

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНОГО ЦИНКОВОГО КОНЦЕНТРАТА В ПЕЧИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ

*В.А. Муниц, С.А. Ивакина, Д.Б. Чойнзонов*

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия*

С целью оптимизации работы печи кипящего слоя для обжига сульфидных цинковых концентратов, в частности, экономии кислорода на дутье, необходимо моделирование тепловых процессов. Для этого в лабораторных условиях изучена кинетика окисления шихты и основных ее компонентов – сфалерита и пирита. Проведенные на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 эксперименты показали, что реакции окисления сульфидов цинка и железа кислородом протекают во внутрикинетической области. При массе образца 10 мг толщина слоя реагирующего вещества меньше глубины проникновения кислорода в слой, поэтому можно использовать выражение для изменения массы одиночной частицы. Это позволило получить эмпирическую зависимость для определения константы скорости химического реагирования при обжиге цинкового концентрата для дальнейшего расчета газообразования в кипящем слое.

Также получено распределение концентрации кислорода по высоте слоя шихты и рассчитано среднее значение действующей концентрации кислорода в зависимости от толщины слоя реагирующего вещества.

Анализ газообразования в кипящем слое при обжиге цинкового концентрата с использованием полученных констант скоростей химического реагирования позволил получить выражение для определения удельного расхода обжигаемого цинкового концентрата в зависимости от концентрации кислорода в дутье.

*Ключевые слова:* цинковый концентрат, шихта, константа скорости химического реагирования, газообразование, кипящий слой, глубина проникновения реакции, удельная поверхность реагирования.

### Введение

В связи с увеличением темпа строительства и автомобилестроения использование цинка стабильно растёт. Среди цветных промышленных металлов цинк занимает третье место после алюминия и меди по объёму использования в мире.

С переходом обжига цинковых концентратов с многопечных печей на печи с кипящим слоем производство цинка перешло на новый уровень [1]. Печи кипящего слоя высокотехнологичны и современные. Тем не менее, имеются возможности за счет совершенствования технологий обжига в кипящем слое существенно повысить выход полезного продукта и снизить энергозатраты.

Цель обжига цинковых концентратов – максимальный перевод сульфидов металлов в их окислы для более полного извлечения цинка и других полезных компонентов, а также максимального перевода серы из сульфидов металлов в серный ангидрид для последующего производства серной кислоты [2].

Применение обогащенного кислородом воздушного дутья при обжиге сульфидных цинковых концентратов позволяет поднять производительность печей кипящего слоя, улучшить качество продуктов обжига (снизить содержание сульфидной серы) [2]. При этом повышается концентрация SO<sub>2</sub> в газах, что улучшает работу серноокислотного производства. Так, при содержании в дутье кисло-

рода порядка 30 % скорость реакций окисления сульфидов возрастает в 2–3 раза, а производительность печи на 40 %.

Использование кислорода при обжиге должно быть экономически обосновано, так как производство кислорода требует больших финансовых вложений в строительство и последующую эксплуатацию кислородно-компрессорных станций. На ОАО «Челябинский цинковый завод» используется технический кислород, производимый на кислородно-компрессорном производстве ОАО «Мечел». Количество потребляемого кислорода обжиговым цехом зависит от количества работающих печей и составляет примерно 6000–8000 м<sup>3</sup>/ч. Сокращение потребления кислорода при требуемом качестве продуктов обжига и необходимой производительности печи позволит снизить затраты на производство цинка [2].

Эффективность использования кислорода можно определить по содержанию кислорода в обжиговых газах печи кипящего слоя с помощью газоаналитического комплекса, позволяющего производить измерения концентрации O<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub> в непрерывном режиме. При этом контроль за содержанием состава отходящих газов в сочетании с контролем химического состава продуктов обжига позволит выбрать оптимальное количество подаваемого в воздушное дутье кислорода при требуемом качестве продуктов обжига.

### 1. Постановка задачи

С целью оптимизации работы печи кипящего слоя для обжига сульфидных цинковых концентратов, в частности, экономии кислорода на дутье, необходимо моделирование тепловых процессов. Для этого требуется в лабораторных условиях изучить кинетику окисления шихты и основных ее компонентов – сфалерита ( $ZnS = 75\%$ ) и пирита ( $FeS_2 = 11\%$ ) – для дальнейшего определения газообразования в кипящем слое. Шихта для исследований предоставлена ОАО «Челябинский цинковый завод», в качестве сфалерита ( $ZnS$ ) и пирита ( $FeS_2$ ) использовали искусственно полученные порошкообразные вещества с содержанием примесей менее 5 %.

### 2. Определение константы скорости химического реагирования шихты

Обжиг шихты и сульфидов цинка и железа выполнялся при различных температурах на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3, совмещенного с масс-спектрометрической системой QMS 403C, предназначенной для качественного и количественного анализа компонентов газовой смеси, выделяющейся в процессе термохимической конверсии [3]. В тигель помещали навеску массой  $m = 10$  мг (для шихты дополнительно использовалась навеска массой  $m = 30$  мг). Нагрев навески происходил в среде аргона особой чистоты 5.8 (99,9998 %), при достижении требуемой температуры подавался воздух. Расходы аргона и воздуха соответственно составляли 6 и 8 л/ч (при нормальных условиях). Непрерывно измерялась масса навески и относительная концентрация газовых компонентов. В экспериментах использовали навески узких фракций: 0–200, 200–400, 400–630 мкм, при этом средний размер частиц в навеске составлял:  $\delta = 100, 300$  и 515 мкм [4]. Рассчитанная относительная систематическая погрешность не превышала 2 % [5].

