{общ}}}{d\tau} = f'(\tau) + b = 0$, т. е. при $f'(\tau) = -b$. Следовательно,

пик $t_{\text{общ}}$ находится в области убывания скорости нагревания на кривой ДТА. При экзотермическом эффекте эта область справа от пика $t_{\text{ДТА}}$, при эндотермическом — слева, поэтому в первом случае $t_{\text{пика общ.}} > t_{\text{пика ДТА}}$, во втором $t_{\text{пика общ.}} < t_{\text{пика ДТА}}$.

Зависимость $t_{\text{общ}} = f(\tau) + b\tau$ в области эффекта не всегда имеет экстремум. Этому отвечает условие $f'(\tau) + b > 0$ или $f'(\tau) < b$, т. е. скорость нагревания (или охлаждения) испытуемого вещества за счет эффекта не больше скорости нагревания эталонного вещества. При наиболее распространенном методе съемки термограмм в тиглях без продувания газовым агентом интенсивность проявления эффектов намного меньше, и это, по-видимому, является причиной того, что в фундаментальных работах по термографии [294—297] данная особенность расшифровки эффектов не обсуждается. Между тем в наших опытах разность температур пиков общей записи и ДТА достигала 15° , обнаруживая определенную зависимость от скорости нагрева (рис. 44, В).

Так как кривая ДТА характеризует перегрев испытуемого продукта, назовем температуру пика ДТА температурой максимального перегрева ($t_{\text{м.п}}$), а соответствующий пик общей записи — температурой максимального нагрева ($t_{\text{м.н}}$). Кроме вышеназванных характеристик термограмм определяли продолжительность эффекта и площадь пика, величина которой наиболее тесно связана с

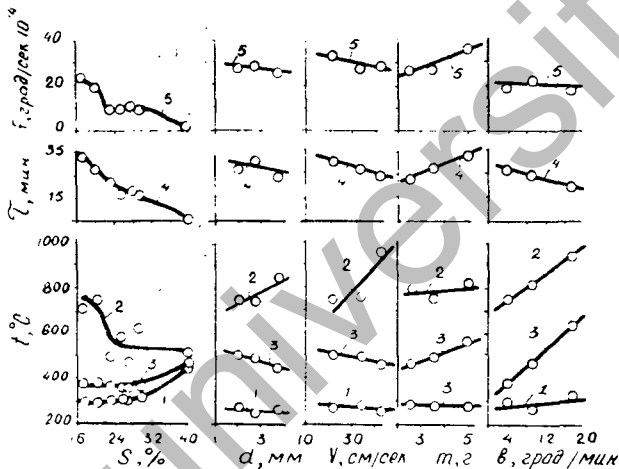


Рис. 45. Зависимость температуры начала (1), максимального нагрева (2), конца (3), продолжительности (4) и площади F (5) эффекта от содержания серы (S), крупности гранул (d), скорости воздуха (v), массы вещества (m) и скорости нагревания (v).

тепловым эффектом исследуемого процесса. На термограммах полупродуктов основному эффекту сопутствует дополнительный экзо-эффект, природа которого будет обсуждена ниже. При измерении площади основного эффекта размер дополнительного эффекта не учитывали. Результаты основной серии экспериментов приведены на рисунке 45.

Влияние содержания серы изучали при постоянных навеске вещества 3,52 г, крупности гранул 1,5+2,5 мм, скорости воздуха 31,8 см/сек и нагревания 4,24 град/мин. Тем-

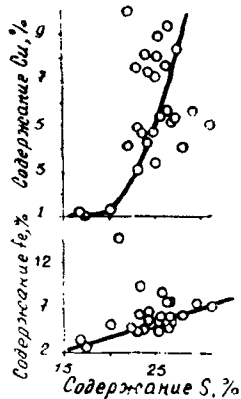


Рис. 46. Зависимость содержания железа и меди от концентрации серы в молибденовом промпродукте.

пература начала эффекта для полупродуктов с любым содержанием серы постоянна (300°), чистый молибденит возгорается при 445° . меньшая температура возгорания полупродукта объясняется содержанием в нем сравнительно легко воспламеняющихся халькопирита и пирита [1, 2]. С повышением содержания серы концентрация железа в полупродукте не уменьшается (рис. 46), чем и обусловлено постоянство температуры начала эффекта. Зависимость температуры максимального нагрева от концентрации серы оказывается убывающей, сложной формы, с заметным разбросом точек в нижней ее части. При концентрации серы более 20% температура пика резко понижается с $715\text{—}750$ до $475\text{—}625^\circ$, составляя для чистого молибденита 520° . Симбатно с этим убывает и площадь пика.

Известно, что с увеличением массы термоактивного вещества площадь пика должна увеличиваться. Нарушение этой закономерности свидетельствует о переходе режима взаимодействий в диффузионную область, трудно поддающуюся дифференциально-термическому анализу [294—297]. Именно поэтому на термограмме молибденита (рис. 46) кривые ДТА и температуры испытуемого вещества после записи пиков не возвращаются соответственно на исходный уровень и кривую нагревания эталонного вещества. В этом случае температура конца эффекта и его длительность становятся формальными ха-

рактическими пика, относящимися, по-видимому, к завершению кинетической стадии процесса. Температура возгорания для всех испытуемых веществ находится в области 300—450°, при которой, как указано выше, наступление диффузионного режима весьма вероятно ввиду образования плотной оболочки трехокиси молибдена. Переходу в этот режим обязательно предшествует кинетический период, на протяжении которого толщина оболочки меньше некоторой критической.

Судя по полученным данным, при определенной концентрации серы резко увеличивается диффузионное сопротивление этой оболочки. Трехокись молибдена плавится при 795°, ферримолибдат $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ — при 956° [298], молибдаты меди CuMoO_4 и $3\text{CuO} \cdot 2\text{MoO}_3$ — соответственно при 850 и 870° [299], а их образование (в той же последовательности) возможно при 700 [300] и 300—700° [301]. Эвтектическая смесь трехокиси с ферримолибдатом плавится при 722° [298], с молибдатом меди — при 710° [299]. Поскольку температуры пиков при термографировании высокосернистых (более 20%) концентратов не превышают 625°, то образование жидкой фазы маловероятно и причина роста диффузионного сопротивления должна быть иной. Правда, по данным А. Н. Зеликмана и Л. В. Беляевской [301], в системе CuMoO_4 — MoO_3 эвтектика плавится при 560°, однако в работе Р. Колмюллера, опубликованной позже [299], утверждается, что этой

температуре соответствует полиморфное превращение молибдата меди.

По данным рисунка 45, резкое увеличение содержания меди в продукте приходится как раз на концентрацию серы более 20%. Следовательно, наиболее вероятной причиной перехода режима окисления в диффузионную область является образование новой модификации молибденовоокислой меди. Аналогично этому (без образования жидкой фазы) переходит в диффузионную область и окисление чистого молибденита, но в данном случае за счет плотной трехокиси молибдена. В отличие от продукта с малым содержанием серы в молибдените неизбежно слипание частиц, чему способствует их окатывание. Зерна здесь получаются компактными. Вероятно, поэтому толщина пленки трехокиси достигает критической и окисление замедляется.

С целью более четкого выявления термокINETических закономерностей термографически исследовались продукты, содержащие 19,9% серы. Судя по величине температуры конца эффекта, процесс для всех испытуемых образцов заканчивается в диффузионной области, поэтому осуществление чисто кинетического режима на всем протяжении эффекта даже при малой концентрации серы маловероятно, с чем и связано убывание ширины эффекта с ростом содержания термоактивного вещества.

Влияние крупности гранул изучали при средней скорости нагревания 8,82 град/мин,

скорости воздуха 31,8 см/сек и массе образца 3,52 г. Температура начала эффекта с увеличением размера гранул несколько снижается, что свидетельствует о некотором ухудшении отвода тепла. С этим согласуется рост температуры пика. За счет протекания реакции при более высоких температурах закономерно сокращается продолжительность эффекта; площадь же его изменяется очень мало, чуть уменьшаясь для крупных гранул. Последнее вызвано влиянием диффузионных факторов, так как в этом случае процесс заканчивается при более низкой температуре, при которой их проявление наиболее вероятно.

Влияние скорости воздуха (при крупности 1,5—2,5 мм, скорости нагревания 8,74 град/мин и прежней навеске) аналогично влиянию крупности, только температура пика увеличивается более резко, достигая при максимальном расходе 960°. Это явное свидетельство большой роли диффузионных факторов, которая усугубляется плавлением трехокси молибдена и ферримолибдата. Некоторое понижение температуры начала эффекта указывает на то, что эта характеристика относится не столько к воспламенению, температура которого должна увеличиваться при больших скоростях газового потока, сколько к началу окисления. Трудность разграничения этих характеристик на кривой ДТА вынуждает вести параллельный анализ газовой фазы, в результате таким методом

было установлено [283], что окисление дисперсных частиц молибденита наступает при 200—300°, примерно на 150—250° раньше воспламенения. Поскольку методика расширения начала эффекта по Г. О. Пилюяну преследует цель максимально приблизить величину площади пика к выделяемому теплу химической реакции, больше оснований называть эту точку на полученных авторами [293] термограммах температурой начала окисления. Однако в общем случае правильнее учитывать оба аспекта. С этой точки зрения более низкую температуру начала эффекта на термограммах полупродукта можно объяснить и более ранним его окислением по сравнению с молибденитом, не разрыхленным инертными компонентами.

