ZESZYTY NAUKOWE Politechniki śląskiej

PRACE HABILITACYJNE

R3346/61 Nr 12

CHEMIA Nr 8

SPIS TREŚCI

| | | Str. |
|------------------|---|---------|
| 1. | Wstęp | . 3 |
| 2. | Teoretyczne podstawy procesu | . 6 |
| 2. 1. | Teoria spalania | . 6 |
| 2. 2. | Reakcje utleniania siarki | . 8 |
| 3. | Część doświadczalna | . 11 |
| 3. 1. | Aparatura | . 11 |
| 3. 2. | Próbki rudy | . 11 |
| 3. 3. | Sposób prowadzenia i kontrola pomiarów | . 13 |
| 3.4. | Parametry zmienne | . 18 |
| 3. 4. 1. | Zmienna granulacja | . 19 |
| 3. 4. 2 . | Zmiany natężenia przepływu | . 22 |
| 3. 4. 3. | Zmiany temperatury | . 23 |
| 3. 4. 4. | Zmiany stężenia SO_2 | . 24 |
| 3. 4. 5. | Zmiany nadmiaru powietrza | . 25 |
| 3. 5. | Próby spalania siarki elementarnej | . 25 |
| 4. | Obliczenia | . 28 |
| 4. 1. | Obliczanie przebywania ładunku w piecu | . 28 |
| 4. 2. | Obliczenie stopnia przemiany X jako funkcji czasu . | . 29 |
| 4. 3. | Szybkość procesu | . 32 |
| 5. | Omówienie wyników | . 36 |
| 6. | Wnioski | . 40 |
| | Literatura | . 42 |
| | Spis rysunków | . 45 |
| | Rysunki | . 46/47 |
| | Załącznik 1 | . 47 |
| | Załącznik 2 | . 50 |
| | Oznaczenia | . 57 |

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 50

Dr. inż. MARIA ŁUGOWSKA

P.3346)61 Kinetyka utleniania siarki W obegności skały płonnej

PRACA HABILITACYJNA

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 20. XI. 1961 r.

REDAKTOR ZESZYTÓW NAUKOWYCH POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

.

Prof. dr inż. Andrzej Grossman

P.Y. 337/62

 Oddano do wyk. 27. XII. 1961 r.
 N-12
 Nakład 300+30 egz.

 Arkuszy druku 2¹³/10
 Papier powielacz. kl. V. 61×66 70 g.
 Zamówienie nr 1784

Zakład Produkcji Pomocy Naukowych Politechniki Sląskiej w Gliwicach

KINETYKA UTLENIANIA SIARKI W OBECNOŚCI SKAŁY PŁONNEJ

1. Wstap

Analiza ekonomiczna rynku siarki prowadzona w skali światowej wskazuje, że w zasadzie dla przemysłu pochodzenie surowca siarkowego jest sprawą drugorzędną. W jakiejkolwiek postaci siarka znajduje się na rynku, czy to jako piryt, czy jako siarka rodzima, czy też odzyskiwana z gazów, znajduje ona zastosowanie w przemyśle jedynie pod warunkiem gospodarczej opłacalności(1,2).

Głównym odbiorcą siarki jest przemysł kwasu siarkowego, którego produkcja wzrosła z 34 mln. ton w 1952 r. do 56 mln. ton w roku 1958, tj. średnio o 9% rocznie(3). W tym samym mniej więcej stosunku kształtował się w tym okresie wzrost światowej produkcji siarki (p. tablica 1).

Tablica 1 (4,5)

| Źródło siarki | 1959 r. | 1960 r. | .Wzrost % | | | | |
|--|---------|---------|-----------|--|--|--|--|
| Siarka wydobywana metodą Frascha | 5,936 | 6,057 | 2,0 | | | | |
| Siarka odzyskiwana z gazów i surowców naftowych | 1,886 | 2,477 | 31,1 | | | | |
| Siarka rodzima (z urobio- nych rud) | 1,058 | 1,085 | 2,7 | | | | |
| Siarka z pirytów | 8,298 | 8,669 | 4,5 | | | | |
| Inne | 3,225 | 3,394 | 5.0 | | | | |
| łącznie | 20,403 | 21,682 | 6,3 | | | | |

Światowa produkcja siarki (tys. ton)

Obok pirytów głównym źródłem siarki są dotychczas złoża rodzime, z których jest ona wydobywana w przeważającej ilości metodą Hermanna Frascha (6); niemniej jednak inne jej źródła zaczynają obecnie odgrywać coraz poważniejszą rolę. Należy tu wymienić odzyskiwanie siarki z gazów i surowców naftowych, zwłaszcza od chwili, gdy wielki zakład tego typu oparty o gaz ziemny (zawierający ok. 15% siarkowodoru) powstał w Lacq w południowej Francji (4,7,8).

Niedawne odkryte w okolicach Tarnobrzegu bogate pokłady rudy siarkowej, oszacowane na 120 mln. ton S(9)^{x)} postawiły Polskę w rzędzie najbogatszych krajów w siarkę (7,11,12). Jeżeli więc polska siarka będzie mogła konkurować z siarką pochodzącą z innych źródeł, kraj nasz mógłby się stać jednym z najpoważniejszych producentów tego cennego pierwiastka na świecie. Z uwagi na znaczenie tych problemów dla gospodarki narodowej wypróbowanie wszystkich możliwych metod wykorzystania złóż krajowych dla uzyskania czystej siarki, bądź jej zużytkowania wydaje się całkowicie uzasadnione.

Obok uruchomionego już w Tarnobrzegu w skali przemysłowej, procesu flotacji rudy, a w Toruniu procesu spalania czystej siarki, od kilku lat prowadzone są w kraju intensywne studia ekonomiczne (13,14,15) i prace badawcze (16,17, 18,19) mające na celu wszechstronne naświetlenie tego zagadnienia.

Polska ruda siarkonośna jest surowcem trudnym w operowaniu. Według najnowszych teorii stanowi ona skały wtórne powstałe w wyniku geologicznej przemiany - metasomatozy siarczanu wapniowego w węglan wapniowy (9). Wydzielana w tym procesie siarka elementarna znajduje się w postaci drobnych wtrąceń wewnątrz węglanowej skały płonnej, a zawartość jej waha się od 15 do 35% S. Przyczyną nierównomiernego rozłożenia siarki w rudzie jest najprawdopodobniej z jednej strony jej migracja do innych warstw pokładu, z drugiej zaśwnikanie sąsiadujących złóż krzemianowych w pokład siarkowy. Potwierdzeniem tego rozumowania może być fakt, że im mniej siarki zawiera ruda, tym więcej znajduje się w niej obcych domieszek w postaci glinokrzemianów (tablica 2). Silne rozproszenie siarki w rudzie oraz stosunkowo wysoka zawartość

*/ Światowa ilość zasobów siarki według danych z 1955 r. (10) wynosiła ok.700 mln. ton siarki, w tym Meksyk - 110 mln. ton, USA - 90 mln. ton; ZSRR - 70 mln. ton, Włochy -30 mln.ton, Japonia - 15 mln.ton. glinokrzemianów sprawiają, że prowadzony obecnie w Tarnobrzegu proces flotacji nie przebiega z pożądaną wydajnością (16), a w końcowym etapie rafinacji powstają znaczne ilości odpadu, bogatego w siarkę tzw. keku.

Konieczność wykorzystania tego odpadu a równocześnie gospodarcza potrzeba zastąpienia importowanych pirytów przez surowiec krajowy są w rezultacie przyczyną prowadzenia prób nad uzyskiwaniem dwutlenku siarki przez bezpośrednie spalenie siarki w obecności skały płonnej. Tego rodzaju metoda została opracowana w Katedrze Technologii Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego Politechniki Śląskiej. Polega ona na spaleniu w piecu zawiesinowym rozdrobnionego surowca, którym może być zarówno ruda siarkowa jak i kek. Uzyskane wyniki mogą być wykorzystane również i w przypadku zastosowania do spalania rudy metody fluidalnej.

