

К ВОПРОСУ О РЕАКТОРЕ С ФОНТАНИРУЮЩИМ СЛОЕМ ДЛЯ ОБЖИГА ПИРРОТИНА

А.Е.ГОРШТЕЙН

Трудности окислительного обжига сульфидных материалов общеизвестны [2, 14]. Пирротиновые концентраты — отходы обогащения некоторых сульфидных полиметаллических руд — среди прочего сульфидного сырья занимают особое положение. Малое содержание серы в концентрате (до 34%) затрудняет организацию автотермичного обжига сульфида железа. Вследствие этого пирротин пока не используется ни в сернокислотном, ни в чугунолитейном производствах. Если найти способ обжига пирротинового концентрата, обеспечивающий малое содержание серы в огарке при достаточно высокой скорости процесса и отсутствии спекания частиц огарка, то пирротины могут с успехом конкурировать с таким традиционным для нашей страны сырьем, как колчедан.

Надежным способом может служить обжиг твердого материала в фонтанирующем слое [8, 9]. Основные особенности фонтанирующего слоя, связанные главным образом с отсутствием газораспределительного устройства, заключаются в направленном движении твердой фазы, большей турбулизации потока в ядре фонтана [10], размалывающем эффекте в ядре [8, 16] и т.д. Именно благодаря последнему обстоятельству, обусловленному высокой турбулизацией потока, в фонтанирующем слое уменьшается опасность спекания тонкодисперсных материалов при обжиге до 950°C, хотя процесс окисления происходит быстрее, чем в кипящем (рис. 1). Большая интенсификация обжига достигается за счет начальной стадии, когда процесс еще не перешел во внутридиффузионную область.

Таким образом, обжиг в фонтанирующем слое перспективен не только для переработки пирротиновых концентратов, но и многочисленных сульфидных руд.

Для математического описания процесса необходимо знать гидродинамику потоков взаимодействующих фаз и кинетику процесса окисления.

Обычно модель реактора выбирается на основе изучения степени перемешивания фаз и распределения времени пребывания обрабатываемого материала в аппарате. При отсутствии этих сведений в основу расчета аппарата кладут одну из идеальных моделей — идеального вытеснения или полного смешения [5, 7]. Для описания аппаратов с кипящим слоем по твердому материалу принимает модель смешения по газу [7] — идеального вытеснения. В дейст-

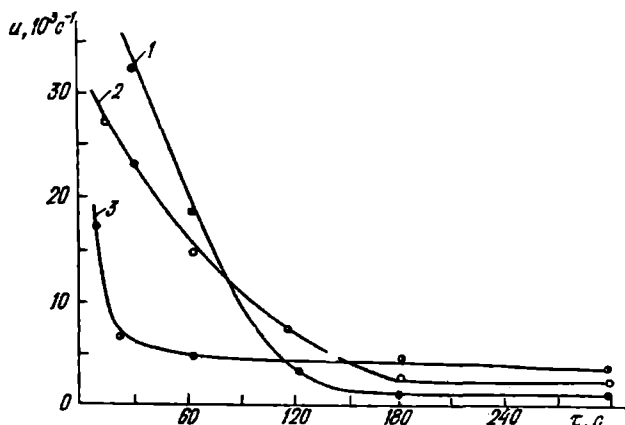


Рис. 1. Сопоставление скорости окисления пирротина в фонтанирующем (1), кипящем (2) и фильтрующем (3) слоях ($T = 850^\circ\text{C}$; диаметр частиц 0,2 мм; рабочая скорость воздуха 0,08 м/с)

вительности в реальных аппаратах, в том числе и с фонтанирующим слоем, имеет место обратное смещение не только газа, но и твердого материала [1]. В этом случае можно воспользоваться более отвечающей реальным условиям квазигомогенной или диффузионной моделью реактора [1,5].

В основу выбора модели реактора с фонтанирующим слоем положен характер взаимного перемешивания взаимодействующих фаз [1,5,7,13], который обычно оценива-

ется по времени пребывания материала в аппарате.

Существует несколько методов определения функции распределения времени пребывания компонентов реагирующей массы в аппарате [1,12,17].