Как показали эксперименты, массовое количество вещества, реагирующего в единицу времени

$$J = \xi \cdot \frac{m_0 \cdot d(m/m_0)}{d\tau}, \text{ кг/с,}$$

не зависит от диаметра частиц в навеске (при массе навески равной 10 мг), а зависит только от температуры обжига [6, 7]. В формуле  $m_0$  – начальная масса реагирующего вещества, кг;

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{ZnS}{ZnS + FeS_2} \cdot \frac{\mu_{ZnS}}{\mu_{ZnS} - \mu_{ZnO}} + \\ &+ \frac{FeS_2}{ZnS + FeS_2} \cdot \frac{\mu_{2FeS_2}}{\mu_{2FeS_2} - \mu_{Fe_2O_3}} = \\ &= \frac{0,75}{0,86} \cdot \frac{97,434}{97,434 - 81,37} + \\ &+ \frac{0,11}{0,86} \cdot \frac{2 \cdot 119,975}{2 \cdot 119,975 - 159,694} = 5,56 \end{aligned}$$

– коэффициент, учитывающий исчезновение исходного вещества.

Это свидетельствует о протекании реакции во всем объеме частицы. Микрорентгеновский анализ частиц шихты, сфалерита и пирита доказывает, что частицы имеют развитую пористую поверхность как до, так и после обжига [8]. На рис. 1 представлена фотография частицы шихты после обжига.

Таким образом, можно считать, что при малой массе навески, когда толщина слоя в тигле меньше глубины проникновения кислорода в слой, поверхность всех частиц в навеске равнодоступна и равна концентрации кислорода в дутье [9, 10]. В этом случае можно записать поток реагирующего вещества как для одиночной частицы [11–13].

Выражение для изменения массы одиночной частицы реагирующего сфалерита, пирита или шихты в кг/с формально может быть записано как

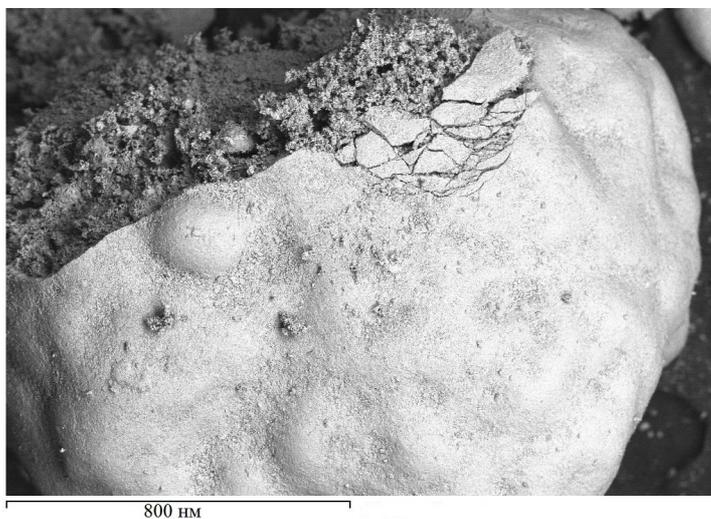


Рис. 1. Частица шихты после обжига

$$J = \frac{dm}{d\tau} = \xi \cdot \frac{m_0 \cdot d(m/m_0)}{d\tau} = -v \cdot k \cdot \pi \cdot \delta^2 \cdot (1 + \zeta_0 \cdot S_i) \cdot C_{O_2}, \text{ кг/с.} \quad (1)$$

Здесь:  $v$  – стехиометрический коэффициент реакции окисления вещества;  $k$  – константа скорости химического реагирования, отнесенная к внешней поверхности частицы, м/с;  $\delta$  – диаметр частиц, м;  $\zeta_0$  – глубина проникновения реакции, м;  $S_i$  – удельная внутренняя поверхность реагирования,  $\text{м}^{-1}$ ;  $C_{O_2}$  – концентрация кислорода в дутье,  $\text{кг/м}^3$ .

Выражая площадь поверхности частицы через начальную массу частицы как

$$\pi \cdot \delta^2 = \frac{m_0 \cdot 6}{\rho \cdot \delta} \quad (2)$$

и подставляя ее в (1), получим:

$$-\xi \cdot \frac{m_0 \cdot d(m/m_0)}{d\tau} = v \cdot k \cdot \frac{m_0 \cdot 6}{\rho \cdot \delta} \cdot (1 + \zeta_0 \cdot S_i) \cdot C_{O_2},$$

где  $\rho$  – плотность вещества с учетом внутренней порозности частицы,  $\text{кг/м}^3$ .

Считая, что в случае реагирования частиц малых размеров активная глубина реакции равна  $\zeta_0 = \delta/6$  [14] и, пренебрегая реагированием на поверхности частицы по сравнению с внутренним реагированием [15, 16], получим выражение для

расчета произведения скорости химического реагирования на удельную внутреннюю поверхность:

$$-\xi \cdot \frac{d(m/m_0)}{d\tau} = v \cdot \frac{k}{\rho} \cdot \frac{6}{\delta} \cdot S_i \cdot C_{O_2}$$

или в окончательном виде:

$$K = k \cdot S_i = -\frac{\xi}{v} \cdot \frac{\rho}{C_{O_2}} \cdot \frac{d(m/m_0)}{d\tau}, \text{ с}^{-1}. \quad (3)$$

Обработка экспериментальных данных (см. таблицу) позволила получить следующие значения из экспериментов по обжигу шихты.