W pierwszych częściach wspomnianej pracy (20,21) omówiono możliwość prowadzenia bezpośredniego spalania rudy siarkowej pod kątem związanych z tym strat siarki. W szczególności przestudiowano przebiegającą w podwyższonej temperaturze niepożądaną reakcję powstawania siarczanu wapniowego w wyniku działania gazami siarkowymi (SO₂) na główny składnik złoża płonnego (CaCO₃). Badanie kinetyki i mechanizmu tej reakcji doprowadziło do wniosku, że decydujące znaczenie ma w tym przypadku termiczny rozkład węglanu wapniowego, rozpoczynający się już w temperaturze ok.700 C, tak że omawiany proces spalania należy prowadzić poniżej tej temperatury. W dalszym ciągu (22,23) wykonano próby spalania rud siarkonośnych i keku w wielkolaboratoryjnym piecu zawiesinowym, co pozwoliło na określenie optymalnych parametrów procesu w tej skali.

Wspomniane doświadczenia nie dały jednak pełnego obrazu procesu, brak jest bowiem zasadniczych wiadomości o przebieganiu podstawowej reakcji utleniania siarki. Poznanie kinetyki i wpływu poszczególnych parametrów na przebieg tej reakcji ma nie tylko duże znaczenie teoretyczne, lecz przede wszystkim może dać istotne korzyści w praktyce, gdyż pozwoliłoby na właściwe konstruowanie przestrzeni reakcyjnej pieców do spalania rudy. I to zarówno w przypadku stosowania metody zawiesinowej jak i fluidalnej. Technolog zaś uzyskałby cenne wskazówki dotyczące prowadzenia samego procesu produkcyjnego.

Wymienione względy były przyczyną podjęcia doświadczeń nad kinetyką procesu utleniania siarki w obecności skały płonnej i stanowią one treść niniejszej pracy.

5

2. Teoretyczne podstawy procesu

2.1. Teoria spalania

Z uwagi na dużą szybkość i wysoką ujemną wartość przyrostu entalpii reakcję utleniania siarki zaliczyć należy podobnie jak wszystkie procesy spalania do typowych reakcji łańcuchowych. Zjawiska zachodzące w ciągu tych wysoce egzotermicznych reakcji, polegają na powstawaniu produktów przejściowych, bogatych w energię, które mogą dalej kontynuować zaczęty proces. Mogą nimi być aktywne atomy lub rodniki^{X)} zdolne do wywołania takich reakcji, w których poza ostatecznym produktem, powstają znowu aktywne cząsteczki przejściowe. Powstały w ten sposób tzw. łańcuch reakcji może być przerwany dopiero wtedy, gdy aktywna drobina ulegnie dezaktywacji, co (poza szczególnymi przypadkami wypromieniowania energii) może nastąpić jedynie wtedy, gdy znajduje się jakaś obca cząsteczka, np. powierzchnia fazy stałej, która odbierze nadmiar energii.

Prawidłowości stosujące się do reakcji łańcuchowych słuszne dla jednorodnych mieszanin gazowych mogą być z pewnym przybliżeniem brane pod uwagę również i przy spalaniu substancji ciekłych oraz stałych, ponieważ ostatecznemu spaleniu ulegają zasadniczo produkty gazowe tworzące się dzięki odparowaniu lub zgazowaniu paliwa. W ostatnio wspomnianym przypadku zdarza się jednak często, że powolny przebieg procesu dyfuzyjnego ogranicza szybkość reakcji chemicznej.

x) Wolne rodniki zostały wykryte w reakcjach gazowych przy pomocy badań spektroskopowych. Powstawanie tych związków jest coraz częściej podawane jako wyjaśnienie mechanizmu wielu reakcji np. wszystkich procesów katalitycznych, a nawet niektórych reakcji uważanych dotychczas za jonowe (26).

6

Spontaniczne spalanie jest następstwem szczególnie szybkiej reakcji egzotermicznej, zwanej wybuchem. Do niedawna za jedyną przyczynę wybuchu uważano gwałtowne spiętrzenie wydzielonego ciepła reakcji, nowsze teorie przeciwstawiły teorii "wybuchu cieplnego" teorię "wybuchu łańcuchowego" spowodowanego rozgałęzieniem łańcucha reakcji. Teoria ta dała duże korzyści w badaniu kinetyki reakcji spalania, pozwoliła np. na ilościowe powiązanie temperatury zapłonienia^X) i energii aktywacji tego procesu (27).

$$\Delta E = b \cdot T_Z$$

gdzie

 T_{τ} - temp. zapłonienia wyrażona w ^OK

b - stały współczynnik (wynoszący ok.30 cal/mol).

Zapoczątkowanie spontanicznego procesu spalania jest zjawiskiem bardzo złożonym. Okres, podczas którego zachodzą wstępne przemiany chemiczne, a temperatura mieszanki palnej osiąga temperaturę zapłonienia nazywa się czasem indukcji, albo opóźnieniem zapłonu.

Czas indukcji chemicznej jest tym dłuższy im niższa jest temperatura mieszanki palnej, a w temperaturze zapłonu jest on nieskończenie wielki; (rys.1) w danej temperaturze jest on odwrotnie proporcjonalny do szybkości reakcji i wyraża sie wzorem podobnym do równania Arrheniusa;

$$z_{v} = C \cdot e^{\frac{Q}{1,986 \cdot T}}$$
(2)

gdzie

z - czas indukcji

Ciq - wartości stałe

e - zasada logarytmu naturalnego.

 x) "Temperatura zapłonu" - najniższa temperatura, w której może nastąpić zapłon. "Temperatura zapłonienia (samozapłonu)"- temperatura, wywołująca eksplozję (wybuch).

(1)

Od chemicznego czasu indukcji należy odróżnić termiczne opóźnienie zapłonu, podczas którego następuje ogrzanie paliwa oraz opóźnienie mechaniczne zapłonu potrzebne do utworzenia palnej zawiesiny w powietrzu (25).

Proces spontanicznego palenia przebiega z mniejszą lub większą szybkością w zależności od rozwinięcia łańcucha. Przy umiarkowanych szybkościach rozchodzenia się płomienia (kilkanaście m/sek) występuje zjawisko tzw. "deflagracji", przy większych szybkościach (kilka km/sek) zjawisko "detonacji".

Procesowi spalania na ogół towarzyszy płomień; jeśli jednak substraty reakcji prowadzi się przez rozgrzane wypełnienie ceramiczne, występuje wówczas spalanie bezpłomieniowe, przebiegające na powierzchni wypełnienia. Spalanie bezpłomieniowe można w pewnej mierze przyrównać do reakcji kontaktowych.

2.2. Reakcje utleniania siarki

Reakcja spalania siarki jest procesem bardzo skomplikowanym. Szczególne właściwości tego pierwiastka jak zdolność do tworzenia cząsteczek o różnej liczbie atomów, różnorodność form alotropowych, duże zmiany w właściwościach fizycznych zależnych od temperatury wpływają na okres indukcji procesu i jego przebieg (28). Jak wynika z wykresu (rys.2) (7) siarka dopiero powyżej temperatury 750°C występuje w postaci dwuatomowejs w temperaturze zaś 500°-600°C średnia liczba atomów w jej cząsteczce jest większa od 5-ciu, przeważają więc cząsteczki ŝześcioatomowe.

Już z tego przykładu wynika, że reakcja spalania siarki nie może przebiegać według przyjętego równania

$$S + 0_2 = S0_2$$

lecz jest znacznie bardziej złożona.

W zależności od parametrów temperatury i ciśnienia tlenu i od innych warunków zewnętrznych, zmieniają się zarówno mechanizm jak i rząd reakcji, a także i skład otrzymywanych produktów (29,30). Utlenianie siarki przebiega w różnych warunkach w sposób różny; mogą przy nim występować jednocześnie i zjawiska świetlne w temp. 50-150 C przy utlenianiu pod zmniejszonym ciśnieniem pojawia się luminescencja, w temperaturze zaś 160°-260°C (temp. zapłonu) i pod ciśnieniem normalnym występuje niekiedy tzw. spalanie "zimnopłomieniowe", charakteryzujące się bardzo małą prędkością reakcji, wreszcie powyżej temperatury zapłonu spalanie przebiega już normalnie w wysokiej temperaturze.