Увеличение массы образца (при скорости нагревания 8,84 град/мин, скорости воздуха 31,8 см/сек, размере гранул 1,5—2,5 мм), как и следовало ожидать, не влияет на температуру начала эффекта, площадь же пика расширяется в основном за счет продолжительности процесса. Неизменность скорости воздуха и размера гранул обуславливает относительное постоянство температуры пика, а некоторый рост ее может быть следствием аккумуляции тепла верхним слоем за счет нижнего в более высоком слое навески.

Рост скорости нагревания всегда сопровождается увеличением всех температурных характеристик пика, что подтверждается съемкой термограмм продукта (скорость воздуха

31,8 см/сек, размер гранул 1,5—2,5 мм, масса образца 3,52 г). За счет увеличения температуры процесса продолжительность его сокращается, а площадь пика остается неизменной. Последнее является неизменным условием при определении кажущейся энергии активации (E) по формуле [302]

$$\frac{1}{T_m} = A - \frac{R}{E} \ln b, \quad (3-11)$$

где T_m — температура пика (имеется в виду температура максимального перегрева), °К; b — скорость нагревания, град/сек; R — газовая постоянная, равная 1,99 кал/моль·град; A — константа. При скоростях нагревания 3,61; 9,00 и 17,40 град/мин значения T_m составили 748, 815 и 930°. Подставляя их в уравнение (3—11) с переводом в нужную размерность, по методу наименьших квадратов нашли угловой коэффициент и из него кажущуюся энергию активации, равную 19450 кал/моль. Сравнивая ее с вышеприведенными значениями для условий кипящего слоя, замечаем, что она ниже их примерно в два раза. Это еще одно свидетельство лимитирования процесса газовой диффузией, что вполне объяснимо с учетом образования жидкого продукта окисления. Необходимо иметь в виду и то, что полученная величина кажущейся энергии активации относится к сложному процессу окисления нескольких сульфидов. И хотя среди них молибденит преобладает, найденная кинетическая константа

относится к нему лишь косвенно. Погрешности расчета могут быть связаны также с частичным образованием молибдатов меди, железа и кальция [283].

Для выяснения природы дополнительного эффекта (рис. 45, А) в продукт подмешивали 10% сажистого углерода. На термограмме этой смеси был обнаружен предэффект той же формы, что и на термограмме продукта с таким же содержанием серы (19,9%). Температуры начала эффекта и пика увеличились соответственно с 320 и 385° до 360 и 510°, а площадь эффекта — с 4050 до 9150 град/сек. Полагая ее пропорциональной массе углерода в навесках, получим концентрацию его в продукте, равной 6,67%, что находится в пределах обычного содержания. Площадь дополнительного эффекта на термограмме полупродукта с 19,9% S составляет 1,907% от площади основного эффекта. Таким образом, вклад углерода в тепловой баланс обжига полупродукта переоценивать не следует.

Продолжительность основного эффекта во всех опытах не превышала 35 мин. Съемку термограмм прекращали после завершения формирования достаточно длинного линейного участка за пиком дифференциальной кривой, поэтому анализ отгарков на выход окисленного молибдена относился к более продолжительному периоду обжига (но не свыше часа). Полнота окисления молибдена в остатках от термографирования образцов колебалась от 56,8 до 100,0%, составляя в сред-

нем по всем опытам с содержанием серы 19,9% около 93,4%; в огарке молибденита доля окисленного молибдена составила всего 54,44%. Таким образом, в условиях термографирования полнота окисления молибденитовых продуктов оказалась недостаточной. Причиной тому могли быть малая продолжительность обжига, слишком высокие или низкие температуры, а также неподвижность слоя, способствующая проявлению тормозящего эффекта стыковки между гранулами.

Переработка молибденитового некондиционного концентрата на молибдат кальция была начата в 1941 г. Обжиг дисперсного материала вели в одноподовых печах. Продолжительность операции составляла 6—8 час при съеме готового огарка 25—30 кг/м² пода. Тяжелый ручной труд при перемешивании сопровождался пылевыносом и потерями молибдена. В 1958 г. в Институте цветных металлов им. М. И. Калинина проведены исследования [303] по обжигу дисперсного полупродукта в печи КС с площадью пода 0,03 м². Полупродукт содержал 17,50% серы. В огарке от обжига при 600°, скорости воздуха 7—9 см/сек и производительности 2,2—2,4 т/м²·сутки оставались только сотые доли процента серы. Но в пыли, выход которой составлял 36,5—54,4%, степень окисления молибдена не превышала 85,5%. Что делать с такой пылью — в статье не сообщалось. Возврат тонких фракций в кипящий

слой способствовал бы увеличению пылевывноса и, кроме того, нехватало бы тепла на автогенное ведение процесса. При внедрении этого способа обжига в 1963 г. на Балхашском горно-металлургическом комбинате было найдено наиболее естественное решение проблемы: пыль стали дополнительно обжигать в тех же подовых печах, которые предполагалось заменить аппаратами КС. В полном соответствии с данными предварительных испытаний [303] в промышленных условиях пылевывнос составил 40—50%, но степень окисления молибдена понизилась до 75%. По существу, в цехе имеются два обжиговых передела, каждый на половину суммарной производительности. Извлечение молибдена в огарки, направляемые на выщелачивание, по данным годовых балансов на БГМК, составляет 96,4% от содержания его в концентрате. Потери молибдена являются прямым следствием сложной технологии обжига.

Подобная же сложность технологии характерна и для обжига стандартных молибденовых концентратов. Так, на заводе «Электроцинк» пыль печей КС окисляют до нужной кондиции во вращающейся трубчатой печи, ради замены которой (из-за невозможности точного регулирования температуры по длине печи, ведущей к местным перегревам, оплавлению, комкованию и недостаточному окислению комков, налипанию материала на стенки, возгонке трехокси молибдена) и

был внедрен этот метод обжига. А. Н. Зелиман считает радикальным средством избавления от этой сложности предварительную грануляцию концентрата [283], что позволило бы возвращать неполно окисленную пыль на окатывание. Исследования [291] подтвердили такую возможность³, однако при этом вскрылись новые проблемы. Оказалось, что при обжиге гранулированного материала (размером до 2 мм) из печи выносятся гораздо более тонкая пыль, из которой фракция со средним размером 6,2 мкм улавливается в циклоне (60%), а остальная ее часть крупностью около 2,5 мкм может быть собрана только фильтром с рукавами из стеклоткани при поддержании в нем температуры 200° для устранения конденсации серной кислоты.

Появление более тонкой пыли объясняется взаимным истиранием гранул при «кипении». Если применить грануляцию для обжига некондиционного концентрата, то образование в печи КС очень мелких классов неизбежно приведет к увеличению и без того немалых механических потерь; кроме того, придется заменить относительно простую систему грубого пылеулавливания (циклон —

³ Интересно, что режим окисления гранул диаметром 2,5 мм при температурах 550—620° оказался кинетическим. При гранулировании добавляли 5—6% бентонитовой глины, и, вероятно, поэтому эффект взаимной стыковки частиц молибденита практически отсутствовал.