Из расчетов видно, что произведение  $k \cdot S_i$  практически не зависит от начального диаметра частиц и является функцией температуры.

Обработка экспериментальных данных в координатах  $\ln(k \cdot S_i) = f(1/T)$  (рис. 2) позволила получить эмпирическую зависимость в виде

$$k \cdot S_i = 433 \cdot \exp\left(-\frac{14\,560}{8,314 \cdot T}\right).$$

Для расчета полного времени выгорания  $\tau$  навески шихты проинтегрируем выражение (3) от начальной массы до конечной:

$$-\frac{\xi}{v} \cdot \int_{m_0}^{m_k} d(m/m_0) = \int_0^{\tau} \frac{C_{O_2}}{\rho} \cdot (k \cdot S_i) \cdot d\tau.$$

### Обработка экспериментальных данных

Диаметр 100 мкм						
Температура	$T$	К	973	1073	1173	
Произведение	$k \cdot S_i$	$\text{с}^{-1}$	34	88	110	
Диаметр 300 мкм						
Температура	$T$	К	973	1073	1173	1223
Произведение	$k \cdot S_i$	$\text{с}^{-1}$	28	83	94	107
Диаметр 515 мкм						
Температура	$T$	К	973	1073	1173	
Произведение	$k \cdot S_i$	$\text{с}^{-1}$	50	84	96	

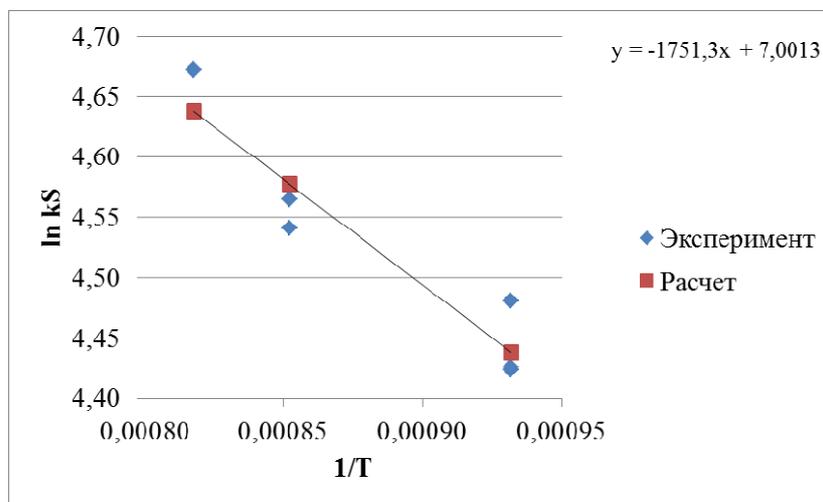


Рис. 2. Зависимость натурального логарифма комплекса  $k \cdot S_i$  от обратной температуры для частиц различного диаметра

При этом получим:

$$\tau_r = \frac{\xi}{v} \cdot \frac{\rho}{C_{O_2} \cdot k \cdot S_i} \cdot \left(1 - \frac{m_k}{m_0}\right), \text{ с.}$$

Учтем, что максимально возможная убыль массы при обжиге шихты составляет:

$$\frac{m_k}{m_0} = 1 - \frac{1}{\xi} = 1 - \frac{1}{5,56} = 0,82.$$

Так, полное время выгорания составило около 1 мин: от 48 до 53 с при температурах 900 и 800 °С соответственно.

При известном комплексе  $k \cdot S_i$  и рассчитанном коэффициенте молекулярной диффузии кислорода в азоте [17, 18] по выражению

$$D = 0,16 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^{1,9}, \text{ м}^2/\text{с},$$

можно определить глубину проникновения кислорода в слой:

$$\zeta_0 = \sqrt{\frac{D}{k \cdot S_i}} = 0,001 \text{ м (1 мм)}.$$

Таким образом, для всех частиц шихты, пода-

ваемой в топку, глубина проникновения реакции в объем частицы превышает ее диаметр.

На рис. 3 приведены экспериментальные данные по сравнению изменений масс навесок при обжиге шихты при 900 и 800 °С в навесках с начальными массами 10 и 30 мг.

Из экспериментальных данных следует, что скорость убыли массы при увеличении массы исходной навески с 10 до 30 мг падает в 2–2,5 раза. Этот факт обусловлен снижением действующей концентрации кислорода в слое большей высоты [19, 20].

Изменение концентрации кислорода в слое высотой  $h$  определяется по выражению [14]

$$c = c_0 \cdot \left[ \frac{e^{-\frac{x}{\zeta_0}}}{1 + e^{-\frac{2h}{\zeta_0}}} + \frac{e^{\frac{x}{\zeta_0}}}{1 + e^{\frac{2h}{\zeta_0}}} \right]. \quad (4)$$

В данном выражении скорость химического реагирования и удельная внутренняя поверхность неявно входят в параметр  $\zeta_0$  (глубину проникновения реакции).

