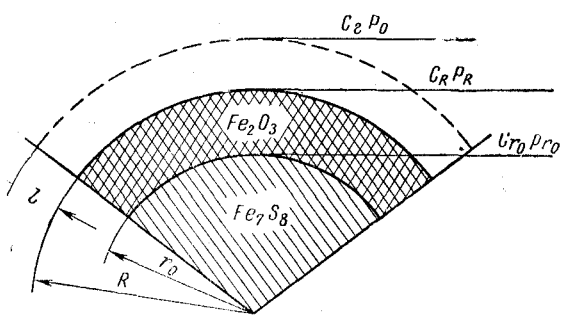
Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова т. L, вып. 3, 1970 г.

О ПРОЦЕССЕ ОБЖИГА ПИРРОТИНА

И. П. Мухленов, А. Е. Горштейн, А. А. Азатьян, Т. Хуттер, Ф. Сиклаи

Большой экспериментальный материал по кинетике процесса обжига пирротина [1—8] позволил установить влияние температуры, концентрации кислорода, размеров частиц на скорость процесса окисления. Окислительный обжиг пирротинов представляет собой сложный физико-химический гетерогенный процесс, сопровождаемый образованием газообразных и твердых продуктов реакции, что приводит к появлению дополнительного сопротивления массопередаче, вызванному диффузией кислорода через пористый слой твердых окислов [9—12].



Модель окисления зерна пирротина кислородом воздуха

Сопротивление диффузии является величиной переменной (по времени), поскольку зависит от толщины слоя образовавшихся окислов. В этих условиях суммарная скорость процесса описы-

вается системой сложных дифференциальных уравнений, решение которых в численном виде затруднено. Кроме того, для решения уравнений необходимо знание некоторых материальных констант, что так или иначе требует постановки специальных экспериментов.

Для математического описания процесса окисления пирротина была выбрана упрощенная модель (см. рисунок), предполагающая следующие допущения: 1) процесс диффузии через газовый ламинарный подслой и пленку твердых продуктов реакции подчиняется закону Фика

$$D\nabla^2 C = \frac{\partial C}{\partial \tau}, \tag{1}$$

где D — коэффициент диффузии; τ — время; C — концентрация; 2) структура зерна однородна и достаточно полно характеризуется координатами: радиусом частицы R и радиусом непрореагировавшей части зерна r_0; 3) температура зерна одинакова во всех его точках и равна температуре окружающей среды; 4) скорость процесса не тормозится продуктами реакции.

При квазистационарном режиме уравнение (1) принимает вид уравнения Лапласа

$$\nabla^2 C = 0. \tag{2}$$

а в сферических координатах, с учетом угловой симметрии,

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r}\right) = 0. \tag{3}$$

Решением этого уравнения в общем виде с граничными условиями $C|_{r=R} = C_R$ и $C = |_{r=r_0} = C_{r_0}$ является функция

$$C = a + \frac{b}{r}. \tag{4}$$

Коэффициенты a и b в уравнении (4) легко определяются из начальных условий

$$b = \frac{C_R - C_{r_0}}{\frac{1}{R} - \frac{1}{r_0}}. \tag{5}$$

Выражение (5) фактически дает функцию распределения концентрации кислорода по радиусу зерна, т. е. градиент концен-

траций, определяющий диффузию кислорода концентрацией C_r из потока внутрь зерна через слой твердых продуктов,

$$u = -D_e S \operatorname{grad} C, \tag{6}$$

где D_e — эффективный коэффициент диффузии в порах продуктов реакции; u — скорость реакции; S — поверхность контакта.

Следовательно,

$$\operatorname{grad} C = \frac{\partial C}{\partial r} = -\frac{b}{r^2}, \tag{7}$$

$$\left.\frac{\partial C}{\partial r}\right|_{r=r_0} = \frac{C_R - C_{r_0}}{\frac{1}{R} - \frac{1}{r_0}} \cdot \frac{1}{r_0^2}. \tag{8}$$

Откуда

$$u = -D_e S \frac{C_R - C_{r_0}}{\frac{1}{R} - \frac{1}{r_0}} \cdot \frac{1}{r_0^2}. \tag{9}$$

Преобразованием получим

$$u = -D_e 4\pi r_0 \frac{C_R - C_r}{(R - r_0)}. \tag{10}$$

Заменив в уравнении (10) концентрации C_R и C_{r_0} на парциальные давления p_R и p_{r_0}, получим

$$u = -\frac{D_e 4\pi r_0}{R' T} \cdot \frac{(p_R - p_{r_0})}{R - r_0} R, \tag{11}$$

где R' — газовая постоянная; T — температура.

Однако уравнение (11) учитывает лишь одну из возможных стадий процесса — диффузию кислорода через слой окислов к зоне реакции — и не учитывает собственно химическое превращение, а также явления массопереноса из ядра потока к твердой фазе через газовый ламинарный подслой. Если взаимодействие между кислородом и пирротином протекает по реакции первого порядка и толщина газового диффузионного слоя вокруг частицы постоянна, то эти стадии процесса можно описать уравнениями

$$u = k(p_0 - p_R) 4\pi R^2, \tag{12}$$

$$u = k_c p_r, \tag{13}$$

где p_0 — парциальное давление кислорода в объеме; k_c — константа скорости реакции.