пылевая камера) на сложную. А главное — неизвестно, удастся ли сохранить автогенность процесса при введении в шихту некондиционной пыли. В том же исследовании [291] убедительно показано, что при непрерывном обжиге в печи КС принципиально невозможно достичь 100%-ной полноты прохождения реакции ввиду быстрого перемешивания загружаемых частиц с ванной постоянно разгружаемого материала. Время от загрузки до выгрузки различных частиц колеблется от близкого к нулю до превышающего во много раз среднее, необходимое по наиболее известной формуле $\tau = M/m$ (M — общая масса материала, находящегося в ванне печи, m — загрузка в единицу времени). Это еще один порок печи КС, для устранения которого требуется сооружение многоподовых агрегатов. Но в этом случае резко усложняется служба подин (засорение и истирание колпачков), повышаются потери напора газа и сильнее измельчаются частицы. Для обеспечения высокой температуры над слоем (во избежание насталеобразования) подсосы атмосферного воздуха через узел загрузки недопустимы, что может быть достигнуто только избыточным давлением в печном пространстве (герметичность шлюзовых затворов при работе на дисперсном материале весьма условна; герметизация узла загрузки при подаче в печь КС гранул вообще не решенная проблема). Ввиду этого цеховая атмосфера постоянно заражена сернистым газом. Та-

Влияние температуры (t), диаметра гранул (d), расхода воздуха (q), содержания серы (S) и продолжительности процесса (τ) на полноту окисления молибдена *

$T, ^\circ\text{C}$	$d, \text{мм}$	q , кратность к теоретически необходимому	τ , мин	Полнота окисления молибдена (%) при содержании серы, %			
				17,1	19,9	25,4	26,8
400	9-12	3	60	68,40	35,00	48,40	49,30
450	9-12	3	60	89,95	77,10	80,72	68,80
500	9-12	3	60	93,73	90,92	86,70	93,33
550	9-12	3	60	98,30	97,32	91,10	99,90
600	9-12	3	60	98,50	99,16	99,78	99,90
650	9-12	3	60	99,00	99,27	99,90	99,80
700	9-12	3	60	99,10	99,10	99,92	99,90
750	9-12	3	60	99,20	99,15	99,80	99,83
800	9-12	3	60	99,20	99,21	99,96	99,94
600	6	3	60	99,10	98,90	99,80	99,80
600	9	3	60	99,10	99,87	99,60	99,70
600	12	3	60	98,92	98,92	99,70	99,50
600	15	3	60	99,00	99,12	99,60	99,72
600	9-12	3	15	62,20	69,10	75,00	80,50
600	9-12	3	30	86,80	89,97	92,62	96,20
600	9-12	3	45	94,73	98,00	99,00	99,42
600	9-12	2,5	60	98,16	99,13	99,70	99,73
600	9-12	2,0	60	98,25	98,92	99,72	99,68
600	9-12	1,5	60	98,33	98,76	99,25	99,71
600	9-12	1,0	60	98,11	99,06	99,32	99,53

* Анализы выполнялись в центральной лаборатории БГМК.

ким образом, печь КС для обжига молибденового концентрата не представляется перспективным агрегатом, и ее преимущества можно рассматривать только относительно подовых способов.

В связи с этим при содружестве коллективов ХМИ АН КазССР и БГМК были проведены лабораторные и полупромышленные испытания шахтного обжига гранулированного некондиционного концентрата [39, 304—306], результаты которых позволили выбрать оптимальный вариант способа.

Первые опыты провели на установке периодического действия, подобно изображенной на рисунке 14. Диаметр реактора 20 мм. Окатывание вели на воде; перед загрузкой в реактор материал высушивали. Чтобы исключить неизотермичность зоны обжига и влияние стыковки, гранулы размещали на решетке в один слой. Навеска материала во всех опытах составляла 4,0—4,2 г. Результаты экспериментов приведены в таблице 23.

Для продуктов с любым содержанием серы полнота окисления молибденита $>98,5\%$ достигается при 600° и с дальнейшим увеличением температуры до 800° повышается, составляя более $99,0\%$. Не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на окисление увеличение диаметра гранул с 6 до 15 мм, а также снижение кратности расхода воздуха до теоретически необходимого. Все это свидетельствует о том, что газовая диффузия не

является лимитирующей стадией при окислении крупных гранул, по крайней мере, при температурах 600—800°. Такие гранулы после обжига оказываются покрытыми сетью трещин, которые вместе с порами, образующимися при испарении воды, обеспечивают более высокую их газопроницаемость по сравнению с мелкими гранулами. Декриптация крупных гранул более вероятна потому, что разность температур между их поверхностью и центром гораздо больше, и это вызывает большие механические напряжения разрыва.

Как указывалось выше, лимитирующими стадиями окисления молибденита служат реакции образования окисульфидов (3—3) и (3—4). Следовательно, кинетика превращения дисульфида в трехокись молибдена должна подчиняться уравнению первого порядка

$$a = 1 - \exp(-kt),$$

которое совпадает с уравнением кинетики топочимического процесса для случая образования пластинчатого продукта на готовых центрах [179]. Применимость последнего к окислению MoS_2 оправдана тем, что молибденит имеет слоистую структуру и микрочастицы его в концентрате находятся в виде пластинчатых чешуек, а окисульфиды, согласно вышеописанного механизма окисления молибденита, предполагаются изоструктурными с исходным веществом. Кроме того,

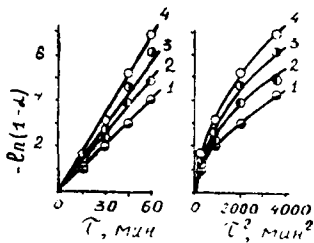


Рис. 47. Зависимость степени окисления молибденита в концентратах, содержащих 17,1— (1); 19,9 — (2); 25,4 — (3); 26,8% — (4) серы, от времени при порядке процесса, равном 1 и 2.

и форма конечного продукта — частиц трехокси молибдена, если она получена не через расплав, также близка к пластинчатой [307, 308]. Однако требование присутствия до начала реакции готовых центров роста новой твердой фазы, по всей вероятности, не соблюдается, так как переход электрона в зону проводимости и формирование активных участков, пригодных для адсорбции кислорода (о чем говорилось выше), является следствием нагревания системы и потому должно рассматриваться как самостоятельная стадия ($\sigma \neq 0$). Таким образом, в случае лимитирования процесса топохимическим актом можно ожидать соответствия кинетических зависимостей уравнению Колмогорова — Ерофеева с показателем n не менее 2.

На рисунке 47 приведены результаты обработки данных таблицы 23 для 600° в предположении $n=1$ и $n=2$. Из этих данных видно, что линейные зависимости в координатах $\ln(1-a) - \tau$ и $\ln(1-a) - \tau^2$ проявляются только при $n=1$. Следовательно, окисление молибденита не является топохимическим процессом и лимитируется химической стадией. Рост константы скорости с увеличением содержания серы можно объяснить повышением дисперсности молибденита, что вполне естественно, так как при селективной флотации стандартного концентрата в некондиционном продукте остаются относительно крупные и сросшиеся с пиритом и халькопиритом частицы. Чем чище стандартный кон-

центрат (а к этому стремятся из-за его большей цены), тем тоньше предварительный помол и тем больше дисперсного молибденита остается в некондиционном продукте, что способствует росту средней удельной поверхности минерала. Полученные результаты свидетельствуют также о том, что при 600° молибдаты образуются лишь в той степени, какая недостаточна для искажения формально-кинетических зависимостей.

С технологической же точки зрения содержащиеся в огарке молибдаты кальция, меди и железа не препятствуют извлечению молибдена в товарный молибдат кальция по схеме содового выщелачивания [283—286]. Так, при четырех-, пятистадийном противоточном выщелачивании извлечение молибдена в раствор составляет 97,5—98%, а с внедрением для выщелачивания импеллерной флотомашины [309, 310] оно стало выше 98%. Суммарное извлечение молибдена из полупродукта в молибдат кальция не превышает 94,7% [311]. Основная часть потерь (3,6 из 5,3%, или 67,9%) приходится на механические по обжиговому переделу, незначительный процент приходится на отвальные хвосты за счет неполноты сжига. Поэтому дополнительное извлечение молибдена возможно при лучшем осуществлении головной операции.

Непрерывный обжиг гранулированного полупродукта вели на установке, подобной вышеописанной (рис. 16). Диаметр

реактора из нержавеющей стали — 70 мм, высота — 350 мм. Концентрат, содержащий 16,7% серы, 20% молибдена и 8,5% углерода, окатывали на грануляторе с диаметром чаши 170 мм при подаче в качестве связующего воды. В опытах использовали фракцию 4,7—7,3 мм для гарантии соотношения между диаметром реактора и максимальным размером гранулы 10 : 1, необходимого для опускания гранул без механического заклинивания. Промпродукт возгорался при температуре воздуха 500—550°, дальнейший обжиг вели без подогрева. Скорость газа изменяли от 2,2 до 26,0 см/сек, считая на свободное сечение шахты. При каждом заданном значении скорости определяли максимальную производительность печи, при которой получался кондиционный огарок (полнота окисления молибдена не ниже 98,0%) без нарушения непрерывности опускания гранул (вследствие оплавления). Результаты приведены в таблице 24 и на рисунке 48.