На рис. 4а представлены результаты расчетов распределения концентрации кислорода по тол-

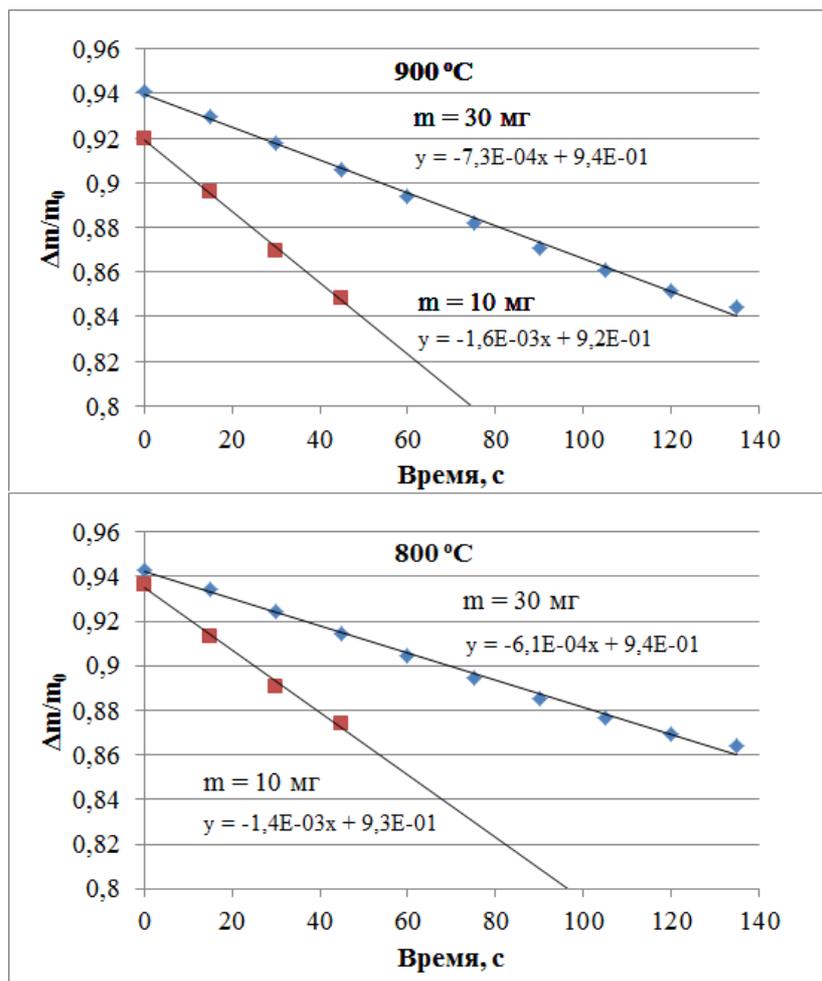


Рис. 3. Изменение масс навесок с течением времени при обжиге с температурой 900 и 800 °С

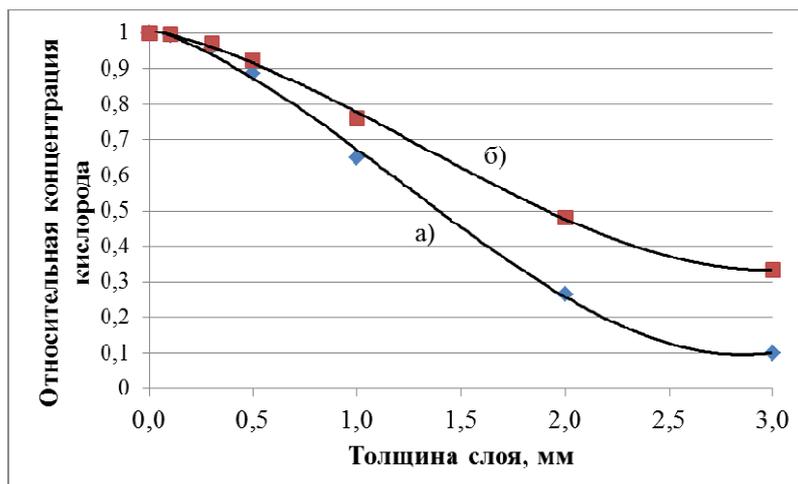


Рис. 4: а – изменение относительной концентрации кислорода по глубине слоя шихты толщиной 3 мм; б – значение средней относительной концентрации кислорода в зависимости от толщины слоя шихты

щине слоя шихты  $h = 3$  мм при глубине проникновения кислорода в слой  $\zeta_0 = 1$  мм.

Интегрирование (4) по высоте слоя в пределах от 0 до  $h$  позволяет определить среднюю концентрацию кислорода:

$$\bar{c} = \frac{c_0}{h} \int_0^h \left[ \frac{e^{-\frac{x}{\zeta_0}}}{1 + e^{-\frac{2h}{\zeta_0}}} + \frac{e^{-\frac{x}{\zeta_0}}}{1 + e^{-\frac{2h}{\zeta_0}}} \right] dx =$$

$$= \frac{c_0 \cdot \zeta_0}{h} \cdot \left[ \frac{1 - e^{-\frac{x}{\zeta_0}}}{\frac{2h}{\zeta_0}} + \frac{e^{-\frac{x}{\zeta_0}} - 1}{\frac{2h}{\zeta_0}} \right]$$

По данному выражению рассчитано среднее значение действующей концентрации кислорода в зависимости от толщины слоя шихты (рис. 4б).