А.Н.Плановский [12] определяет интегральную функцию распределения времени пребывания как

$$F\left(\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right) = \frac{C_i^k}{C_i^0} = 1 - f_i\left(\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right) = 1 - e^{-\frac{\tau}{\bar{\tau}}} \quad (1)$$

где τ - текущее время; $\bar{\tau} = V_0 / v$ - среднерасходное время пребывания материала в реакторе; C_i^0 и C_i^k - концентрация i -го компонента соответственно на входе в реактор и на выходе из него; V_0 - объем материала в аппарате; v - объемный расход материала.

Производная от функции (1) характеризует скорость изменения распределения времени пребывания частиц в аппарате в данный момент:

$$\psi\left(\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right) = \frac{dF\left(\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right)}{d\tau} = \frac{1}{\bar{\tau}} e^{-\frac{\tau}{\bar{\tau}}} \quad (2)$$

Время пребывания отдельной частицы в реакционной зоне является случайной величиной с плотностью распределения, математически аналогичной дифференциальной функции распределения (2). Математическая статистика позволяет по экспериментальным данным определить функцию распределения времени пребывания материала в аппарате и тем самым установить тип реактора.

Обычно основой выбора модели реактора является числовое значение диффузионного критерия Пекле

$$Pe = \frac{Hw}{Dg} \quad (3)$$

где H - высота (длина) аппарата (слоя); w - линейная скорость движения материала; D_3 - эффективный коэффициент диффузии.

Нетрудно видеть, что при полном смешении $D_3 \rightarrow \infty$ и $Pe \rightarrow 0$, а при идеальном вытеснении $D_3 \rightarrow 0$ и $Pe \rightarrow \infty$. Все многообразие реальных реакторов непрерывного действия заключено между двумя предельными идеальными моделями, т.е. $0 < Pe < \infty$. Многие авторы [5,6,13] считают, что в диапазоне значений критерия Пекле от 0,1 до 10 реактор отвечает квазигомогенной (диффузионной) модели.

Диффузионная модель реактора формально описывается уравнением диффузии, составленным на основе классических законов Фика [15]. Для установившегося режима при наличии химической реакции $\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0$, протекающей в цилиндрическом аппарате, уравнение диффузионной модели записывается в следующем виде:

$$D_r \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + D_z \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - w \frac{\partial C_i}{\partial z} - \frac{\partial C_i}{\partial \tau} = 0, \quad (4)$$

где D_r и D_z - соответственно радиальная и вертикальная составляющие эффективного коэффициента диффузии; r - текущий радиус слоя; z - вертикальная координата; $\partial C_i / \partial \tau$ - наблюдаемая скорость химической реакции по i -му компоненту.

Радиальный перенос не влияет на характер перемешивания фаз, поэтому обычно рассматривается лишь вертикальная составляющая коэффициента диффузии.

Введем безразмерные параметры: $x_i = \frac{C_i^0 - C_i}{C_i^0}$ - степень превращения; $\xi = z/H_\Phi$ - высота; $\theta = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}$ - параметр температур. Тогда с учетом выражения (3) и лишь вертикального переноса уравнение (4), справедливое и для конических аппаратов, запишется так:

$$\frac{1}{Pe_z} \frac{\partial^2 x_i}{\partial \xi^2} - \frac{\partial x_i}{\partial \xi} - \frac{K_{i0} H_\Phi}{w_i C_i^0} \exp \left[-\frac{E_i}{RT(1+\theta)} \right] \varphi_i(x_i) = 0, \quad (5)$$

где K_{i0} и E_i - соответственно предэкспонента и энергия активации в уравнении Аррениуса; $\varphi_i(x_i)$ - концентрационная зависимость в кинетическом уравнении.

Диффузионный критерий Пекле находили импульсным или δ -образным методами [1,5] (индикатор - крашенные фуксином частицы алумосиликата). В выходящем потоке количественно определяли содержание индикатора. Дифференциальная кривая распределения времени пребывания твердого материала строилась в координатах:

$$\varphi \left(\frac{\tau}{\tau_i} \right) = \frac{n_0}{n_H} n_i - \frac{\tau}{\tau_i} = \frac{n_i}{n_0} \tau_i,$$

где n_0 и n_H - общее число соответственно частиц алумосиликата и индикаторных частиц в слое; n_i - число индикаторных частиц в зеркале слоя, попавших туда за время перемешивания τ_i .