Полученная зависимость может быть охарактеризована следующим образом. При увеличении скорости воздуха с 2,2 до 8,7 см/сек производительность печи возрастает примерно в три раза при отсутствии задержек в опускании гранул. Начиная со скорости 10,9 и до 17,4 см/сек, с прогрессирующей частотой наблюдаются кратковременные зависания материала в шахте, которые не завершаются «закозлением» лишь при столь же резком уменьшении производительности печи. При

Таблица 24

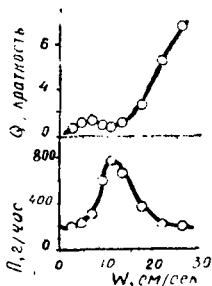
Зависимость производительности (П) лабораторной печи от скорости воздуха (w)

Рис. 48. Зависимость производительности (П) лабораторной печи от скорости воздуха (W).
 Q — расход воздуха от теоретически необходимого.

w , см/сек	П (по огарку)		Расход воздуха, кратность к теоретически необходимому	Примечание
	г/час	т/м ² ·сутки		
2,2	194	1,210	0,67	Опускание без задержек
4,3	230	1,343	1,14	То же
6,5	310	1,982	1,26	»
8,7	595	3,710	0,88	»
10,9	775	4,830	0,84	Задержка через 180 мин
13,0	672	4,190	1,16	40 мин
17,4	388	2,420	2,69	5 мин
21,7	233	1,452	5,60	Зона обжига в верхнем слое
26,0	204	1,272	7,67	То же

скорости 21,7 см/сек зона обжига выходит на верхний слой гранул и при попытке опустить ее вглубь путем увеличения производительности немедленно происходит заклинивание шахты блоком оплавленных гранул. С увеличением скорости воздуха производительность не меняется. Высокая степень окисления молибдена (около 99,0%) достигается даже при расходе воздуха, несколько ниже теоретически необходимого. Вероятно, часть кислорода поступала в шахту из ат-

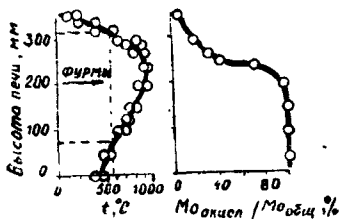


Рис. 49. Распределение температуры и степени окисления молибдена по высоте лабораторной шахтной печи.

мосферного воздуха через узел разгрузки за счет геометрического напора.

При малых скоростях газа в печи обжиг идет в диффузионном режиме, так как с увеличением их реакции ускоряются (соответственно растет производительность печи). Гранулы верхних слоев начинают окисляться в атмосфере с недостатком кислорода, а выделяемое тепло в значительной степени утилизируется слоем. При скоростях воздуха более 21,7 см/сек реакция ускоряется мало, так как сернистый ангидрид и избыток тепла легко отводятся с отходящими газами. Несмотря на малую производительность печи, скорость окисления максимальна, потому что зона обжига распространена вглубь не более, чем на 2—3 гранулы, т. е. приблизительно на 15 мм (при погружении термопары в шахту температура поверхностного слоя составила 900—930° и на глубине 15 мм снизилась до 550°). При умеренных же скоростях, в частности при 6,5 см/сек, область, ограниченная температурами 550°, занимает 245 мм (рис. 49).

Из соотношения производительностей и высот зон обжига находим, что при скорости воздуха 21,7 см/сек реакция идет быстрее, чем при скорости 6,5 см/сек в 12,3 раза. На этом примере можно убедиться, что интенсификация процесса не может быть самоцелью при освоении металлургического агрегата. Полученные данные свидетельствуют, что в шахтной печи при ведении обжига в диф-

фузионном режиме печное пространство используется лучше, чем в кинетическом, и при этом удельная производительность не менее чем в 1,5 раза выше по сравнению с обжигом аналогичного материала в лабораторной печи КС (по данным [303], — 2,2—2,4 т/м²·сутки).

Таким образом, при непрерывном обжиге в верхнем слое, как и при периодическом обжиге однослойной засыпки, реализуется кинетический режим окисления молибденита. При размещении зоны обжига в глубинных слоях проявляется более близкая аналогия с термографическим окислением многослойной навески, которое также идет в диффузионном или переходном (при скоростях 10,9—17,4 см/сек) режиме. В этом случае сходство простирается и на форму температурных зависимостей по времени с явно выраженным максимумом. Только ширина «эффекта» (зоны обжига) намного больше (около 133 мин), чем и объясняется высокая (99,0%) степень окисления молибдена. Последнюю определяли анализом проб, взятых на различных уровнях шахты после специального «замораживания» слоя.

Предельная температура непрерывного обжига составляет 930°. Выше ее гранулы свариваются в блок, что, как указывалось выше, является следствием плавления трехоксида молибдена и основной массы молибдатов.

Очевидная аналогия полученных результатов с окислительным спеканием медезлек-

тролитных шламов с содой в неподвижном слое и на лабораторной установке непрерывного действия (соответственно в кинетическом и диффузионном режиме) позволила, минуя стадию укрупненно-лабораторных испытаний, перейти к проверке способа в полупромышленном масштабе.

Молибденовый промпродукт, поступающий в переработку на молибдат кальция, содержит 25—27% влаги. По существующей технологии обжига в печи КС требуется его подсушка до влажности 7—8%. Эта операция нужна и перед окатыванием. С этой целью проведены исследования [305] по определению влияния влажности шихты, а также параметров работы чашевого гранулятора на показатели окатывания промпродукта.

По представлениям Клатта [312], на тарельчатом грануляторе при смачивании концентрата каждая частица покрывается пленкой воды. При соприкосновении пленки соседних частиц объединяются в оболочку, удерживающую внутри себя определенную массу концентрата силами поверхностного натяжения жидкости. Более сухой концентрат может прилипать к такому ядру окатышей. В соответствии с этим при производстве мелких окатышей необходимо загружать свежую шихту непосредственно под водяные форсунки и доводить угол наклона окомкователя до 50°. Наоборот, при изготовлении крупных окатышей следует по возможности удалить место загрузки свежей шихты от

места подачи воды (например, шихту — в нижнюю, воду — в верхнюю часть чаши), уменьшить угол наклона тарели, повысить высоту ее борта примерно на 20%, одновременно снизив на 15% число оборотов.

С. В. Базилевич [313] рассмотрел комплекс сил, действующих на окатыш, расположенный у борта гранулятора. Для сокращения длительности формирования окатышей и увеличения производительности он рекомендует повышать скорость вращения гранул, что возможно за счет роста угла наклона тарели до некоторого предела. Исследователи Чехословакии изучили влияние влажности шихты на прочность сырых окатышей [314]. Абсолютная величина удельного разрушающего усилия при окомковании одной и той же шихты зависит только от ее влажности. Показано, что существует лишь одно оптимальное содержание влаги в комкуемой шихте, позволяющее получить окатыши максимальной прочности.

При изучении гранулятора как объекта автоматического регулирования [69] установлено, что наиболее приемлемым регулирующим воздействием является влажность. Важен и фракционный состав исходного материала, так как существует зависимость прочности гранул от его насыпного веса [50]. В. И. Коротич попытался найти количественные зависимости прочности сцепления от влажности, гранулометрического состава и природы сыпучего материала [70].

Он отмечает, что с уменьшением размеров зерен благодаря увеличению числа контактов частичек в единице объема материала возрастает сила сцепления (на единицу площади). Многофракционные смеси обладают значительно большей прочностью, чем однородные. Важна также природа твердой фазы: химико-минералогический состав, наличие коллоидных составляющих, состояние поверхности частичек и их внешняя форма. Связность в объеме тонкоизмельченного материала определяется четырьмя основными типами сил: капиллярного взаимодействия, молекулярного взаимодействия тонких водных пленок, механического и коллоидного сцепления. Прочность влажного материала определяется главным образом 1-м и 2-м типами сил, а высушенного — образованием коллоидных пленок или выделением новых веществ, цементирующих отдельные зерна.

В работе венгерских ученых [315] показано, что если шар катится по мелким зернам, то при определенных отношениях их диаметров, угла трения и т. д. зерно вдавливаются в шар, чем объясняется работа тарельчатых грануляторов. Наконец, в обзоре теоретических взглядов на окомкование [48] высказывается мнение, что гранулометрический состав — главное. Особенно вреден недостаток тонких классов и преобладание более крупных частиц приблизительно одинаковых размеров. Второй по важности фактор — пластичность пшхты. Основным пластификато-

ром служит вода, но добавление таких веществ, как бентонит, крахмал и т. п. способствует повышению пластичности, увеличивая поверхностное натяжение и способствуя наиболее плотной упаковке частиц окатышей. Благоприятное влияние таких добавок не является результатом их склеивающего действия. При прокаливании окатышей с полным удалением всей адсорбированной и химически связанной воды их прочность снижается практически до нуля. При плохой смачиваемости (например, флотационных концентратов) прочность сырых окатышей столь же мала, как и сухих гранул.

Задачей исследований по окатыванию полупродукта было определение условий получения крупных гранул (6—15 мм)⁴, обладающих достаточной прочностью при высокой производительности гранулятора. В соответствии с этим вода подавалась в верхнюю часть тарели, промпродукт — в нижнюю. Изменяли влажность исходного материала, угол наклона и скорость вращения чаши (диаметр 1000 мм, высота борта 160 мм). Контролировали выход годной фракции, мелочи (—6 мм) и крупных гранул (+15 мм), а также производительность по

⁴ Максимальный размер гранул ограничивается диаметром загрузочной трубы шахтной печи (при диаметре ее 150 мм допустимый размер гранулы составит 15 мм), минимальный размер определяется недопустимостью заполнения мелкими гранулами промежутков между самыми крупными при рядовой их упаковке.