W przeciwieństwie do reakcji charakteryzujących się pojawieniem luminescencji lub płomienia, w pewnych warunkach może wystąpić bezpłomieniowe utlenianie siarki; w tym przypadku jest to reakcja wielofazowa przebiegająca bądź na powierzchni siarki bądź na ścianach reaktora.

Wszystkie z tego zakresu podawane w literaturze badania (31-38) mają raczej charakter teoretyczny, prowadzone były bowiem na ogół w stosunkowo niskich temperaturach i nie odzwierciadlały w sposób dostateczny warunków przemysłowych.

Najlepiej poznano reakcje niskociśnieniowe (31-35) występujace pod ciśnieniem tlenu 0,6-170 mm Hg i w temperaturze 55 -150°C. W podanych warunkach utlenianie siarki przebiega łańcuchowo. Towarzyszy mu powstawanie rodników 0, 0₃ i SO (36), przerwanie zaś łańcucha następuje w wyniku zdzrzeń aktywnych rodników z cząsteczkami SO₂ - zjawisko to tłumaczy hamujące działanie produktów reakcji na przebieg procesu utleniania.

Późniejsze prace (37,38) wykazały, że istnieje duże podobieństwo opisanego przebiegu reakcji pod niskim ciśnieniem i normalnego płomieniowego spalania par siarki pod ciśnieniem atmosferycznym (w przeciwieństwie do zimnego spalania i spalania powierzchniowego). W oparciu o to podobieństwo można wnosić, że spalanie siarki w wysokich temperaturach jest również reakcją łańcuchową. W ciągu bezpłomieniowego spalania aktywne rodniki mogą być adsorbowane na powierzchni ciekłej siarki lub też na ścianach pieca może to ograniczać również szybkość reakcji łańcuchowej.

Powyżej 400[°]C szybkość reakcji spalania znacznie wzrasta (30) niezależnie od tego czy przebiega ona na powierzchni, czy też w fazie gazowej.

W świetle przytoczonych różnic w przebiegach tej reakcji, staje się bardziej zrozumiała niezgodność niektórych informacji literaturowych z zakresu utleniania siarki. Dotyczy to szczególnie wpływu ciśnienia cząstkowego tlenu, a tym samym rzędu reakcji - według niektórych autorów zerowego, według innych pierwszego lub nawet wyższego. Podobne rozbieżności obserwuje się w przytoczonych wartościach energii aktywacji od ok.25 do 45 tys. cal/mol (28). Bardzo mało spotyka się badań spalania siarki w procesie technologicznym, mimo że ok.50% światowej produkcji kwasu siarkowego opiera się na przeróbce siarki elementarnej, tu zaznacza się brak wyczerpujących informacji literaturowych na temat jej szybkości parowania i spalania, zasięgu płomienia, składu i temperatury gazów. wpływu mieszania oraz wpływu temperatury ścian pieca (29).

Do najciekawszych należą doświadczenia Johnstona i jego współpracowników (39,40), w których badali oni szybkość parowania kropelek siarki rozpylanej przy pomocy dyszy (temp. 175 -195), określili też długość płomienia i sprawność palnika. Według tych autorów o szybkości procesu spalania decyduje prędkość parowania siarki oraz dyfuzja tlenu, które to parametry z kolei zależne są od wielkości kropelek.

$$\frac{\Theta}{d^2} = (453-0, 174 \text{ Tg}) \cdot 10^{-8}$$
 (3)

0 - czas parowania - sek

d - średnica kropelek S - mikrony

T_ - temperatura gazów praż. ^oK (1250^o-1750^o).

Powstający dwutlenek siarki opóźnia szybkość reakcji, a powyżej stęż. 19% SO2 całkowite spalenia siarki staje się niemożliwe.

Hamujący wpływ dwutlenku siarki zauważyli również Szewczenko (41) który spalał siarkę zanieczyszczoną bituminami a także inni badacze (42,43) przy spalaniu pirytów. Według nich optymalne w warunkach technologicznych stężenie SO₂ w gazie wynosi ok.13%.

Z polskich autorów ciekawą pracę wykonał W.Kowalski (44) przeprowadzając porównawcze pomiary szybkości parowania i spalania ciekłej siarki w strumieniu przepływającego gazu. Określił on czas spalania ciekłej siarki (poniżej temp. 400°) jako funkcję temperatury, stężenia tlenu, natężenia przepływu gazu i wielkości powierzchni ciekłej siarki.

Z badań tych wynika, że poniżej temperatury wrzenia szybkość utleniania siarki jest około trzykrotnie większa od szybkości jej parowania, zaś obszar kinetyczny reakcji leży poniżej temperatury 220°C, a powyżej tej temperatury o jej szybkości decydują procesy dyfuzyjne. Energia aktywacji procesu jest bardzo niska, wynosi bówiem AB=7752 cal/mol.

Kinetyka procesu spalania siarki w obecności skały płonnej nie była dotąd badana.

3. Cześć doświadczalna

3.1. Aparatura

Korzyści, jakie daje metoda fluidalna, jak również spalanie w żawiesinie, przy prażeniu surowców siarkowych, są szeroko omawiane w literaturze fachowej (45-50); były one bardziej szczegółowo przedyskutowane w poprzedniej części niniejszej pracy (22). Metoda ta została również zastosowana w opracowanym w Katedrze Technologii Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego procesie spalania siarki w obecności złoża, w dalszym zaś ciągu do badań nad kinetyką tego procesu.

Doświadczenia przeprowadzono w aparaturze, przedstawionej na rys.3, zbliżonej do opisanego poprzednio urządzenia do spalania rudy. Składa się ona z elektrycznie ogrzewanego, pionowego reaktora a zaopatrzonego w slimakowy podajnik rudy b i cyklon c. Powietrze tłoczone dmuchawą d wprowadzone jest od góry do przestrzeni nad ślimakiem. Gazy siarkowe zaś, uchodzą poprzez cyklon c do atmosfery.

Na całej wysokości pieca i wzdłuż przewodu odlotowego umieszczono punkty pomiaru temperatury 1-8 oraz punkty poboru próbek gazu 2a-5a i 8a.

Poza zwiększoną ilością punktów pomiarowych reszta aparatury tylko nieznacznie różni się od poprzednio opisanej, a sposób prowadzenia pomiaru jest podobny.

3.2. Próbki rudy

Z uwagi na to, że w poprzednich doświadczeniach (22) zbadano już wpływ jaki na przebieg spalania wywiera zmienna zawartość siarki w rudzie i skład skały płonnej, a także w celu wyeliminowania wpływu tych parametrów w obecnej serii pomtarów, wybrano tylko jedną typową próbkę rudy siarkowej i dwie próbki keku. Analizę chemiczną badanych próbek wykonano metodami konwencjonalnymi (51), wyniki zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2

| Próbka | R-20 | K-41 | K-38 |
|----------------------|-------------|--------|--------|
| Zawartość S w rudzie | 20,12 | 41,8 | 38,6 |
| Skład skały płonnej | | | |
| CaCO3 | 84,95 | 88,85 | 90,44 |
| CaSO ₄ | 3,57 | 3,79 | 3,06 |
| MgCO3 | 2,42 | 1,76 | 0,65 |
| SiO2 | 5,72 | 3,08- | 2,29 |
| Fe203 | 1,31 | 1,09 | 1,33 |
| A1203 | 1,30 | 1,14 | 2,01 |
| nie oznaczone | 0.73 | 0.29 | 0.22 |
| Razem | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Skład chemiczny próbek rudy i keku

Szczególną uwagę zwrócono na sposób przygotowania równomiernego ładunku dla wszystkich pomiarów oraz na odpowiednią metodę rozdrabniania.