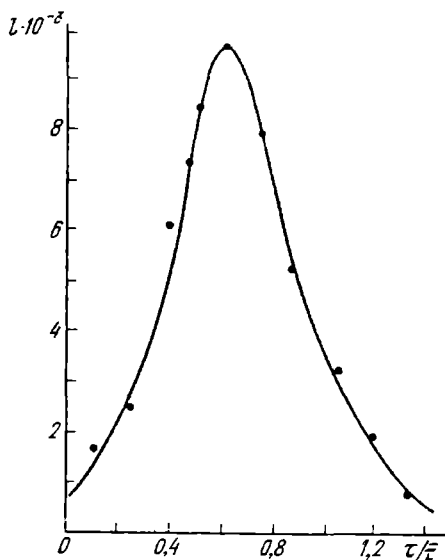


Рис. 2. Дифференциальная кривая функции распределения времен пребывания твердого материала в фонтанирующем слое

Пример дифференциальной кривой функции распределения времени пребывания твердого для конкретных условий ($d_0 = 20$ мм; $H_0 = 100$ мм; $\alpha = 45^\circ$; алюмосиликат узкой фракции $d_r = 1,5$ мм; $\rho_H = 0,978$ г/см³; $\rho_T = 1,12$ г/см³, $\epsilon_0 = 0,38$; $n_0 = 2,4 \cdot 10^5$ $n_H = 1 \cdot 10^3$; $w_{\text{роб}} = 4w'_{\text{кр}}$; легкая фаза — воздух при обычных условиях) приведен на рис. 2. Кривая рис. 2 близка к нормальному распределению Гаусса. Экспериментальные параметры кривой распределения рис. 2 приведены в таблице.

Для определения критерия Пекле через теоретические вероятностные характеристики найдем по экспериментальным данным таблицы начальные моменты α_j j -го порядка:

$$\alpha_j = \frac{\sum_{i=1}^{14} \left(\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right)^j \frac{n_0}{n_H} n_i}{\sum_{i=1}^{14} \frac{n_0}{n_H} n_i} = 1, 2, 3, 4, \quad (6)$$

Экспериментальные значения координат $\tau/\bar{\tau}$ $l = \frac{n_0}{n_H} n_i$

i	τ_i , милл	n_i	$\tau/\bar{\tau}$	$l \cdot 10^{-3}$	$l(\tau/\bar{\tau})$	$l(\tau/\bar{\tau})^2$	$l(\tau/\bar{\tau})^3$	$l(\tau/\bar{\tau})^4$
1	0,5	5	0,18	1,20	0,		0,007	0,001
2	1,0	10	0,35	2,40	0,84		0,103	0,036
3	1,5	27	0,53	6,50	3,45		1,00	0,53
4	2,0	45	0,70	11,70	8,25		4,05	2,83
5	2,5	29	0,88			4,0	4,75	2,0
6	3,0	13	1,03	3,12		3,50	3,71	3,94
7	3,5	7	1,24	1,68	2,08	2,58	3,20	3,97
8	4,0	5	1,40	1,20	1,68	2,35	3,44	4,81
9	5,0	4	1,80	0,93		3,04	5,47	
10	6,0	3	2,10	0,72	1,52	3,20	6,70	14,10
11	10,0	4	3,50	0,93	3,40	11,90	41,60	145,00
12	12,0		4,20	0,24	1,02	4,05	17,10	71,60
13	15,0	2	5,30	0,48		15,50	80	330,00
14	20,0	3	7,0	0,72	5,65	35,70	247,00	1720,00
$\sum_{i=1}^{14}$:				33,93	40,46	23,21	409,73	2360,30

а затем с помощью α_j определим дисперсию σ^2 ; показатель асимметрии a и эксцесс ε , которые соответствующим образом связаны с диффузионным критерием Пекле [1,4].

Из вероятностных характеристик, а также моды (абсциссы вершины кривой рис. 2) m и c_m плотности вероятности моды (ордината вершины кривой рис. 2) c_m определим значения критерия Ре

Вероятностная характеристика	α_1	α_2	α_3	α_4	σ^2	a	ε	m	c_m
Значение вероятности характеристики	1,08	2,40	10,60	61,0	1,27	3,63	17,4	0,64	$9,6 \cdot 10^3$
Ре	12,5	3,65	2,65	2,45	2,49	0,92	0,90	3,56	3,02
Ре ср	3,9								

Таким образом, характер перемешивания твердой фазы отвечает диффузионной модели реактора.