Показатели окатывания молибденового промпродукта на грануляторе с диаметром чаши 1 м

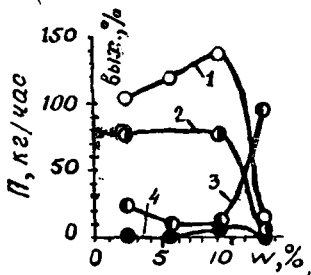


Рис. 50. Зависимость производительности (П) гранулятора (1) и выхода классов 6—15 мм (2), —6 мм (3), +15 мм (4) от влажности исходного материала (w).

Влажность промпродукта, %	Угол наклона чаши, град	Скорость вращения, об/мин	Влажность гранул, %	Выход классов, %		
				—6 мм	6—15 мм	+15 мм
2,3	44	16	14,5	23,0	77,0	0,0
5,4	44	16	14,0	9,2	90,8	0,0
9,1	44	16	16,0	20,5	77,3	2,2
12,5	44	16	16,0	93,4	6,6	0,0
12,5	42	16	15,5	83,5	16,7	0,0
11,0	40	16	15,0	58,2	41,8	0,0
11,5	38	16	Не опр.	65,7	34,3	0,0
11,5	44	32	15,5	58,3	41,7	0,0
15,5	42	32	16,0	15,2	84,8	0,0
15,5	40	32	16,5	0,0	37,1	62,9

основному классу. Исходный продукт с 20% серы содержал 97,2% фракции —0,063 мм. Результаты экспериментов представлены в таблице 25 и на рисунке 50.

Полученные данные позволили уточнить характер влияния трех основных факторов скатывания (скорость образования ядер, скорость собственного вращения гранул, время нахождения в ванне). Так, скорость образования ядер, оказывается, более непосредственно связана с площадью орошения. Последняя определяется конфигурацией ванны. При уменьшении наклона чаши и увеличе-

нии числа оборотов площадь орошения увеличивается. Увеличение влажности материала ухудшает его сыпучесть, он размазывается по чаше, и это также увеличивает площадь орошения. Часть ядер содержится уже в исходном материале, поэтому чем влажнее материал, тем больше выход мелочи. При некотором критическом содержании влаги (в данном случае 15,5%) характер гранулирования резко изменяется: из мелких и средних по размеру гранул образуются крупные конгломераты. Скорость собственного вращения гранул, также как и продолжительность окатывания, зависит не только от числа оборотов и угла наклона чаши, но и от влажности исходного материала. В ванне с влажным рыхлым материалом гранулы вследствие большего трения поднимаются на более высокий уровень и при обратном скатывании развивают большую вращательную скорость. По этой же причине возрастает емкость ванны которой определяется продолжительность скатывания.

Использование этих представлений оказывается достаточным для объяснения полученных данных и: выбора оптимальных условий гранулирования [305]. Максимальная производительность гранулятора 135—140 кг/час по фракции 6—15 мм достигается при скорости вращения 32 об/мин, угле наклона чаши 38°, влажности исходного материала около 9%. Средняя прочность сырых гранул составляет 0,5—0,8 кг/гранулу,

у сухих она увеличивается до 1,4 кг/гранулу, что объясняется наличием в промпродукте жидкого стекла, частично остающегося в концентрате после флотации, а также высоким содержанием тонких классов. Выход годного класса составляет более 90%, фракция +10 мм почти не образуется, а мелочь (-6 мм) может быть использована в качестве оборотного материала для увеличения производительности гранулятора.

Испытания гранулятора с диаметром чаши 1600 мм и высотой борта 200 мм при полупродукте влажностью 6,4—7,4% при расходе воды 5,8—7,6% к весу сухого материала показали, что развиваемая им производительность по годному классу до 500 кг/час является достаточной для промышленных условий. С увеличением диаметра гранулятора в 1,6 раза производительность возросла в 3,57 раза, что примерно соответствует кубическому закону моделирования, соблюдаемому применительно к окатыванию и другим материалам [316]. Прочность сырых гранул увеличилась до 1,12 кг/гранулу, вероятно, вследствие усиления эффекта вдавливания [315] в более тяжелой ванне. При падении с 1 м на бетонное основание все гранулы остались целыми. Это гарантирует сохранение фракционного состава при подаче гранул в шахтную печь.

Полупромышленная печь для обжига молибденового промпродукта представляла собой шахту, изготовленную из жароупорного

бетона толщиной 50 мм, закрытую с внешней стороны сварным кожухом. Шахта высотой 2400 мм была выполнена с расширением книзу (конусность 1 : 50), средний диаметр ее — 350 мм. Для лучшего использования объема печь имела пять фурменных поясов, размещенных с интервалом 350 мм, из которых в четыре нижних подавали 1,3 м³/мин воздуха от вентилятора под давлением 50 мм вод. ст., а верхний служил для подсоса атмосферного воздуха с целью разбуживания отходящих газов по влажности (разрежение в отводном газоходе 5—10 мм вод. ст.). К нижней части печи был приварен разгрузочный конус, находящийся под разрежением отводного газохода, что способствовало охлаждению огарка и препятствовало выходу сернистого газа в цеховую атмосферу.

Перерабатывая гранулированный (6—15 мм) промпродукт, содержащий 18% серы, при производительности 100 кг/сутки по огарку получили среднюю степень окисления молибдена 98,3%. Распределение температуры по высоте печи (рис. 51, а) свидетельствует о локализации максимума в области четвертого фурменного пояса. Это объясняется сложением газовых потоков от всех дутьевых поясов. Так, при равной подаче воздуха в каждый пояс скорость газового потока в нижнем поясе составила 5,6, во втором — 11,2, в третьем — 16,8, в четвертом — 22,4 см/сек. По данным лабораторных испытаний (табл. 24 и рис. 48), последнее соответствует

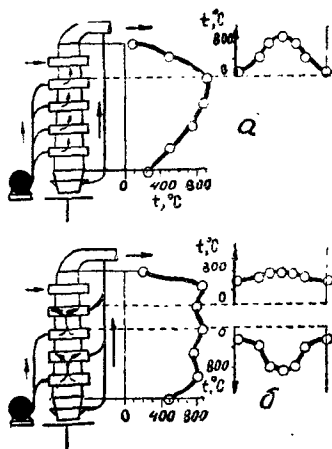


Рис. 51. Схема полупромышленной шахтной печи для обжига молибденового промпродукта с распределением температур по вертикальной оси и горизонтальным сечениям шахты. *а* — печь с четырьмя дутьевыми фурменными поясами; *б* — печь с двумя дутьевыми и двумя отсасывающими поясами.

кинетическому режиму окисления с удельной производительностью печи около $1,40 \text{ т/м}^2 \cdot \text{сутки}$. Полупромышленная же печь дала $1,04 \text{ т/м}^2 \cdot \text{сутки}$. Распределение температуры по горизонтальному сечению в области четвертого фурменного пояса показывает (рис. 51, *а*), что высокие температуры (до 950°C) концентрируются у оси шахты, а периферийные участки охлаждены до $180\text{—}200^\circ$, т. е. не достигают температуры возгорания (300°). Подобная локализация зоны обжига, как отмечалось выше, характерна для кинетического режима окисления. В области нижних поясов реализуется диффузионный режим, чем и обеспечивается полный обжиг периферийных гранул, опускающихся с уровня четвертого фурменного пояса.

В дальнейших испытаниях организация газового потока была изменена (рис. 51, *б*). Для исключения сложения газовых потоков дутьевые пояса чередовали с отсасывающими. Скорость газа в шахте в области каждого дутьевого пояса достигла $11,2 \text{ см/сек}$, что соответствует максимальной для диффузионного режима (табл. 25). При этом распределение температуры по вертикальной оси шахты стало равномернее и максимум редко превышал 850°C . Выровнялась температура и в горизонтальных сечениях, особенно в области отсасывающих поясов, хотя осевая концентрация ее сохранилась. Последнее свидетельствует о том, что действительная скорость потока в печи больше, чем заданная.

Неучтенная доля воздуха, по-видимому, под-сасывалась через узел разгрузки за счет об-щего разрежения в печи. Удельная произво-дительность по кондиционному огарку соста-вила $1,56 \text{ т/м}^2 \cdot \text{сутки}$, что находится в обла-сти переходного режима окисления.