### 3. Газообразование в кипящем слое при обжиге сульфидного цинкового концентрата

Уравнение изменения концентрации кислорода по высоте кипящего слоя можно представить в традиционном виде [21–24]:

$$V \cdot w \cdot \frac{dC_{O_2}}{dx} = -(k \cdot S_i \cdot \zeta_0) \cdot F \cdot C_{O_2}, \text{ кг/с.}$$

Здесь  $V$  – объём слоя,  $m^3$ ;  $w$  – скорость газов в топке,  $m/c$ ;  $(k \cdot S_i \cdot \zeta_0)$  – константа скорости химического реагирования, отнесенная к внешней поверхности частиц,  $m/c$ ;  $F$  – внешняя поверхность частиц в объёме слоя.

Разделив правую и левую часть на объём слоя, получим:

$$w \cdot \frac{dC_{O_2}}{dx} = -(k \cdot S_i \cdot \zeta_0) \cdot S \cdot C_{O_2}, \text{ кг/(м}^3\text{с)}. \quad (5)$$

Здесь  $S$  – внешняя удельная поверхность частиц шихты в слое огарка, составляющего основную

массу кипящего слоя. Внешняя удельная поверхность связана с удельной массовой концентрацией  $z$  частиц шихты в объёме кипящего слоя следующим соотношением [22]:

$$S = \frac{6 \cdot \rho_{\text{сл}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{сл}})}{\delta \cdot \rho} \cdot z.$$

Учитывая, что глубина проникновения реакции в объём частицы составляет  $\zeta_0 = \delta/6$ , преобразуем правую часть уравнения (5) к виду:

$$w \cdot \frac{dC_{O_2}}{dx} = -(k \cdot S_i \cdot \zeta_0) \cdot S \cdot C_{O_2} =$$

$$= -(k \cdot S_i) \cdot \frac{\delta}{6} \cdot \frac{6 \cdot \rho_{\text{сл}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{сл}})}{\delta \cdot \rho} \cdot z \cdot C_{O_2} =$$

$$= -(k \cdot S_i) \cdot \frac{\rho_{\text{сл}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{сл}})}{\rho} \cdot z \cdot C_{O_2} =$$

$$= -(k \cdot S_i) \cdot \sigma \cdot z \cdot C_{O_2}, \quad (5')$$

где

$$\sigma = \frac{\rho_{\text{сл}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{сл}})}{\rho}.$$

Здесь  $\rho_{\text{сл}}$  – истинная плотность огарка,  $кг/м^3$ ;  $\rho$  – истинная плотность шихты,  $кг/м^3$ .

Начальная концентрация кислорода на входе в слой равна концентрации кислорода в дутье  $C_0$ . В общем случае она больше 21%. Интегрируя от  $x = 0$  до текущего значения, получим распределение концентрации кислорода по высоте слоя в зависимости от массовой концентрации шихты в объёме кипящего слоя огарка:

$$C_{O_2} = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{(k \cdot S_i) \cdot \sigma \cdot z \cdot x}{w}\right), \text{ кг/м}^3.$$

При конечной высоте слоя  $H$  концентрация кислорода на выходе из слоя будет равна:

$$C_k = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{(k \cdot S_i) \cdot \sigma \cdot z \cdot H}{w}\right), \text{ кг/м}^3. \quad (6)$$

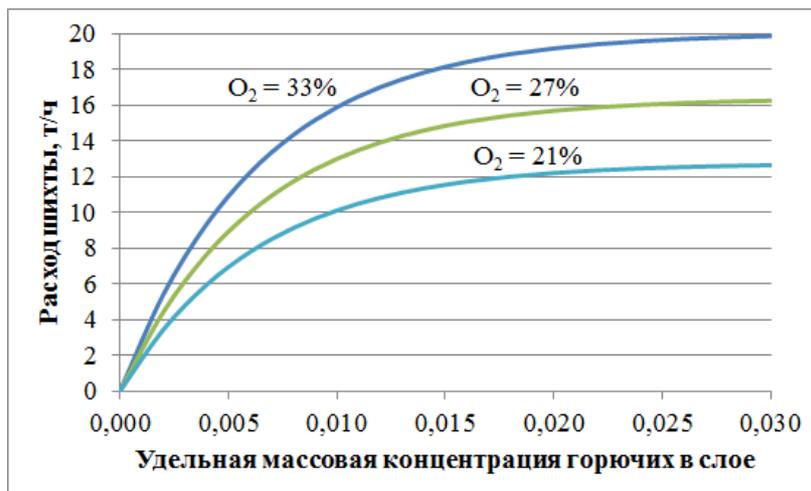


Рис. 5. Зависимость расхода шихты от удельной массовой концентрации горючих веществ в слое

Коэффициент избытка воздуха связан с начальной и конечной концентрацией кислорода следующим соотношением

$$\frac{C_k}{C_0} = \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right).$$

Подставляя данное соотношение в (6), получим выражение для определения коэффициента избытка воздуха на выходе из слоя в зависимости от режимных параметров и высоты слоя  $H$ :

$$\frac{1}{\alpha} = \left[1 - \exp\left(-\frac{(k \cdot S_i) \cdot \sigma \cdot z \cdot H}{w}\right)\right].$$

Расход воздуха  $G$ , подаваемого на горение, может быть записан либо через скорость воздуха  $u$ , приведенную к нормальным условиям, и площадь сечения печи кипящего слоя  $F$ , либо через величину теоретически необходимого количества  $V^0$  воздуха и его избыток [22]:

$$G = u \cdot F = B \cdot \alpha \cdot V^0.$$

Из данного равенства можно выразить расход шихты, выгорающей на  $1 \text{ м}^2$  сечения печи, в зависимости от концентрации горючих веществ в слое:

$$\begin{aligned} \frac{B}{F} &= \frac{u}{\alpha \cdot V^0} = \\ &= \frac{u}{V^0} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{(k \cdot S_i) \cdot \sigma \cdot z \cdot H}{w}\right)\right], \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}). \end{aligned}$$

На рис. 5 представлена расчетная зависимость расхода окисленной в обжиговой печи шихты от средней концентрации горючих веществ в кипящем слое.