Наибольшее влияние на значение продольного коэффициента диффузии твердого материала оказывает скорость потока легкой фазы. Это вытекает из высокой чувствительности скорости твердых частиц к изменению расхода легкой фазы, обнаруженной нами [3] и недавно еще раз подтвержденной канадскими исследователями [18]. С ростом критерия Рейнольдса (линейный размер — диаметр частиц, а скорость газа отнесена ко входному отверстию d_0) значение критерия Ре уменьшается. Зависимость указанных критериев удовлетворительно аппроксимируется эмпирическим уравнением

$$Re = 5 / Re^{-0,25} \quad (7)$$

Справедливость уравнения (7) из-за чисто технических трудностей проверена для сравнительно узкого диапазона изменения чисел Ре (не более 10^4). Тем не менее тенденция зависимости (7) хорошо укладывается в общую картину фонтанирования [3,8-10] и вполне может быть использована для оценочных расчетов.

Кинетика окислительного обжига пирротина изучалась в проточном реакторе при различных температуре, расходах легкой фазы и размерах частиц обрабатываемого материала [11]. Было установлено, что процесс обжига начинается в кинетической области, а по мере нарастания толщины слоя твердых продуктов окисления переходит во внутридиффузионную область. Таким образом, окислительный обжиг пирротина протекает в смешанном режиме.

Кинетическое уравнение процесса обжига имеет вид [11]

$$\tau = A m_0 (1-x) + B [m_0 (1-x)]^{2/3} + C, \quad (8)$$

где τ — время, необходимое для выгорания серы до заданной степени превращения x ; m_0 — начальное содержание серы в пирротине; A, B, C — коэффициенты, включающие материальные константы: эффективный коэффициент диффузии, константу скорости реакции, коэффициент массопереноса.

Первым граничным условием для решения уравнения (8) является то обстоятельство, что при $\tau = 0$ степень превращения $x = 0$ и

$$A m_0 + B m_0^{2/3} + C = 0. \quad (9)$$

Второе граничное условие вытекает из того, что при $x = I$ время $\tau_{\text{кон}} = C$ ($\tau_{\text{кон}}$ определяется экспериментально). Кроме того, при решении уравнения (8) следует учитывать, что $A < 0$.

Для определения производительности реактора для обжига пирротина необходимо совместно решить уравнение диффузионной модели (5) и уравнение кинетики (8) с соответствующими граничными и начальными условиями.

Граничные условия для решения уравнения диффузионной модели (5) были сформулированы П.Данквертсом [17] и записываются в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} x(-\infty) \Big|_{\xi=0} &= \frac{dx(+0)}{d\xi} - Pe_x x(+0), \\ \frac{dx(+1)}{d\xi} \Big|_{\xi=1} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Решим совместно уравнения (5), (8) и (10) относительно среднего времени пребывания материала в аппарате $\bar{\tau} = H_{\Phi} / w_i$. Представим это время как среднерасходное:

$$\bar{\tau} = \frac{V_0}{v} = \frac{V_0 \rho_H}{G}, \quad (11)$$

где G — весовой расход твердого материала.

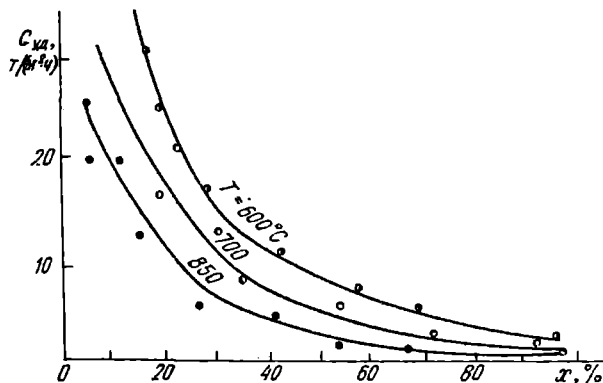


Рис. 3. Зависимость удельной производительности реактора для обжига пирротина в фонтанирующем слое от степени превращения

Производительность реактора G представим как удельную производительность, т.е. отнесенную к единице площади нижнего сечения аппарата. Кривые рис. 3 рассчитаны на ЭЦМ и результаты сопоставлены с производительностью, экспериментально определенной в лабораторных условиях (экспериментальные точки). Сравнительно большой разброс данных при малых степенях превращения следует отнести за счет неточного определения малых промежутков времени (5–10 с) от начала реакции. Сопостав-