В связи с неуклонным ростом и значитель-ным колебанием в течение 1964—1967 гг. (табл. 22) содержания серы в некондицион-ном молибденовом продукте особое внимание в испытаниях уделялось влиянию этого фак-тора. Радикальным решением для исключе-ния данного фактора послужило использо-вание принципа циркуляции части конди-ционного огарка [51], успешно примененно-го для нормализации окислительного спека-ния медеэлектролитных шламов. В печь в смеси с сырыми гранулами, содержащими 24% серы, загружали половину выходящего из печи огарка. Первые испытания провели только на одном дутьевом фурменном поясе. Оказалось, что оптимальная задаваемая ско-рость воздуха в печи равна $17,3 \text{ см/сек}$. Рас-пределение температуры по вертикальной оси аналогично приведенному на рисунке 51, а; максимальная температура не превышала 750° , а в горизонтальном сечении на перифе-рии она не опускалась ниже 650° . Удельная производительность по огарку, отправляемо-му на выщелачивание (товарный огарок), составила $1,3 \text{ т/м}^2 \cdot \text{сутки}$. При меньшем рас-ходе воздуха производительность снижалась, а при большем уменьшалась температура пе-

риферийных участков в горизонтальном сечении, что ухудшало качество огарка. Следовательно, обжиг протекал в кинетическом режиме, и при этом область режимных температур можно было распространить на все горизонтальное сечение.

Сглаживание локализации зоны реакций, обычно наблюдаемой при кинетическом режиме окисления плотного слоя гранул, произошло, конечно, за счет инертных частиц. Находясь в контакте с окисляющимися сырыми гранулами, они поглощают избыточное тепло и тем самым выравнивают температурное поле. Это служит основой для увеличения производительности реактора путем расширения зоны обжига и по высоте печи. Подключив второй дутьевой фурменный пояс с теми же параметрами дутья, получили степень окисления молибденита 98,6% при производительности по товарному огарку $2,6 \text{ т/м}^2 \cdot \text{сутки}$, т. е. вдвое большей, чем с одним дутьевым поясом. Отметим, что на БГМК печь КС прямоугольного сечения $1 \times 4 \text{ м} \cdot \text{м}$ имеет удельную производительность $0,67 \text{ т/м}^2 \cdot \text{сутки}$ по исходному материалу, а по кондиционному продукту обжига — вдвое меньше. Для обеспечения производительности по товарному огарку 3 т/сутки , приемлемой для единицы обжигового оборудования в условиях БГМК, потребуется шахтная печь диаметром $1,2 \text{ м}$.

Специальных устройств для улавливания пыли на полупромышленной установке не

было. Однако на выходе из печи находился горизонтальный участок газохода диаметром 200 мм, в котором скорость газа составляла примерно 1 м/сек. При периодическом осмотре этого газохода через люк, служащий для пуска печи (через этот люк гранулы верхнего слоя обливали керосином, поджигали, затем включали дутье), осадка пыли в нем не обнаружили. Пылевыносу, как и при окислительном спекании в шахтной печи меделектрслитных шламов, препятствовала зона сушки, выполняющая роль влажного зернистого фильтра. Поскольку при переходе к промышленной печи линейную скорость газа в печи увеличивать не предполагается, не будет возможности для выноса пыли и в этом случае. Здесь необходимо отметить, что скорость газа в печи (без учета подсосов, 34,6 см/сек) меньше критической, определенной по номограмме в [1], в 3,75 раза.

Эффективность замены печи КС для обжига молибденового промпродукта на шахтную можно оценить следующим образом. Как указывалось выше, безвозвратные механические потери на переделе обжига в условиях БГМК составляют 3,6%. Считая полную обжигу для обоих способов одинаковой (способ КС включает и подовый обжиг пыли; в отвальных кеках молибденовой фабрики содержится в среднем 1,27% молибдена) и принимая с запасом величину механических потерь равной 1%, получим дополнительное извлечение молибдена в товарную продук-

цию не менее чем 2,5%. Наряду с этим из цеха будут полностью демонтированы подовые печи, сокращена численность рабочих на переделе обжига и облегчен их труд. Громоздкая и дорогая система пылеулавливания будет заменена на простейшую (барботажную). Исследования показали, что эффективность выщелачивания измельченных и неизмельченных гранул не отличается, так как цементирующая связка растворима.

Наряду с цилиндрической конструкцией шахтной печи испытывали пятиконусную и с наклонной решеткой [39]. Чтобы избежать переохлаждения периферийных участков горизонтального сечения, область подачи воздуха была сужена до 150 мм, отчего шахта приняла вид пятиступенчатого конуса. Режим окисления в узкой части конуса — кинетический (скорость воздуха 75,6 см/сек), в широкой части, откуда газ отводился, — переходный (18,9 см/сек). В расчете на площадь узкого сечения производительность составила 21,22 т/м²·сутки больше, чем дает любая другая модель шахтной печи. Из-за новизны проблем укрупнения эта конструкция требует дополнительных испытаний. Печь с наклонной решеткой исследовалась с целью обеспечения лучшего отвода тепла при обжиге в движущемся тонком слое. Эта цель была достигнута, однако для стабилизации обжига в условиях перекрестного тока материала и газа требуется постоянный подогрев последнего ввиду охлаж-

дения атмосферным воздухом гранул, непосредственно прилегающих к решетке. Данная конструкция оказалась более подходящей для сушки и упрочняющего обжига гранул.

Перспективы освоения шахтного окислительного обжига

В цветной металлургии окислительный обжиг применяют для сульфидных медных, никелевых, цинковых, редкометалльных руд и концентратов. Основное назначение окислительного обжига — подготовка к плавке или к выщелачиванию. Если плавка ведется на штейн, то требуемая степень десульфуризации невысока. Для выщелачивания необходимо глубокое обессеривание материала, за исключением особой разновидности окислительного обжига — сульфатизации, за счет выделяемого при окислении сернистого газа. В работе [2] подробно рассмотрены теоретические основы и практика окислительного и сульфатизирующего обжига основных материалов цветной металлургии. Наиболее важные выводы сводятся к следующему.

При сульфатизирующем обжиге температура процесса более ограничена, чем при окислительном. Для сульфатизации нецелесообразен большой избыток воздуха, больше подходит прямоток газа и материала.

Окисление пирита и сернистого железа при температурах ниже точки их воспламенения (290°) протекает с образованием сульфатов. При более высоких температурах эти суль-

фиды окисляются до окиси железа и магнетита. Быстрое окисление пирита при температурах выше точки его воспламенения связано с диссоциацией и образованием пористого остатка сернистого железа, обеспечивающего хороший контакт сульфида с газами. Большое значение для быстрого обжига пирита имеет также способность этого минерала растрескиваться при нагревании. Другие сульфиды этим свойством почти не обладают.

При низких температурах (200—300°) первичным продуктом окисления сульфидов меди являются сульфаты (прямое образование сульфатов). В присутствии сульфидов и металлической меди сульфаты разлагаются при температуре ниже точки воспламенения сульфидов. С уменьшением количества сульфидов по мере обжига и с повышением концентрации в газах сернистого ангидрида происходит сульфатизация окислов меди с образованием вторичных сульфатов. Чистые сульфаты разлагаются выше 600—650°.

Первичным продуктом окисления сульфида цинка является сульфат, который при 350—400° реагирует с сульфидом, образуя окись. Сульфат диссоциирует до основной соли выше 600° и до окиси — выше 740°. Вторичные сульфаты могут образовываться ниже 700° в избытке сернистого газа и недостатка сульфида.

При окислении сульфида свинца ниже 450° образуется сульфат. Окись формируется за счет взаимодействия сульфата с сульфи-

дом уже при 550° . Температура диссоциации нормального сульфата до основного находится выше 860° .

Таким образом, поведение основных сульфидов при окислительном и сульфатизирующем обжиге в общем аналогично; оно в значительной мере определяется характеристиками газовой фазы. Следовательно, эффективность обжига зависит от точности регулирования параметров газовой фазы. Учитывая большие возможности шахтных обжиговых аппаратов в отношении организации циркуляции газа, прямо- и противотока, а также плавного регулирования в широком диапазоне скоростей газа с обеспечением контакта его с гранулированным материалом, можно ожидать успеха освоения и этого вида шахтного обжига. Необходимость исследований в этом направлении диктуется недостатками окислительного и сульфатизирующего обжига в многоподовых печах и аппаратах КС.

При окислении или сульфатизации полисульфидных материалов, каковыми и являются обычно флотационные концентраты, твердофазные взаимодействия нежелательны. Они происходят при перемешивании частиц на поду и при соударениях в кипящем слое. Если же материал перерабатывать в виде крупных гранул в шахтной печи, то подавляющая масса дисперсных частиц в отдельной грануле будет находиться в статическом, неподвижном контакте и не будет взаимного притирания их в процессе обжига. По-види-

тому, за счет этого при обжиге гранул в печах КС достигнуты более высокие показатели по переводу металлов в растворимые соединения по сравнению с обжигом дисперсных концентратов, однако в промышленных аппаратах процесс идет неустойчиво из-за разрушений гранул от соударений.