Хотя пирротины различных месторождений не отвечают строго постоянному составу [13], последние чаще всего условно можно характеризовать формулой Fe_7S_8. В таком случае в ходе реакции, описывающейся суммарным уравнением

$$4Fe_7S_8 + 53O_2 \rightarrow 14Fe_2O_3 + 32SO_2,$$

на каждый *моль* выгоревшей серы расходуется 53/32 *моля* кислорода. Из принятых ранее условий

$$u = \frac{\partial G_{O_2}}{\partial \tau}, \tag{14}$$

где G_{O_2} — масса израсходованного ко времени τ кислорода. Таким образом,

$$\frac{32}{53} \cdot \frac{\partial G_{O_2}}{\partial \tau} = \frac{4\pi r_0^2 \gamma dr_0}{\partial \tau}, \tag{15}$$

где γ — плотность Fe_2O_3.

Подставляя полученное выражение в уравнение (14), получим

$$u = \frac{53}{32} \cdot \frac{4\pi r_0^2 \gamma dr_0}{d\tau}. \tag{16}$$

Следовательно, процесс окисления пирротина описывается уравнениями (11)—(16). Далее, решая уравнения (11) и (12) относительно p_R, находим значение p_r и подставляем его в уравнение (13)

$$u = \frac{p_0}{\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k4\pi R^2} - \frac{R'T(R - r_0)}{D_e 4\pi R r_0}}. \tag{17}$$

Здесь коэффициент массопередачи

$$k = \frac{D}{R'Tl}, \ моль/ч \cdot атм/см^2,$$

l — толщина газового подслоя.

Анализ уравнения (17) показывает, что весь движущий потенциал процесса заключается в парциальном давлении кислорода в потоке. Знаменатель же представляет собой сумму

сопротивлений диффузии и массопередачи к поверхности реакции через газовый ламинарный слой и слой продуктов реакции.

Совместным решением уравнений (15) и (16) получаем выражение для времени окисления одной частицы

$$\frac{p_0}{4\pi\gamma\frac{53}{32}}d\tau = \left[\frac{r_0^2}{R} - \frac{r_0^2}{k4\pi R^2} + \frac{r_0^2 R' T (R - r_0)}{D_e 4\pi R r_0}\right] dr \qquad (18)$$

и после интегрирования

$$\frac{p_0}{4\pi\gamma\frac{53}{32}}\tau = \frac{r_0^3 - R^3}{3}\left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k4\pi R^2} + \frac{R'T}{D_e 4\pi R}\right) + \frac{R^2 - r_0^2}{2}\cdot\frac{R'T}{D_e 4\pi}. \qquad (19)$$

Объединив все члены, включающие материальные параметры в коэффициенты, получим

$$\tau = ar_0^3 + br_0^2 + c, \qquad (20)$$

где

$$a = \frac{1}{3}\cdot\frac{\left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k4\pi R^2} + \frac{RT}{4\pi R D_e}\right)}{\frac{p_0}{4\pi\gamma\frac{53}{32}}};$$

$$b = -\frac{1}{2}\cdot\frac{\frac{R'T}{D_e 4\pi}}{p_0/4\pi\gamma\frac{53}{32}};$$

$$c = \frac{-R^3/3\left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k4\pi R^2} + \frac{R'T}{D_e 4\pi R}\right) + \frac{R^2}{2}\cdot\frac{RT}{D_e 4\pi}}{p_0/4\pi\gamma\frac{53}{32}}.$$

Так как r_0 не поддается экспериментальному определению, выразим его через массу m непрореагировавшей серы, которая определяется в ходе эксперимента

$$r_0^3 = \frac{3m}{4\pi\gamma}.$$

Тогда уравнение (20) примет вид

$$\tau = Am + Bm^{2/3} + C, \qquad (21)$$

где

$$A = \frac{3}{4\pi\gamma} a;\ B = \left(\frac{3}{4\pi\gamma}\right)^{2/3} b;\ C = c.$$

Итак, расчет констант, проведенный на ЦВМ, соответствует экспериментальным и расчетным данным. Следовательно, модель выбрана правильно, и принятые допущения правомочны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малин К. М. Возможность переработки сульфидного сырья северных месторождений на серную кислоту. Журн. хим. пром., № 5, 1944.
2. Малин К. М. О горении сульфидов. Журн. хим. пром., № 3, 1945.
3. Малин К. М., Кальма Ф. Н. Кинетика горения колчедана и пирротина. Журн. хим. пром., № 8, 1948.
4. Малин К. М. Обжиг различного сернистого сырья. Журн. хим. пром., № 3, 1949.
5. Малин К. М. Применение кислорода при нитрозном способе производства серной кислоты. «Кислород», № 4, 1944.
6. Мельник Б. Д. и др. Кинетика горения пирротина. Журн. хим. пром., № 2, 1938.
7. Лесохин И. Г. Сульфатизирующий обжиг огарка во взвешенном слое. Журн. прикл. химии, т. 30, № 3, 1962.
8. Лесохин И. Г. О массопередаче при горении сульфидов железа во взвешенном слое. Тр. ЛТИ. 1950, 1959, 1963.
9. Зельдович Я. Б. К теории реакции на пористом или порошкообразном материале. Журн. физич. химии, 13, вып. 11, 1939.
10. Вулис Л. А. О горении зольного угля. Журн. техн. физики. Т. 10, вып. 23—24, 1959.
11. Окунев А. И., Диев Н. П., Поповкина Л. А. К вопросу о кинетике окисления сульфидов. ДАН СССР, т. 103, № 5, 1955.
12. Narsimhan G. Brit. Chemist Engng. v. 8, № 8, 1963.
13. Mckinstry H. Econ. Geol., v. 54, № 6, 1959.