### Заключение

Экспериментально показано, что реакция окисления шихты кислородом идет во внутрикинетической области, когда реагирует весь объем частицы.

Впервые получены кинетические характеристики шихты с учетом внутрипористого реагирования.

На основе констант скорости химического реагирования разработана модель газообразования при обжиге цинкового концентрата в печи кипящего слоя. Расчет газообразования в кипящем слое при полученных значениях константы скорости окисления показал, что при окислении шихты с расходом около 20 т/ч концентрация горючих веществ в слое должна составлять около 3 %, а концентрация кислорода в дутье порядка 33 %.

Проведенные исследования, позволяющие рассматривать обжиговую печь с точки зрения тепловой эффективности, дают возможность разработать алгоритм управления энергетическими потоками обжиговой печи.

### Литература

1. Процессы и аппараты цветной металлургии: учеб. / С.С. Набойченко, Н.Г. Агеев, С.В. Карелов и др.; под общ. ред. С.С. Набойченко. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. – 564 с.
2. Марченко, Н.В. Металлургия тяжелых цветных металлов / Н.В. Марченко, Е.П. Вершинина, Э.М. Гильденбрандт. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 394 с.
3. Синхронный термический анализ (Термогравиметрия и ДСК) // NETZSCH- Gerätebau GmbH. – <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produkty-reshenija/sinkhronnyi-termicheskii-analiz/> (дата обращения: 01.06.2017).
4. Муниц, В.А. Использование закономерностей выгорания углей для описания обжига цинковых концентратов в кипящем слое / В.А. Муниц, С.А. Ивакина // IX Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения». Новосибирск, 16–18 ноября 2015. – Новосибирск, 2015.
5. Новицкий, П.В. Оценка погрешностей результатов измерений / П.В. Новицкий, И.А. Зограф. – Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 304 с.

6. Муңц, В.А. Газообразование при обжиге цинкового концентрата в кипящем слое / В.А. Муңц, С.А. Ивакина, В.М. Терентьев // Цветные металлы. – 2017. – № 2. – С. 40–45. DOI: 10.17580/tsm.2017.02.06
7. Муңц, В.А. Определение кинетических характеристик окисления сульфида цинка / В.А. Муңц, С.А. Ивакина // Международный союз ученых «Наука. Технологии. Производство». – 2015. – № 3 (7), ч. 2. – С. 34–37.
8. Панышин, А.М. Кинетика окисления сульфидных цинковых концентратов / А.М. Панышин, П.А. Козлов, В.М. Терентьев // Цветные металлы. – 2014. – № 2. – С. 34–37.
9. Heukelman, S. Fluidized bed roasting of micro-pelletized zinc concentrate: Part II – Particle entrainment and residence time / S. Heukelman, D. Groot // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2011. – Vol. 111. – P. 767–772.
10. Roasting of a sulfide polymetallic concentrate in a fluidized bed furnace / Y.A. Savinova, V.A. Popov, A.B. Portov, L.S. Tsemekhman // Russian Metallurgy (Metally). – 2014. – Vol. 2014. – P. 351–357. DOI: 10.1134/S0036029514050115
11. Experimental and modeling study of single coal particle combustion in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and Oxy-fuel (O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) atmospheres / T. Maffei, R. Khatami, S. Pierucci et al. // Combustion and Flame. – 2013. – Vol. 160. – P. 2559–2572. DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.06.002
12. Prins, W. Fluidised bed combustion of a single carbon particle / W. Prins. – The Netherlands, Quick Service Drukkerij Enschede, 1987. – 258 p.
13. Effect of particle size, liquid content and location on the stability of agglomerates in a fluidized bed / F. Parveen, C. Briens, F. Berruti, J. McMillan // Powder Technology. – 2013. – Vol. 237. – P. 376–385. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.12.021
14. Канторович, Б.В. Основы теории горения и газификации твердого топлива / Б.В. Канторович. – М.: Издательство АН СССР, 1958. – 598 с.
15. Feng, B. Activation energy distribution of thermal annealing of a bituminous coal / B. Feng, A. Jensen, S.K. Bhatia, K. Dam-Johansen // Energy and Fuels. – 2003. – Vol. 17(2). – P. 399–404. DOI: 10.1021/ef020108v
16. Miura, K. A simple method for estimating  $f(E)$  and  $k_0(E)$  in the distributed activation energy model / K. Miura, T. Maki // Energy and Fuels. – 1998. – Vol. 12. – P. 864–869. DOI: 10.1021/ef970212q
17. Бабий, В.И. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела / В.И. Бабий, Ю.Ф. Куваев. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 208 с.
18. Хитрин, Л.Н. Физика горения и взрыва / Л.Н. Хитрин. – М.: Изд-во Московского ун-та, 1957. – 452 с.
19. Experimental study on combustion characteristics of coals under enriched-oxygen condition by thermo-gravimetric analysis / G.-W. Liu, P. Dong, Y.-F. Han, R.-S. Bie // Harbin Gongye Daxue Xuebao/Journal of Harbin Institute of Technology. – 2011. – Vol. 43. – P. 104–108.
20. Fan, S.Y. Experimental research of rich oxygen content on improving combustion characteristics of pulverized coal / S.Y. Fan, Z. Qiu, J.B. Gao // Journal of Xi'an Jiaotong University. – 2006. – Vol. 40, no. 1. – P. 18–21.
21. Demonstration of the conditions conducive to agglomeration of zinc calcine in fluidized bed roasters / J.P. Constantineau, S.C. Bouffard, J.R. Grace et al. // Minerals Engineering. – 2011. – Vol. 24. – P. 1409–1420. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.06.002
22. Муңц, В.А. Расчет газообразования при горении твердого топлива в кипящем слое / В.А. Муңц, А.П. Баскаков, А.А. Ашихмин // Инженерно-физический журнал. – 1988. – Т. 54, № 3. – С. 432–438.
23. Хзмалян, Д.М. Теория топочных процессов / Д.М. Хзмалян. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 352 с.
24. Zhang, L. Control of mean residence time difference for particles with wide size distribution in fluidized beds / L. Zhang, J. Li, Q. Hu et al. // Powder Technology. – 2017. – Vol. 312. – P. 270–276. DOI: 10.1016/j.powtec.2017.02.052