Другим общим недостатком подовых печей и аппаратов КС являются значительные тепловые потери (не менее 10%), из-за чего при содержании серы в обжигаемом материале менее 20—25% требуется дополнительный подвод тепла. В шахтной обжиговой печи потери тепла менее 10% (гл. I), что объясняется вчетверо меньшим коэффициентом теплопередачи от слоя к стенке в шахтной печи по сравнению с таковым для печи КС [317]. Поэтому минимальное содержание серы для автогенного окисления в шахтной печи гораздо меньше, чем и обусловлена возможность загрузки смеси сырых и обожженных гранул в отношении 1 : 1 (§ 1), при котором среднее содержание серы составляет около 10%.

Накопец, значительный пылевынос и низкое качество пыли серьезно снижают эффективность окислительного обжига для случаев, когда целесообразна глубокая десульфурзация. При отражательной плавке огарка не выдвигается особо жестких условий по степени обессеривания, однако тонкая дисперсность пыли вынуждает ставить вопрос о необходимости ее гранулирования перед загрузкой в отражательную печь [2].

**КАЛЬЦИНИРУЮЩИЙ
И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ
ОБЖИГ**

**Сушка и упрочняющий обжиг
сульфидных концентратов**

В ряде случаев изменение химического состава гранул, подаваемых на плавку, нежелательно. В то же время необходима предварительная их сушка, а также повышение прочности сухих гранул. С этой целью гранулы нагревают до максимально возможной температуры, при которой еще не происходят химические процессы. Подобную термическую подготовку, включающую сушку и упрочнение гранул без химического взаимодействия, можно отнести к кальцинирующему обжигу.

Исследования по подготовке окатышей для плавильных процессов цветной металлургии проводятся применительно к переработке свинцовых [16] и никелевых руд [318] (шахтная плавка), медно-никелевых [319] (электроплавка), медно-цинковых [19, 320] (отражательная плавка) и медных [316, 321—324] (конвертирование) концентратов. Исследования [316, 322—324] относятся к подготовке джекказганского медного концентрата для конвертирования в условиях БГМК. Эта проблема впервые возникла в связи с применением дутья, обогащенного кислородом, для интенсификации конвертирования медных штейнов на заводах Сагоносеки и Хитачи в Японии [321, 325].

Работа конвертеров металлургического цеха БГМК при повышенной концентрации в

дутье кислорода показала, что холодных при-
садок (очистки ковшевой тары и окисленная
руда с низким содержанием меди), добавляе-
мых к горячему штейну в количестве 18—
20%, недостаточно, чтобы полностью исполь-
зовать избыток тепла, получаемый при кон-
вертировании. Увеличивать расход флюса не
представляется возможным, так как превы-
шение оптимального содержания двуокиси
кремния в шлаке (23—26%) ведет к разру-
шению магнетита в шлаке и магнетитового
гарниссажа конвертера. В джезказганском
концентрате содержится до 30% кремнезема
и при бесфлюсовой плавке его получается
богатый по меди штейн (56%) и шлак с 70%
 SiO_2 . Последний соответствует составу флю-
са, добавляемого при конвертировании.

В отличие от рядовых концентратов, пере-
рабатываемых в отражательных печах ВГМК,
в джезказганском концентрате примерно
вдвое меньше серы (около 17%) и во столько
же больше меди (более 30%). Подавая такой
материал в конвертер, можно увеличить от-
ношение меди к сере (что будет способство-
вать уменьшению выделяемого при десульфу-
ризации тепла) и сохранить оптимальный
состав шлака. К тому же это позволяет из-
бавиться от необходимости введения в сферу
производства бедной кварцевой руды и об-
легчить условия работы отражательного пе-
редела, т. е. устранить разносортницу концен-
тратов, уменьшить расход флюса и содержа-
ние меди в отвальных шлаках. Но вместе с

тем требуется решить новую для медной промышленности проблему использования в конвертерном переделе тонкодисперсных концентратов.

Загрузка флотационного концентрата в любой агрегат неизбежно сопровождается всплыванием. При подаче его на поверхность расплава всплывание усиливается из-за конвекции горячего и холодного воздуха. Ванна же конвертера всегда более или менее интенсивно продувается воздухом, и потому потери с пылью в этом случае должны быть весьма ощутимыми. Аналогичная проблема несколько ранее возникала и была успешно решена на комбинате Печенганикель применительно к плавке в электропечи медно-никелевых концентратов [319]. С целью снижения пылевыноса и увеличения производительности в печь подают гранулированный концентрат. Во избежание хлопков (такая же опасность есть и при конвертировании) гранулы предварительно высушивают и частично обжигают, что целесообразно для интенсификации электроплавки. Оба процесса ведут на конвейерной машине. Температура растрескивания окатышей 250—270°, и потому по длине ленты предусмотрено разделение зон сушки и обжига. Однако практически избежать возгорания гранул в зоне сушки не удается, что увеличивает выход мелочи (—6 мм). Эта фракция направляется на смещение с концентратом, поступающим с вакуум-фильтров при влагосодержании

14—18%. Влажность смеси оказывается достаточной для нормальной работы гранулятора (диаметр чаши 4 м, высота борта 550 м, производительность 10—12 т·час), и потому предварительная сушка концентрата не требуется. Производительность установки по данному классу (6—15 мм) — 150 т·сутки.

На ВГМК требовалась только подсушка гранул, и эту операцию по предложению ВНИИцветмета было рекомендовано проводить в печи КС. Однако при попытке освоения этой печи в промышленном масштабе (1965 г.) оказалось, что выход мелочи (—6 мм) достигает 70%. Причина этого явления обычная — декриптация и истирание гранул; кроме того, различие в весе сырых и сухих окатышей крупного размера таково, что происходит их сегрегация в печи с оседанием сырого материала на подине. Перейти же на мелкие гранулы было нельзя из-за малой их прочности, недостаточной для хранения в емких бункерах и доставки к конвертеру. Таким образом, в плавильные агрегаты более целесообразно загружать крупные гранулы.

Авторы [320], приложившие много усилий для внедрения (к сожалению, неудачного) метода сушки гранул в условиях Среднеуральского медеплавильного завода, указывают, что при диаметре окатышей более 3 мм они в печи КС большей частью разрушаются. Более того, В. Л. Китаев использует обжиг сырых гранул в печи КС как метод опреде-

ления термической стойкости по величине пылевыхоса [326]. Что касается теоретических основ сушки в печах КС, то еще в 1956 г. отмечалась [327] характерная для них неполнота теплообмена при идеальном перемешивании газа и высушиваемого материала.

Какие аппараты используются для сушки окатышей на заводах Саганосеки и Хитати в [325] не сообщается, однако о сушке гранулированных медных концентратов в шахтной печи в работе японских исследователей [321] упоминается без описания ее конструкции. К этому же времени (1961 г.) относится патентование Кобаяси Хейсаку шахтной печи с каскадом наклонных решеток для ведения разнообразных процессов в относительно тонком слое [37]. При содружестве коллективов ХМИ АН КазССР и БГМК разработан аналогичный аппарат, но с одной наклонной решеткой (подобный [29]) и пластинами, регулирующими высоту слоя [328]. Такую конструкцию наиболее просто создать на основе прямоугольного реактора КС, если убрать из него подину, что и было сделано в 1965 г. [324]. Эта печь служит на БГМК не претерпев со дня пуска капитальных ремонтов. Она освоена для сушки гранул на Новосибирском оловянном заводе и принята в проект отделения подготовки шихты Джезказганского горно-металлургического комбината.

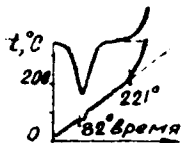


Рис. 52. Термограмма сушки и возгорания гранулированного с сульфит-спиртовой барды медного сульфидного концентрата.

Поскольку интенсификация сушки сульфидных концентратов лимитируется условиями их возгорания, авторы [329] провели термографические исследования сушки и возгорания на гранулированном материале. Опыты проводили на установке, описанной в главе III, с тем же термоблоком (рис. 43). Воздух высушивали, пропуская через серную кислоту и хлористый кальций. Навеска составляла около 6 г при средней влажности испытуемого вещества 8%. Скорость нагревания — 7,8 град/мин. Для изучения влияния содержания серы на показатели сушки и возгорания использовали джезказганский (16,9% S) и коунрадский (30,44% S) концентраты и их смеси. В качестве аргументов выбрали диаметр гранул (1—11 мм), скорость воздуха (1,33—10,60 см/сек), содержание серы (16,90—30,44%) и добавляемой при гранулировании сульфит-спиртовой барды (0—4,51%). Функциями служили регистрируемые на термограммах температуры конца сушки и начала возгорания. Конец сушки фиксировали по температуре пика эндотермического эффекта обезвоживания на дифференциальной кривой, чему соответствовало начальное отклонение восходящего участка простой записи на величину погрешности определения температуры (половина толщины линии около 0,5 мм, или 2—3°). Начало возгорания находили по отклонению дифференциальной записи от базисной линии на такую же величину погрешности. Эта методика регистрации

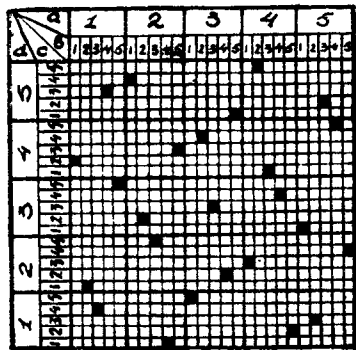


Рис. 53. Матрица планирования экспериментов по факторам: *a* — диаметр гранул [1—(1—3); 2—(3—5); 3—(5—7); 4—(7—9); 5—(9—11) мм]; *в* — расход воздуха [1—1,33; 2—2,65; 3—5,30; 4—7,95; 5—10,60 см/сек]; *с* — содержание серы [1—16,90; 2—20,30; 3—23,44; 4—26,88; 5—30,44%]; *d* — содержание барды [1—0; 2—1,19; 3—2,28; 4—3,40; 5—4,51%].