Z uwagi na to, że problem mielenia całkowicie wysuszonej rudy budzi słuszne zastrzeżenia zarówno z powodu znacznej wybuchowości pyłu siarki w powietrzu, jak i wysokiego kosztu tej operacji, przeprowadzono wspólnie z Instytutem Metali Nieżelaznych w Gliwicach badania nad bezpiecznym mieleniem wysuszonych próbek rudy i keku (52); ponadto zaś wykonano próby spalania surowców o znacznie grubszym aniżeli miało to miejsce poprzednio uziarnieniu. Przeprowadzone doświadczenia dały pozytywne wyniki. Okazało się, że przy zastosowaniu przepływu przez młyn kulowy powietrza, które chłodziło młyn i w sposób ciągły wynosiło z niego najdrobniejsze frakcje, nie zauważono żadnych wybuchów pyłu siarkowego. Najlepsze jednak wyniki uzyskano przy zastosowaniu opracowanej w Instytucie Metali Nieżelaznych metody tzw. samoomielania ²⁰.

Próbki stosowane do badania kinetyki pochodzą właśnie z tych dwóch procesów - K-38 z procesu mielenia w strumieniu powietrza, zaś próbki R-20 i K-41 z procesu samoomielania.

3.3. Sposób prowadzenia i kontrola pomiarów

Proces spalania prowadzony był w sposób ciągły. Reakcja przebiegała izobarycznie w strumieniu płynącego gazu podobnie jak to ma miejsce w typowych ciągłych metodach produkcyjnych. Po krótkim czasie rozruchu, ustalał się w układzie pewien stan stacjonarny, charakteryzujący się tym, że w każdym miejscu układu skład mieszaniny reagującej jest niezmienny w czasie, zależy natomiast od odległości określonego miejsca od wlotu substratów do reaktora. Czas trwania reakcji w tych warunkach odpowiada okresowi przepływu reagentów przez przestrzeń reakcyjną (53).

Kontrolę pomiarów prowadzono w oparciu o powyższą zasadę. W punktach równomiernie rozmieszczonych na różnych poziomach reaktora, pobierano przez wmontowane rurki ceramiczne w sposób ciągły próbki gazu do analizy na zawartość SO₂. W tych samych punktach, przy pomocy termopar Ni-NiCr i termorejestratora dokonywano ciągłego pomiaru temperatury. Jednocześnie rotametrem e i manometrem <u>f</u> mierzono objętość przepływającego gazu.

Analizę gazu wykonano metodami konwencjonalnymi (51). Otrzymane wyniki posłużyły potem do obliczenia stopnia przemiany siarki na SO₂.

Z uwagi na to, że w niektórych przypadkach analiza chemiczna nie mogła być stosowana (co zostanie wyjaśnione w punktach 3.4.3 i 3.4.4) jak również w celu sprawdzenia słuszności wyników otrzymanych na drodze chemicznej, posłużono się jeszcze drugą metodą kontrolną, opartą na pomiarach kalorymetrycznych.

Metody kalorymetryczne, choć mało znane bywają jednak niekiedy stosowane do badania kinetyki reakcji, przebiegających z wydzieleniem dużych ilości ciepła. Drogę taką wybrał i opracował Łażniewski (54), stosowali ją również inni autorzy do badania kinetyki reakcji przebiegających w roztworach (55,56).

x) Młyn bębnowy pozbawiony kul, a wypełniony jedynie bryłami urobionej, wyschniętej rudy. Zasada metody jest bardzo prosta, opiera się ona na znanym prawie Newton a

$$\frac{df(t)}{dt} = -\beta f(t)$$
 (4)

głoszącym, że temperatura ciała zanurzonego w cieczy izotermicznej zmierza asymptotycznie do temperatury cieczy według równania

$$f(t) = f_0 \cdot e^{-\beta t}$$

gdzie

f(t) - różnica temperatur ciała i cieczy

- f_{o} różnica temperatur ciała i cieczy na początku gdy t = 0
 - β stała oziębiania, która może być dla danego kalorymetru wyznaczona doświadczalnie;

Jeśli zanurzone ciało jest stałym źródłem ciepła, to ...ównanie (4) przybiera postać:

$$\frac{df(t)}{dt} = -\beta f(t) + \frac{dg(t)}{dt} \qquad (Aa)$$

a po scałkowaniu

$$g(t) = f(t) + \beta \int_{0}^{t} f(t) dt + f_{0}$$
 (5)

gdzie funkcja g(t) ujmuje wpływ wydzielonego w układzie ciepła na różnicę temperatur ciała i cieczy.

Pomiar polega na wyznaczeniu współczynnika β w "ślepym" biegu kalorymetru oraz f(t) w biegu właściwym; z tych dwóch wielkości oblicza się następnie różnicę temperatur g(t), w czasie t dla badanej reakcji egzotermicznej. W przypadku omawianego procesu, za ciecz izotermiczną można z pewnym przybliżeniem przyjąć powietrze otaczające piec.

Obliczenie ciepła reakcji, z uwagi na stacjonarny przebieg procesu, przeprowadzono nieco inaczej niż to zostało opisane wyżej, a mianowicie reaktor podzielono według punktów pomiarowych na cztery strefy (rys.3) i dla każdej z nich osobno wykonywano bilans cieplny.

Pozycje bilansu były następujące:

przychód ciepła

| ciepło reaktor | oddane ra | z | pojemności | cieplnej | Q poj |
|-------------------|--------------|---|------------|----------|------------|
| ciepło | reakcji | Ĺ | | | <i></i> ⊿H |

rozchód ciepła

| a | Ja Jam | t almarker . | dan ka | manleadd | obliggeno | 070 | C TRV | |
|---|--------|--------------|--------|----------|-----------|---------|-------|--|
| | ciepło | uniesione | przez | złoże | | Q | z | |
| | ciepło | uniesione | przez | gaz | | Q | g | |
| | straty | ciepła do | otocze | enia | | Q | sti | |

stąd dla danej strefy ciepło reakcji obliczano z wzoru

$$-\Delta H = Q_{sbr} + Q_{g} + Q_{z} - Q_{poj}$$
 (6)

Bilans wykonywano w oparciu o zmierzone temperatury gazów i wnętrza pieca, osobno dla każdego cyklu termorejestratora, trwającego dwie minuty. Przykład rozwiązania podany jest w załączniku nr 1.

Stopień przemiany X obliczano następnie z wzoru

$$I = \frac{-\Delta H}{-\Delta H_{\eta} \cdot S} 100\%$$
 (7)

gdzie

- ∠H ciepło wydzielone w procesie w wyniku reakcji chemicznej kcal
- S ilość siarki spalona w reaktorze w ciągu 2 min g/2 min

 ΔH_{T} - teoretyczny przyrost entalpii w czasie reakcji $S_{R} + O_{2} = SO_{2}$, którego obliczone wartości zestawiono w tablicy (3).

Tablica 3

| t °C | 300 | 400. | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T K | 573 | 673 | 773 | 873 | 973 | 1073 | 1173 | 1273 |
| ∆H _T kcal/g | 2,236 | 2,251 | 2,265 | 2,280 | 2;296 | 2,313 | 2,332 | 2,355 |

Wartości - ΔH_{T} dla reakcji $S_{R} + 0_{2} = S0_{2}$

Straty ciepła do otoczenia oraz ciepło oddawane z pojemności cieplnej pieca określono doświadczalnie.

W celu wyznaczenia strat cieplnych do otoczenia (Q str), reaktor nagrzano przy pomocy prądu elektrycznego do określonej temperatury t_1 , następnie zaś mierzono czas swobodnego stygnięcia do temperatury t_2 . Operację tę powtarzano kilkakrotnie. Ilość zużytej energii elektrycznej na jeden cykl nagrzewania i stygnięcia odpowiadała stratom ciepła do otoczenia dla badanego okresu czasu i przedziału temperatur t_2-t_1 .

kuicos
$$\varphi \cdot \tau_1 = \int_0^{\tau_1} Q_{\text{str}} d\tau + \int_{\tau_1}^{\tau_2} Q_{\text{str}} d\tau$$
 (8)

gdzie równoważnik k = 0,239 cal/wat sek

- T, okres nagrzewania pieca
- τ_2 okres chłodzenia pieca
- i, u natężenie prądu i napięcie
- Q_{str} straty cieplne do otoczenia

Z uwagi na niską temperaturę zewnętrznych ścian pieca (30°-40°C) pominięto straty przez promieniowanie, a w tym przypadku zależność strat ciepła od temperatury ciała jest zależnością liniową (przenoszenie i konwekcja). Uzyskana po wykonaniu obliczeń, zależność strat ciepła (Q_{str}) od temperatury wewnętrznej pieca (t_0) przedstawiona jest na wykresie rys.4.