**Муңц Владимир Александрович**, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Теплоэнергетика и теплотехника», Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; v.a.munts@urfu.ru.

**Ивакина Светлана Анатольевна**, аспирант, кафедра «Теплоэнергетика и теплотехника», Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; svetlana-ivakina@mail.ru.

**Чойнзонов Дмитрий Банзарагцаевич**, студент, кафедра «Теплоэнергетика и теплотехника», Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; dmi6378@yandex.ru.

Поступила в редакцию 8 июня 2017 г.

## STUDY OF SULPHIDE ZINC CONCENTRATES OXIDATION KINETICS IN THE FLUIDIZED BED FURNACE

V.A. Munts, v.a.munts@urfu.ru,  
S.A. Ivakina, svetlana-ivakina@mail.ru,  
D.B. Choynzonov, dmi6378@yandex.ru

Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin,  
Ekaterinburg, Russian Federation

In order to optimize the operation of the fluidized bed furnace for annealing sulphide zinc concentrates, in particular, to save oxygen for blowing, it is necessary to model thermal processes. For this purpose, the oxidation kinetics of the charge and its basic components – zinc and iron sulfides – was studied under laboratory conditions. The experiments were carried out with the simultaneous thermal analysis tool NETZSCH STA 449 F3; they showed that oxidation reactions of zinc and iron sulfides with oxygen proceed in the intrakinetical region. At the sample weight of 10 mg, the thickness of the reactant layer is less than the penetration depth of oxygen into the layer. Therefore, the expression for the change of a single particle mass can be used. It allowed one to obtain the empirical dependence for determining the reaction velocity constant during zinc concentrate annealing for further calculation of the gas generation in the fluidized bed.

The authors also obtained the distribution of the oxygen concentration along the height of the charge layer and calculated the average value of the effective oxygen concentration as a function of the reactant layer thickness.

The gas generation analysis in the fluidized bed during zinc concentrate annealing with the use of the obtained constants of chemical reaction velocities allowed one to obtain the formula to determine the specific consumption of the annealed zinc concentrate depending on the oxygen concentration in blowing.

*Keywords: zinc concentrate, charge, reaction velocity constant, gas generation, fluidized bed, reaction penetration depth, specific reaction surface.*

### References

1. Naboychenko S.S. (Ed.), Ageev N.G., Karel'ov S.V., Mamyachenkov C.V., Sergeev V.A. *Protsessy i apparaty tsvetnoy metallurgii: uchebnik* [Processes and Apparatuses of Non-Ferrous Metallurgy: Tutorial]. Ekaterinburg, Izdatel'stvo Uralskogo universiteta Publ., 2013. 564 p.
2. Marchenko N.V., Verшинina E.P., Gildenbrandt E.M. *Metallurgiya tyazhelykh tsvetnykh metallov* [Metallurgy of Heavy Non-Ferrous Metals]. Krasnoyarsk, IPK SFU Publ., 2009. 394 p.
3. Simultaneous Thermal Analysis (Thermogravimetry and DSC). NETZSCH-Gerätebau GmbH. Available at: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produkty-resheniya/sinkhronnyi-termicheskii-analiz/> (accessed 01.06.2017).
4. Munts V.A., Ivakina S.A. [Using Coal Burning Regularities for Description of Zinc Concentrates Annealing in Fluidized Bed]. *IX Vserossiyskaya konferentsiya s mezhdunarodnym uchastiem "Gorenie topliva: teoriya, eksperiment, prilozheniya"* [IX All-Russian Conference with International Participation "Fuel Burning: Theory, Experiment, Applications"]. Novosibirsk, 16–18 November 2015. (in Russ.)
5. Novitskiy P.V., Zograf I.A. *Otsenka pogreshnostey rezul'tatov izmereniy* [Assessment of Uncertainties of Measuring Results]. Leningrad, Energoatomizdat Publ., 1991. 304 p.
6. Munts V.A., Ivakina S.A., Terentev V.M. [Gas Generation During Zinc Concentrate Annealing]. *Tsvetnye Metally* [Non-Ferrous Metals]. 2017, no. 2, pp. 40–45 (in Russ.) DOI: 10.17580/tsm.2017.02.06
7. Munts V.A., Ivakina S.A. [Determination of Kinetic Characteristics of Zinc Sulfide Oxidation]. *Mezhdunarodnyy soyuz uchenykh "Nauka. Tekhnologii. Proizvodstvo"* [International Union of Scientists "Science. Technologies. Production"]. 2015, no. 3 (7), part 2, pp. 34–37. (in Russ.)
8. Panshin A.M., Kozlov P.A., Terentev V.M. [Kinetics of Oxidation of Sulfide Zinc Concentrates]. *Tsvetnye Metally* [Non-Ferrous Metals]. 2014, no. 2, pp. 34–37. (in Russ.)
9. Heukelman, S., Groot D. Fluidized Bed Roasting of Micro-pelletized Zinc Concentrate: Part II – Particle Entrainment and Residence Time. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2011, vol. 111, pp. 767–772.
10. Savinova, Y.A., Popov V.A., Portov A.B., Tsemekhman L.S. Roasting of a Sulfide Polymetallic Concentrate in a Fluidized Bed Furnace. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2014, vol. 2014, pp. 351–357. DOI: 10.1134/S0036029514050115