эффектов (использованная и в гл. III) считается наиболее достоверной [297]. Типичная термограмма приведена на рисунке 52.

Опыты проводили в соответствии с матрицей планирования экспериментов М. М. Протодьяконова (младшего) [330], а обработку полученных данных — по методу М. М. Протодьяконова (старшего) [331]. Этими методами можно добиться сокращения числа экспериментов в n^{m-2} раз (m — число независимых переменных, n — число вариантов каждого из них) и получить обобщенную и частные зависимости, включая нелинейные, что является следствием одновременного усреднения функции и аргументов. Матрица планирования экспериментов по вышеперечисленным аргументам приведена на рисунке 53.

Частные зависимости температуры конца сушки (рис. 54)

$$t_c = 7,45 a + 37,7, \quad (4-1)$$

$$t_c = \frac{e}{0,01355e - 0,0044}, \quad (4-2)$$

$$t_c = 87,23 - 0,2128 c, \quad (4-3)$$

$$t_c = 6,672 d + 67,31 \quad (4-4)$$

справедливы при средних значениях неизменяемых параметров. Обобщенное уравнение

$$t_c = \frac{e(7,45a + 37,7) (87,23 - 0,2128c) (6,672d + 67,31)}{557(13,55e - 4,4)} \quad (4-5)$$

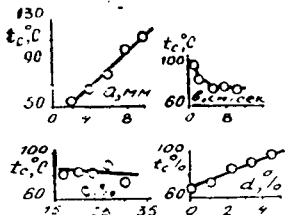


Рис. 54. Зависимость температуры конца сушки (t_c) от размера гранул (a), расхода воздуха (e), содержания серы (c) и барды (d). Точки — экспериментальные данные, линии — по зависимостям (4—1) — (4—4).

применительно к условиям получения 25 экспериментальных значений температуры конца сушки дает среднеквадратическое отклонение $8,02^\circ$.

Аналогично получены частные зависимости температуры возгорания (рис. 55, 56):

$$t_B = 3,55 a + 220,1, \quad (4-6)$$

$$t_B = 254,5 - 20,56 \lg e, \quad (4-7)$$

$$t_B = 248,5 - 0,297 c, \quad (4-8)$$

$$t_B = \frac{d + 1}{0,005 d + 0,0032} \quad (4-9)$$

$$\text{и обобщенная } t_B = \frac{(d+1)(3,55a+220,1)(254,5 - 20,56 \lg e)(248,5 - 0,297 c)}{70424(d + 0,64)} \quad (4-10)$$

со среднеквадратическим отклонением $9,81^\circ$.

Из (4—1) — (4—5) и (4—6) — (4—10) нашли частные и обобщенную зависимости разности температур возгорания и сушки (рис. 57):

$$t_{B-c} = 182,4 - 3,9 a, \quad (4-11)$$

$$t_{B-c} = 254,5 - 20,56 \lg e - \frac{e}{0,01355b - 0,0044}, \quad (4-12)$$

$$t_{B-c} = 161,27 - 0,0851 c, \quad (4-13)$$

$$t_{B-c} = \frac{d + 1}{0,005d + 0,0032} - 6,672d - 67,31, \quad (4-14)$$

$$t_{B-c} = 10^{-6}(45,6 - 0,795a)(254,5 - 20,56 \lg e -$$

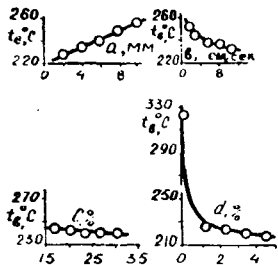


Рис. 55. Зависимость температуры возгорания (t_b) от размера гранул (a), расхода воздуха (e), содержания серы (c), барды (d). Точки — экспериментальные данные, линии — по зависимостям (4—6) — 4—9).

$$-\frac{e}{0,01355 e - 0,0044})(161,27 -$$

$$-0,0851 c) \left(\frac{d + 1}{0,005 d + 0,0032} - 6,672 d - 67,31 \right), \quad (4-15)$$

имеющие среднеквадратическое отклонение $12,92^\circ$.

Как видно из полученных данных, ошибка расчета по обобщенным уравнениям составляет около 10° . Такую точность можно считать вполне удовлетворительной, так как она соответствует точности воспроизведения данных, определяемых методом ДТА в потоке газового агента. Она достаточна и для технологического использования этих уравнений, поскольку температурный режим сушильного агрегата подвержен колебаниям с подобной амплитудой.

Судя по данным рисунка 54, сушка гранул мало зависит от содержания серы. Это обусловлено тем, что связь влаги с материалом в капиллярно-пористом теле остается физико-механической при любых изменениях в соотношении минеральных составляющих концентрата, если их крупность неизменна [332]. С повышением содержания крепителя (сульфит-спиртовой барды) увеличивается доля коллоидной влаги, и это приводит к существенному возрастанию температуры конца сушки (рис. 54, d). Подобное явление отмечается и при укрупнении гранул (рис. 54, a), так как в этом случае растет диффузионное

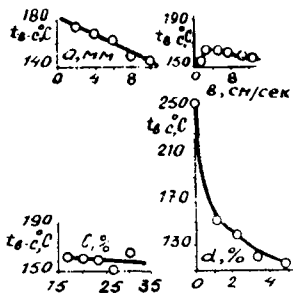


Рис. 56. Зависимость разности температур возгорания и сушки ($t_b - c$) от размера гранул (а), расхода воздуха (в), содержания серы (с) и барды (d). Кружки — экспериментальные данные, линии — по зависимостям (4—11)—(4—14).

сопротивление испарению влаги из центральной части шара и замедляется его прогрев. С увеличением скорости подачи воздуха сушка улучшается (рис. 54, в), особенно в области малых скоростей газа при переходе от преимущественно ламинарного режима движения потока к турбулентному.

Содержание серы мало влияет и на возгорание гранул (рис. 55, с), поскольку при этом дисперсность и фазовый состав сульфидов не меняются. Особенно сильно определяет температуру возгорания барда — органическое вещество со спиртовыми ингредиентами. Ее присутствие в медном концентрате снижает температуру возгорания почти на 100° (рис. 55, d). При увеличении скорости подачи воздуха температура возгорания должна повыситься вследствие лучшего отвода тепла. Однако это относится к возгоранию изначально сухого вещества. При обжиге сырого материала он будет возгораться тем раньше, чем быстрее закончится сушка, так как с завершением обезвоживания сразу же начинается окисление барды. По данным рисунка 54, температура конца сушки довольно резко уменьшается с повышением расхода воздуха, чему соответствует понижение температуры возгорания (рис. 55, в). По этой же причине замедляется возгорание крупных гранул (сравните рис. 54, а и 55, а).

Ввиду слабого влияния содержания серы на сушку и возгорание гранул, разность температур этих процессов оказывается посто-

янной (рис. 56, с). С увеличением диаметра гранул температурный интервал между сушкой и возгоранием сокращается (рис. 56, а) за счет отставания роста температуры возгорания от повышения температуры конца сушки. Расход воздуха влияет на сушку и возгорание примерно в равной степени, чем и объясняется малая зависимость величины температурного интервала между этими процессами от названного фактора, хотя в данной зависимости довольно четко фиксируется максимум (рис. 56, в). Самая сильная зависимость разности температур возгорания и сушки относится к содержанию барды (рис. 56, d), поскольку индивидуальные функции являются антибатными. Так, если в качестве крепителя используется вода ($d=0$), то разность температур составляет 245° , а при максимальном содержании барды (4,5%) она уменьшается до 116° .

Основной вывод из полученных данных сводится к постановке задачи замены барды на негорючий крепитель с целью интенсификации сушки. Исследования, проведенные во ВНИИцветмете [333], показали, что из испытанных связующих веществ ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, концентрированная H_2SO_4 , смеси H_2SO_4 и CaO) только при добавке 4% концентрированной серной кислоты получают гранулы, не уступающие по прочности тем, в которых содержится 1% барды. Однако применение серной кислоты усложнит требования к основному и вспомо-