ление реакторов показывает, что при температуре 300°C и степени выгорания серы 98–98,5% интенсивность печи с фонтанирующим слоем 0,6–0,7 т/(м²·ч), тогда как печи КС характеризуются меньшей удельной производительностью — 0,45–0,55 т/(м²·ч) [14]

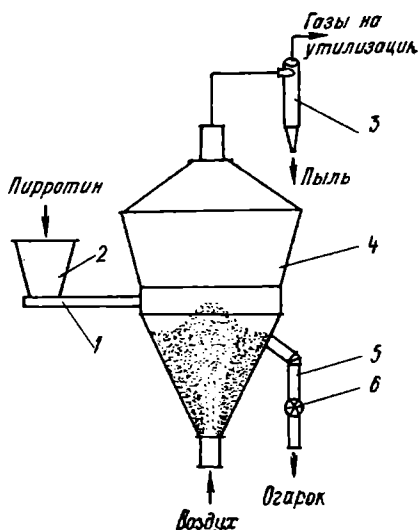


Рис. 4. Принципиальная схема реактора с фонтанирующим слоем для обжига пирротина:
1 — питатель; 2 — бункер; 3 — циклон; 4 — печь; 5 — сливной патрубок; 6 — яйцевидный затвор

Таким образом, предложенное математическое описание процесса окислительного обжига в реакторе с фонтанирующим слоем получило вполне удовлетворительное экспериментальное подтверждение.

Конструктивное оформление процесса обжига имеет целый ряд специфических особенностей, обсуждение которых может составить предмет самостоятельной статьи. Рассмотрим в общих чертах принципиальную схему печного узла обжига в фонтанирующем слое (рис. 4). Ввод твердого материала может осуществляться и в нижнюю часть аппарата, что обуславливает его практически мгновенное попадание непосредственно в наиболее активную зону аппарата — фонтанирующее ядро. Однако в этом случае вероятность спекания материала даже при очень большой турбулизации потока увеличивается из-за высокой скорости реакции и возникающей неизотермичности слоя, поэтому в наших исследованиях применялся реактор с

верхним вводом твердого материала.

Место расположения сливного патрубка также может быть различным. Так в [8] описана конструкция с переменным по высоте сливным устройством, что позволяет более тонко регулировать высоту слоя. В верхней части аппарата могут быть встроены теплообменные элементы для утилизации тепла реакции и получения технологического пара.

Л и т е р а т у р а

- Безденежных А.А. Математические модели химических реакторов. Киев, Техника, 1970.
2. Горштейн А.Е. — В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Некоторые аспекты процесса обжига сульфидных материалов. АН СССР, Черноголовка, 1975, с. 86–97.
3. Горштейн А.Е., Мухленов И.П. — ЖПХ, 1967, т. 40, № 11, с. 2469–2474.
4. Дильман В.В., Айзенбуд М.В., Шульц Э.В. — Тр. Всесоюз. конференции по хим. реакторам. Т. 3. Новосибирск, СО АН СССР, 1965, с. 528–539.
5. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М., Химия, 1971.
6. Крамерс Х., Вестертеп К. Химические реакторы. Расчет и управление ими. М., Химия, 1967.
7. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. М., Химия, 1939.
8. Матур К., Эпстайн Н. Фонтанирующий слой. Л., Химия, 1978.
9. Мухленов И.П., Горштейн А.Е. Химическая промышленность, 1965, № 6, с. 443–446.

10. Мухленов И.П., Горштейн А.Е. Тр. Всесоюз. конференции по хим. реакторам. Т.3. Новосибирск, СО АН СССР, 1965, с.553-562.
11. Мухленов И.П. Горштейн А.Е., Азатьян А.А. и др. Зап.ЛТИ, 1970, т.80, вып. 3, с.63-68.
12. Плановский А.Н., - Химическая промышленность, 1944, № 5, с.17-21; № 6, с.125-129.
13. Слинько М.Г. Моделирование химических реакторов. Новосибирск, Наука, 1938.
14. Терновская А.Н., Коренберг Я.Г. Обжиг серного колчедана в кипящем слое. М., Химия, 1971.
15. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд.2-е. М., Наука, 1967.
16. Bowers R.H., Stewens J.W., Suckling R.D. Патент № 855.808 (Великобритания).
17. Dankwerts P.V. - Chem. Eng. Sci., 1953, v.2. N1, p.137-143.
18. Van Velzen D. et al. - Can.Journ. Chem. Eng., 1974, v.52, N°2, p.156-168.