Ciepło oddane z pojemności cieplnej reaktora (Q_{poj}) wyznaczono w ślepym biegu pomiaru. W tym celu reaktor nagrzano do temperatury takiej samej jak przed każdym normalnym pomiarem (700°C) następnie zaś, jak zwykle, przepuszczano z kompresora powietrze (90 1/min) nie doprowadzając jednak rudy siarkowej, jednocześnie mierząc czas przepływu, temperaturę i objętość powietrza.

Ciepło oddane przez reaktor (Q_{str}) w tym przypadku równało się sumie strat do otoczenia (Q_{str}) i ciepła uniesionego przez powietrze (Q_{str})

Przyjmując następnie, że ilość ciepła oddanego przez piec (Q_{poj}) jest wprost proporcjonalna do różnicy średniej temperatury pieca $(t_{p \ \text{śr}})$ i gazu $(t_{g \ \text{sr}})$

 $Q_{poj} = \alpha (t_{p \text{ sr}} - t_{g \text{ sr}})$

przedstawiono tę zależność w postaci wykresów oddzielnie dla każdej strefy reaktora (rys.5).

Podane na wykresie (rys.5) wartości są słuszne dla założonej szybkości gazu 90 l/min; dla innych szybkości wprowadzono przelicznik wynikający z wzoru Schack a (57)

$$K_{w} = \frac{\alpha_{1}}{\alpha_{2}} = \left(\frac{w_{1}}{w_{2}}\right)^{0,75}$$
(9)

gdzie

 α_1, α_2 - współczynniki przenikania ciepła w₁, w₂ - natężenie przepływu gazu.

Wykresy rys.4 i 5 przedstawiają wartości eksperymentalne. prawdziwe wyłącznie dla danej aparatury i określonych doświadczeniem warunków procesu.

3.4. Parametry zmienne

Określenie szybkości reakcji wykonano w warunkach przyjętych w poprzedniej części pracy (22) jako optymalnych (tablica 4).

Tablica 4

| optymaine parametry procesu | | | | | | | |
|-----------------------------|-----------------------|--|--|--|--|--|--|
| Rozdrobnienie materiału | poniżej 0,1 mm | | | | | | |
| Temperatura gazów | 500° ∽6 00°C | | | | | | |
| Natężenie przepływu gazów | powyżej 0,7 m/sek | | | | | | |
| Stężenie gazów siarkowych | 7-12% SO ₂ | | | | | | |

Z uwagi na to, że podczas spalania siarki w powietrzu istnieje ścisłe powiązanie między stężeniem reagentów (SO2 + 02 = 21%) które określa z kolei temperaturę gazu, dowolne zmienianie wszystkich parametrów, dla wyznaczenia ich wpływu na przebieg procesu, jest w dużym stopniu ograniczone.

Na wykresie rys.6 naniesiono wartości temperatury i składu gazów siarkowych dla różnych nadmiarów powietrza obliczone przy założeniu, że spala się surowiec zawierający 30% siarki, a straty cieplne wynoszą 20%. Podobne wyniki otrzymane w warunkach doświadczalnych zestawiono w tablicy 5 i na wykresie rys.7.

Tablica 5

Skład i temperatura gazów siarkowych dla różnych nadmiarów powietrza (dane doświadczalne przy spalaniu keku o zawartości 38,6% S i granulacji poniżej 0,1 mm)

| Nadmiar powietrza λ | Temperatura gazów w C | Zawartość SO ₂ w % |
|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 3,12 | 420 | 6,57 |
| 2,96 | 473 | 7,00 |
| 2,86 | 500 | 7,33 |
| 2,64 | 528 | 8,03 |
| 1,88 | 578 | 11,30 |
| 1,56 | 600 | 13,30 |

Opisane poniżej doświadczenia prowadzono w taki sposób, aby w miarę możliwości, przy zmianach jednego parametru zachować stałość pozostałych. Z uwagi na technologiczny charakter pracy, wprowadzono jako parametry zmienne tylko te wartości, które mogą mieć istotne znaczenie w praktyce; z tego powodu nie zmieniano np. początkowego stężenia tlenu, ponieważ w poprzednich pracach (20-22) okazało się, że wzbogacanie w tlen powietrza powoduje duże straty siarki, z utworzeniem CaSO., zmniejszenie zaś zawartości O₂ nie wydaje się celowe, prowadziłoby bowiem do rozcieńczenia gazów siarkowych azotem.

Stopień przereagowania siarki na dwutlenek siarki, obliczony na podstawie analizy gazu oraz wyników bilansu cieplnego, wyrażano jako stosunek

$$X = \frac{\text{mole SO}}{\text{mole S}_{calk}} \cdot 100\%$$

3.4.1. Zmienna granulacja

W wcześniej prowadzonych doświadczeniach (22) jako najodpowiedniejszą do spalania w zawiesinie przyjęto granulację poniżej 0,1 mm. Wprawdzie tak przygotowany materiał posiadał bardzo rozwiniętą powierzchnię, lecz jednocześnie odznaczał się on dużą zdolnością do zbrylania co utrudniało równomierne zasilanie pieca. Przy użyciu tak drobno zmielonego surowca do procesu technologicznego należy się ponadto spodziewać znacznego zapylenia gazów odlotowych oraz wysckiego kosztu mielenia rudy.

Trudności powyższe mogłyby być częściowo ominięte przez spalanie grubszych cząstek rudy pod warunkiem, że szybkość procesu mimo to byłaby dostatecznie duża.

Badania wpływu granulacji na kinetykę omawianego procesu przeprowadzono na próbkach rudy (R=20) i keku (K=41) otrzy= manych w wyniku samoomielenia.

W tablicy 6 zestawiono skład granulometryczny próbek. Obok każdej klasy ziarnowej podano również zawartość siarki elementarnej, okazało się bowiem, że w wyniku mielenia rudy nastąpiło częściowe wzbogacenie w siarkę frakcji drobniejszych.

Tablica 6

| Klasa | Ruda | <u>R-20</u> | Kek K=41 | | |
|-------------|--------|-------------|----------|-----------|--|
| ziarnowa. | udział | zawartość | .udział | zawartość | |
| mm | % | S % | % | S % | |
| poniżej 0,1 | 19,46 | 23,82 | 54,33 | 41,80 | |
| 0,2-0,1 | 5,32 | 20,34 | 11,54 | 41,80 | |
| 0,5-0,2 | 22,30 | 18,63 | 11,37 | 41,80 | |
| 0,75-0,5 | 9,53 | 19,87 | 2,72 | 41,80 | |
| 1,0-0,75 | 1,99 | 19,75 | 0,85 | 41,80 | |
| 2,0-1,0 | 41,40 | 18,32 | 19,19 | 41,80 | |

Skład granulometryczny próbek rudy R-20 i keku K-41

Zjawiska tego nie zaobserwowano przy mieleniu keku, który jak wskazują analizy, jest materiałem całkowicie jednorodnym. Próbki do spalań o różnej wielkości czastek otrzymano

przez rozfrakcjonowanie mlewa na odpowiednich sitach.

Doświadczenia prowadzono osobno dla poszczególnych klas ziarnowych, ponadto jedną próbę spalania wykonano dla mlewa tj. mieszaniny o składzie średnim.

Stopień przemiany siarki w każdej strefie reaktora, obliczony dla poszczególnych granulacji w sposób opisany wyżej zestawiono w tablicach 7 (dla rudy) i 8 (dla keku).