11. Maffei, T., Khatami R., Pierucci S., Faravelli T., Ranzi E., Levendis Y.A. Experimental and Modeling Study of Single Coal Particle Combustion in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and Oxy-fuel (O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) Atmospheres. *Combustion and Flame*, 2013, vol. 160, pp. 2559–2572. DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.06.002
12. Prins, W. Fluidised Bed Combustion of a Single Carbon Particle. The Netherlands, Quick Service Drukkerij Enschede, 1987. 258 p.
13. Parveen, F., Briens C., Berruti F., McMillan J. Effect of Particle Size, Liquid Content and Location on the Stability of Agglomerates in a Fluidized Bed. *Powder Technology*, 2013, vol. 237, pp. 376–385. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.12.021
14. Kantorovich B.V. *Osnovy teorii gorennya i gazifikatsii tverdogo topliva* [Basis of Theory of Burning and Gasification of Solid Fuel]. Moscow, Izdatelstvo AN SSSR Publ., 1958. 598 p.
15. Feng, B., Jensen A., Bhatia S.K., Dam-Johansen K. Activation Energy Distribution of Thermal Annealing of a Bituminous Coal. *Energy and Fuels*, 2003, vol. 17(2), pp. 399–404. DOI: 10.1021/ef020108v
16. Miura, K., Maki T. A Simple Method for Estimating f(E) and k<sub>0</sub>(E) in the Distributed Activation Energy Model. *Energy and Fuels*, 1998, vol. 12, pp. 864–869. DOI: 10.1021/ef970212q
17. Babiy V.I., Kuvaev Yu.F. *Gorenie ugol'noy pyli i raschet pyleugol'nogo fakela* [Combustion of Coal Dust and Calculation of Pulverized Coal Flare]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1986. 208 p.
18. Khitrin, L.N. *Fizika gorennya i vzryva* [Physics of Combustion and Explosion]. Moscow, Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta Publ., 1957. 452 p.
19. Liu, G.-W., Dong P., Han Y.-F., Bie R.-S. Experimental Study on Combustion Characteristics of Coals under Enriched-Oxygen Condition by Thermo-Gravimetric Analysis. *Harbin Gongye Daxue Xuebao/Journal of Harbin Institute of Technology*, 2011, vol. 43, pp. 104–108.
20. Fan, S.Y., Qiu Z., Gao J.B. Experimental Research of Rich Oxygen Content on Improving Combustion Characteristics of Pulverized Coal. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2006, vol. 40, no.1, pp. 18–21.
21. Constantineau, J.P., Bouffard S.C., Grace J.R., Richards G.G., Lim C.J. Demonstration of the Conditions Conducive to Agglomeration of Zinc Calcine in Fluidized Bed Roasters. *Minerals Engineering*, 2011, vol. 24, pp. 1409–1420. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.06.002
22. Munts V.A., Baskakov A.P., Ashikhmin A.A. [Gas Generation Calculations During Solid Fuel Burning in Fluidized Bed]. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal* [Engineering and Physical Journal]. 1988, vol. 54, no. 3, pp. 432–438. (in Russ.)
23. Khzmalyan, D.M. *Teoriya topochnykh protsessov* [Theory of Furnace Processes]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1990. 352 p.
24. Zhang, L., Li J., Hu Q., Hu C., Li H. Control of Mean Residence Time Difference for Particles with Wide Size Distribution in Fluidized Beds. *Powder Technology*, 2017, vol. 312, pp. 270–276. DOI: 10.1016/j.powtec.2017.02.052

Received 8 June 2017

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Мунц, В.А. Изучение кинетики окисления сульфидного цинкового концентрата в печи кипящего слоя / В.А. Мунц, С.А. Ивакина, Д.Б. Чойнзонов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Энергетика». – 2017. – Т. 17, № 3. – С. 34–42. DOI: 10.14529/power170304

### FOR CITATION

Munts V.A., Ivakina S.A., Choyzonov D.B. Study of Sulphide Zinc Concentrates Oxidation Kinetics in the Fluidized Bed Furnace. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Power Engineering*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 34–42. (in Russ.) DOI: 10.14529/power170304

---