Tablica 7

Zależność stopnia przemiany od granulacji (spalanie rudy o zawartości 20,12% S) Parametry stałe:

| λ = | ok.2,8; | W = | 90 min | S0 ₂ = | ok.7,5%; | temp. | 23 | ok.500°C | |
|-----|---------|-----|--------|-------------------|----------|-------|----|----------|--|
|-----|---------|-----|--------|-------------------|----------|-------|----|----------|--|

| Klasa | 1 | Sumarycz- | | | |
|--|---|--|--|--|--|
| ziarnowa mm | strefa 1 | strefa 2 | strefa 3 | strefa 4 | ność pro- cesu w % |
| poniżej 0,1 0,1-0,2 0,2-0,5 0,5-0,7 0,7-1,0 1,0-2,0 mieszanina | 30,0 37,0 34,8 24,4 10,0 7,4 25,4 | 42,1 50,6 45,6 44,4 24,0 15,3 35,4 | 53,0 60,6 55,2 50,5 42,0 24,6 42,0 | 61,0 71,0 63,8 57,5 53,0 33,8 55,7 | 86,9 92,1 90,7 85,2 83,5 76,6 88,3 |

Tablica 8

Zależność stopnia przemiany od granulacji (spalanie keku o zawartości 41,8% S) Parametry stałe:

 $\lambda = 0k.2.8; W = 90 \frac{ML}{min}; S0_2 = 0k.7.5\%; temp. = 0k.500°C$

| Klasa | | Sumarycz- | | | |
|---|--|---|--|--|--|
| ziarnowa mm | strefa 1 | strefa 2 | strefa 3 | strefa 4 | ność pro- cesu w % |
| poniżej 0,1 0,1-0,2 0,2-0,5 0,5-0,7 1,0-2,0 mieszanina | 33,7 30,3 30,0 8,6 1,8 29,6 | 48,1 42,9 40,0 24,2 5,5 47,5 | 59,3 52,0 48,6 43,6 10,2 56,6 | 69,1 60,2 54,3 50,4 18,6 65,0 | 89,2 91,1 94,3 89,3 77,0 89,0 |

Obserwując proces spalania poczyniono następujące spostrzeżenia. Klasy ziarnowe pośrednie co do wielkości (0,1-0,7 mm) zarówno rudy jak i keku nie zbrylały się i nie tworzyły zawisów, wypałki zaś w całości zostawały zatrzymane przez cyklon; materiał ten spalał się szczególnie dobrze, na co między innymi wskazuje najwyższa wydajność procesu oraz niska, nie przekraczająca 5%, zawartość CaSO. w wypałkach . Interesujące było prawie bezpłomieniowe spalanie się tych frakcji, zaobserwowane w ostatniej strefie reaktora, podczas gdy przy spalaniu innych klas ziarnowych występował tu wyraźny błękitny płomień.

Spalanie frakcji grubszych od 0,7 mm charakteryzowało się dużym opóźnieniem zapłonu i przebiegało w przeważającej części dopiero w przestrzeni poza piecem,

3.4.2. Zmiany nateżenia przepływu

Poprzednio (22) zauważono, że ze zmiejszeniem natężenia przepływu powietrza (poniżej 0,6 m/sek) zmniejsza się wyraźnie wydajność procesu, co z kolei wskazuje na powolniejszy przebieg reakcji. Z uwagi na znaczenie tej zależności dla określania obszaru kinetycznego względnie dyfuzyjnego procesu, przeprowadzono serię pomiarów przy różnych natężeniach przepływu. Jednocześnie zmniejszano ilość wprowadzanego surowca siarkowego, tak by stężenie SO, wynosiło ok.7,0-7,5%. W tych warunkach ładunek rudy przebywał znacznie dłużej w przestrzeni reaktora.

W tablicy 9 zestawiono wyniki pomiar8w obliczone w taki sam sposób jak przy badaniu wpływu granulacji.

Tablica 9

Stopień przemiany przy różnych natężeniach przepływu Parametry stałe:

| | | | | | V | |
|---------|----------|--------|-----------|--------|--------|------------------------|
| Probles | Szybkość | St | Sumarycz- | | | |
| TTODA | gazu | strefa | strefa | strefa | strefa | na wydaj- ność pro- |
| | 1/min | 1 | 2 | 3 | 4 | cesu % |
| K-41 | 56,5 | 25,0 | 34.7 | 43.5 | 50.9 | 84.3 |
| K-41 | 81,5 | 28,5 | 42,5 | 52,4 | 60,0 | 90,0 |
| K-41 | 90,0 | 33,3 | 45,9 | 54,3 | 61,9 | 93,0 |
| K-41 | 93,3 | 34,8 | 48,3 | 57,4 | 64,7 | 90,0 |
| | | | | | | |

 $\lambda = ok.2,8$; SO₂ = ok.7,5%; temp. = ok.500°C; gran.poniżej

x) Wypałki po spaleniu frakcji drobniejszych od 0,1 mm zawierały ok.8% CaSO_A (22).

3.4.3. Zmiany temperatury

W ciągu pomiaru temperatura reaktora, nagrzanego uprzednio nieco wyżej aniżeli to wynikało z warunków procesu (tabl.5, rys.7), obniżała się powoli (przedstawiono to na wykresie rys.8); jednocześnie zaobserwowano stały spadek stopnia przemiany. Z uwagi na stacjonarny charakter procesu można więc przyjąć, że przy równomiernym zasilaniu pieca siarką, stężenie SO, we wszystkich punktach przestrzeni reakcyjnej pozostaje prawie niezmienne; w tym więc przypadku zmniejszenie stopnia przereagowania siarki należy przypisać spadkowi temperatury ostygającego pieca i można je wykorzystać do określenia tej zależności.

Pomiar oparto na bilansie cieplnym, który sporządzano dla bardzo krótkich okresów przebiegu doświadczenia, osobno dla każdej strefy reaktora. Prowadzenie w tych warunkach kontroli metodą chemiczną byłoby niemożliwe. W tablicy (10), obok temperatur poszczególnych stref reaktora, zestawiono wartości stopnia przemiany (obliczone przy pomocy wzoru (7) na podstawie bilansu cieplnego załączonego do niniejszej pracy) uzyskane podczas spalania keku do stężenia 7,33% SO₂, zaś w tablicy (11) analogiczne wartości dla stężenia 10,0% SO₂.

Tablica 10

Zależność stopnia przemiany od temperatury (spalanie keku o zawart. S = 38,6%) Parametry stałe:

 $\lambda = 0k.2,8; w = 0k.90 \frac{N1}{min}; SO_2 = 7,33; granul.poniżej 0,1 mm$

| Czas trwa- | Temp. | Stopień przemiany % | | | |
|---------------------------------------|---|---|---|---|---|
| ru min | °C | strefa 1 | strefa 2 | strefa 3 | strefa 4 |
| 4 12 20 28 36 44 52 | 550 530 510 500 490 480 470 | 35,97 33,96 31,70 30,51 28,87 27,83 26,82 | 51,98 49,10 45,72 44,00 41,82 40,32 38,85 | 64,63 60,90 56,50 54,20 51,70 50,00 48,25 | 76,43 70,94 66,25 63,27 60,22 58,35 56,34 |

Zależność stopnia przemiany X od temperatury (spalanie keku o zawart. 38,6% S) Parametry stałe:

| Czas trwa- | Temp. | Stopień przemiany % | | | | |
|---------------------------|---------------------------------|---|--|---|---|--|
| ru min | °C °C | strefa 1 | strefa 2 | strefa 3 | strefa 4 | |
| 4 12 20 28 36 | 550 538 527 510 504 | 30,55 29,28 28,53 26,30 25,77 | 44,01 42,38 41,53 38,20 3 7,5 0 | 54,29 52,19 51,01 48,05 46,14 | 64,10 61,05 59,51 55,28 53,53 | |

 $\lambda = 0k.2,0; w = 0k.90 \frac{N1}{min}; SO_2 = 10,0; granul.poniżej 0,1mm$

3.4.4. Zmiany stężenia SO

Zmiany stężenia SO₂ w gazach siarkowych związane są bezpośrednio ze zmianami temperatury reakcji (rys.6,7). Dla wyeliminowania tej zależności zastosowano dwutlenek siarki, pochodzący z innego źródła, a w celu zachowania warunków zbliżonych do panujących w procesie technologicznym, do reaktora poza dwutlenkiem siarki i powietrzem wprowadzano odpowiednią ilość azotu utrzymując stosunek właściwy dla gazów siarkowych tj. SO₂ + O₂ = 21%. Gazy przez odpowiedni mieszalnik wprowadzano wprost do przewodu powietrznego, przed reaktorem. Zbadanie wpływu SO₂ na kinetykę procesu może dać poza znączeniem teoretycznym również i korzyści praktyczne np. w przypadku stosowania recyrkulacji gazów.

Kontrolę procesu prowadzono zarówno przy pomocy analizy chemicznej jak i pomiaru kalorymetrycznego, z uwagi jednak na obecność SO₂ w wprowadzonym do reaktora gazie metoda chemiczna nie dawała zbyt dokładnych wyników.

Przebiegi procesu prowadzonego w obecności SO₂ charakteryzowały się dużym opóźnieniem zapłonu siarki, przy czym przy większych stężeniach SO₂ zauważono w gazach obecność par siarki. Wyniki tych pomiarów zestawiono w tablicy 12.

Tablica 12

Stopień przemiany w zależności od początkowego stężenia SO₂ w gazie

| Początko- | | Sumarycz- | | | |
|--|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| wa zawar- tość SO ₂ w gazie % | strefa 1 | strefa 2 | strefa 3 | strefa 4 | na wydaj- ność pro- cesu % |
| 0 3,5 5,0 5,8 7,4 | 31,5 8,3 3,5 1,3 0,0 | 45,1 36,6 32,4 29,2 16,2 | 56,7 45,8 40,6 37,0 32,5 | 65,6 52,8 48,0 44,2 38,2 | 85,0 85,0 82,5 82,3 78,1 |

3.4.5. Zmiany nadmiaru powietrza

Zależność między temperaturą, zawartością SO₂ i nadmiarem powietrza przedstawiono graficznie na rys.6 i 7. W tablicy 13 zestawiono wartości stopnia przemiany dla różnych wspóźczynników nadmiaru powietrza, odpowiadające danym z rys.6 i 7.

Tablica 13

| Nadmiar | | Sumarycz- | | | |
|--|--|--|--|--|--|
| λ | strefa 1 | strefa 2 | strefa 3 | strefa 4 | ność η |
| 3,12 2,96 2,86 2,64 1,88 1,56 | 37,1 35,1 33,7 33,0 28,3 26,0 | 54,7 50,9 47,8 46,9 42,0 37,5 | 66,7 61,2 59,3 58,9 50,2 45,9 | 76,5 73,1 69,1 63,4 60,7 54,9 | 83,0 88,0 89,0 89,6 92,0 78,9 |

Stopień przemiany X w zależności od nadmiaru powietrza

3.5. Próby spalania siarki elementarnej

Na zakończenie doświadczeń przeprowadzono badania nad kinetyką utleniania siarki elementarnej. Porównanie obu przebiegów procesu może bowiem posłużyć do określenia różnic powodowanych obecnością skały płonnej. Próbka siarki pochodziła z kędzierzyńskiej oczyszczalni gazu do syntezy amoniaku, nie zawierała ona w ogóle popiołu.

Próbki do spalań przygotowano podobnie, jak to miało miejsce w przypadku rudy i keku; po rozdrobnieniu siarki wyodrębniono dwie frakcje, jedną o granulacji poniżej 0,1 mm, drugą zaś 0,1-0,5 mm tj. klasę ziarnową, która przy spalaniu rudy dała najlepsze wyniki.

Doświadczenia prowadzono podobnie jak poprzednio, przy czym ilość siarki tak dobrano, aby stężenie gazów siarkowych wynosiło 7-10% SO₂.

Zasadniczą zaobserwówaną różnicą przy spalaniu siarki było to, że próbki gazu w początkowej strefie spalania miały najwyższą zawartość SO₂, która zmniejszała się stopniowo w kierunku końca reaktora. To ciekawe zjawisko znajduje wytłumaczenie w powolniejszej wymianie masy podczas spalania czystej siarki, aniżeli to ma miejsce w przypadku stosowania rudy; gdzie wymieszanie reagentów jest intensyfikowane przez cząstki skały płonnej.

Pewne znaczenie może mieć tu również wielofazowy charakter reakcji.

Kontrolę powyższego procesu przeprowadzono przy pomocy metody kalorymetrycznej, wartości stopnia przemiany zestawiono w tablicy 14, natomiast znalezione analitycznie stężenia SO₂ w tablicy 15.

Tablica 14

Stopień przemiany siarki elementarnej Parametry stałe:

 $\lambda = 0k.1,8; w = 0k.90 l/min; SO_2 = 10\%; temp. = 0k.600°C$

| Klasa | | Stopień pr | zemiany w | 55 | Sumarycz- |
|---------------------------|--------------|----------------------|---------------|----------------------|-----------------------|
| ziarno- wa mm | strefa 1 | strefa 2 | strefa 3 | strefa 4 | ność pro- cesu w S |
| poniżej 0,1 0,2=0,5 | 26,8 36,3 | 40 ,7 50,0 | 51,2 60,82 | 61 ,7 69,5 | 84,0 96,0 |

Tablica 15

Powierzchniowe stężenie SO₂ podczas spalania siarki

| Strefa reaktora | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------------------|-------|------|------|------|
| Stęż. S0 ₂ | 12,40 | 8,41 | 6,95 | 6,95 |

4. Obliczenia

4.1. Obliczanie czasu przebywania ładunku w piecu (58-60)

Zgodnie z zasadą omawianej metody jako czas reakcji przyjęto okres przebywania ładunku w przestrzeni reakcyjnej. Określenie tak krótkiego czasu na drodze doświadczalnej jest prawie nieosiągalne; obliczenia więc szybkości przepływu gazu oraz szybkości przemieszczania się ładunku rudy przeprowadzono w oparciu o metody stosowane w problematyce dynamiki, związanej z ruchem ziarnek ciała stałego w płynie.

Z uwagi na tematykę nie łączącą się bezpośrednio z niniejszą pracą, obliczenia umieszczono w załączniku (zał. nr 2).

Uzyskane wyniki, przedstawiono w postaci graficznej, jako zależność istniejącą pomiędzy wielkością ziarnek, a szybkością ich opadania (rys.9) oraz czasem przebywania w reaktorze (rys.10).

W tablicy 16 zestawiono odczytany z wykresu 10 czas przebywania poszczególnych klas ziarnowych w przestrzeni rektora.

Tablica 16

| Klasa ziarnowa | Czas przebywanią w sekundach | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|
| mm | strefa 1 | strefa 2 | strefa 3 | strefa 4 | | |
| poniżej 0,1 0,1-0,2 0,2-0,5 0,5-0,7 0,7-1,0 1,0-2,0 | 0,427 0,360 0,337 0,332 0,342 0,343 | 0,854 0,700 0,582 0,530 0,523 0,499 | 1,281 1,040 0,817 0,705 0,681 0,627 | 1,708 1,380 1,052 0,873 0,828 0,745 | | |

Czas przebywania ładunku w przestrzeni reaktora

4.2. <u>Obliczenie stopnia przemiany (X) jako funkcji czasu</u> (61-63)

Matematyczne ujęcie przebiegu reakcji oparto na metodzie anamorfozy (graficznej linearyzacji), wykorzystując do tego celu wartości stopnia przemiany (X) (tablice 7-14) i czasu (τ) przebywania ładunku rudy, względnie keku, w przestrzeni poszczególnych stref reaktora (tablica 16). Systematyczne próby znalezienia zależności między powyższymi wartościami wykazały, że z dostateczną dokładnością można ją wyinterpolować do linii prostych, przy użyciu siatki potęgowej, niezależnie od przyjętego zmiennego parametru.

Anamorfoza krzywej X = f(T) przy zmianie granulacji (gr) natężenia przepływu (w) temperatury (T) i początkowego stężenia $S0_2/[S0_2]_0/$ dała w siatce potęgowej rodziny prostych, prawie równoległych do siebie. Wyjątek stanowi kilka początkowych przebiegów, odpowiadających okresowi indukcji, np. przy spalaniu grubszych ziarnek rudy (p. dalej wykres rys.11 i 15) a także w obecności S0_ (wykres rys.14 i 18). W celu znalezienia równań dla poszczególnych rodzin wyznaczono najpierw współczynniki potęgowe (b) wyrażeń

$$x = a(p)\tau^{b}$$
 (10)

lub

 $lg X = b lg \tau + lg a (p)$ (10a)

gdzie

- X stopień przemiany
- τ czas trwania reakcji
- b i a współczynniki
- p parametr zmienny (przy pozostałych parametrach stałych).

Znalezione średnie wartości współczynników potęgowych (b), dla różnych parametrów zmiennych zestawiono w tablicy 17.

Tablica 17

| parametr zmienny | granul. (gr) | natęż. przepł. (w) | temp. (T) | skład gazu [^{S0} 2]o |
|---------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------|--------------------------------------|
| wykładnik (b) | 0,51 | 0,51 | 0,53 | 0,54 |
| liczba prostych w ro- dzinie | 6 | 6 | 1 2 | 4 |

Wartości wykładnika potęgowego (b) dla poszczególnych parametrów zmiennych

Z uwagi na to, że przebieg odpowiadający warunkom optymalnym (tablica 3) jest wspólny dla wszystkich rodzin prostych równoległych, można wnioskować, że wykładnik (b) charakteryzujący kąt nachylenia prostych, jest wspólny dla wszystkich rodzin, a niewielkie różnice w jego wartości (tablica 17) wynikają z błędu pomiaru.

Wspólny wykładnik, obliczony jako średnia z wartości podanych w tablicy 17 wynosi

$$b = \frac{\sum b \, sr}{\sum n} = 0,525$$

Korzystając ze znanej wartości (b), wspólnej dla wszystkich przebiegów, sporządzono wykresy, rys.11-14, przedstawiające w siatce potęgowej zależność stopnia przemiany (X) od czasu (τ) i parametrów zmiennych (gr, w, T i $[SO_2]_0$), następnie zaś wyznaczono graficznie wartości liczbowe wspóźczynników (a), które zestawione są w tablicy 18.

Tablica 18

| Wartości | współcz; | ynników | (a) |) |
|----------|----------|---------|-----|---|
|----------|----------|---------|-----|---|

| | |) | | | |
|---------------------------|------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|---------|
| próbka | | ru | da R-20 | - | |
| gr. mm a _{gr} | pon. 0,1 46,3 | 0,1-0,2 62,7 | 0,2 - 0,5 64,1 | 0,5-0,7 65,5 | 0,1-2,0 |

c.d. tablicy 18

| Woływ granulacji (gr) | | | | | | | |
|-----------------------|-----------------|--------------------------|------------------------------|-----------------|--------------------------|--|--|
| próbka | kek K-38 | | | | | | |
| gr. mm a | pon.0,1 49,9 | 0, 1- 0,2 54,2 | 0,2 - 0,5 53,7 | 0,5-0,7 53,2 | 0 ,1- 2,0 47,9 | | |

Wpływ natężenia przepływu (w) kek K-38

| w l/min | 56,5 | 81,5 | 90,0 | 93,3 |
|---------|------|------|------|------|
| aw | 38,5 | 45,6 | 49,9 | 51,3 |

Wpływ temperatury (T) - kek K-38

| Końc.stęż. S0 ₂ % | | | 7 | ,33% SO | 2 | | |
|---------------------------------|------|-------------|------|---------|-------------|------|---------------|
| temp. ^o C | 470 | 480 | 490 | 500 | 51 0 | 530 | 550 |
| a _T | 42,0 | 43,6 | 45,3 | 47,7 | 49,4 | 52,9 | 56 , 7 |

| końc.stęż. S025 | | | | | |
|----------------------|------|------|------|------|------|
| temp. ^o C | 504 | 510 | 527 | 538 | 550 |
| a _T | 40,6 | 41,8 | 44,9 | 45,9 | 47,9 |

| Wpływ począ | tkowego s | tęż. SO ₂ | /[so2] / | - kek K | -38 |
|---|-----------|----------------------|----------|---------|------|
| początk. stęż. 50 ₂ /[30 ₂] ₀ /% | 0 | 3,5 | 5,0 | 5,8 | 7,4 |
| ^a so ₂ | 49,9 | 39,9 | 35,7 | 32,5 | 28,6 |

31

W celu sprawdzenia słuszności obranej metody na wykresach, rys.15-18 przeprowadzono krzywe zgodnie z równaniem (10), a jednocześnie na tych samych wykresach naniesiono punkty, odpowiadające wartościom doświadczalnym. Okazało się, że rozrzut punktów względem krzywych teoretycznych jest równomierny i mieści się w granicach błędu, co wskazuje na właściwy wybór funkcji ujmującej badany proces.

4.3. Szybkość procesu

W równaniu (10) wykładnik (b) ujmuje wpływ czasu na stopień przemiany, natomiast współczynnik (a) reprezentuje wpływ parametrów zmiennych. W oparciu o tę zależność obliczono szybkość procesu (V) jako: stosunek przyrostu postępu reakcji (X) do przyrostu czasu (τ)

$$V = \frac{dx}{d\tau} = \frac{d(a\tau^{b})}{d\tau}$$

stąd po scałkowaniu $V = ab\tau^{b-1} = 0,525 a \tau^{-0},475$ (11) Po dalszym zaś przekształceniu

$$V = A/gr, w, T, [SO_2]_0 / X^B$$
(12)

gdzie $\Lambda = 0,525 a^{1,903}$ współczynnik zależny od parametrów

$$B = \frac{b-1}{b} = -0,903$$

Współczynnik A, jak to wynika z równania (12) jest pozorną stałą szybkości procesu prowadzonego w określonych warunkach parametrów (gr, w, T, [S0]).

W tablicy 19 zestawiono wartości pozornej stałej szybkości procesu (A) dla wszystkich zbadanych przebiegów.

Tablica 19

| Wpływ granulacji (gr) | | | | | |
|-----------------------|----------------|---------|---------|---------|---------|
| Próbka | | R | uda. R | -20 | |
| Granulacja mm | poniżej 0,1 | 0,1-0,2 | 0,2-0,5 | 0,5-0,7 | 0,1-2,0 |
| A | 775,9 | 1382,0 | 1441,0 | 1501,0 | - |

Wartości pozornej stałej szybkości reakcji

Wpływ granulacji (gr)

| Próbka | | K | ek K- | 38 | |
|---------------------------|----------------|---------|---------|---------|---------|
| Granul a cja mm | poniżej O,1 | 0,1-0,2 | 0,2-0,5 | 0,5-0,7 | 0,1-2,0 |
| Agr | 894,8 | 1047,1 | 1029,0 | 1010,7 | 827,6 |

Wpływ natężenia przepływu (w) Kek K-38

| w <u>1</u> min | 56,5 | 81,5 | 90,0 | 93,3 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| A _v | 546,3 | 753,8 | 894,8 | 943,0 |

| Końc. stęż. SO ₂ % | | | | 7,33 | | • • | |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| temp. ^O C | 470 | 480 | 490 | 500 | 510 | 530 | 550 |
| A _T | 645,6 | 691,8 | 743,8 | 822,2 | 879,0 | 1000,0 | 1142,8 |

Wpływ temperatury (T) próbka kek K-38

| Końc. stęż. SO ₂ % | | | 10,0 | | |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| temp. °C | 504 | 510 | 527 | 538 | 550 |
| AT | 604,3 | 638,7 | 731,7 | 763,2 | 827,6 |

c.d. tablicy 19

Wpływ początkowego stęż. SO2/[SO2]/; próbka - Kek K-38

| Początkowe stęż. S0 ₂ /[S0 ₂] ₀ /,5 | 0 | 3,5 | 5,0 | 5,8 | 7,4 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| A ₅₀₂ | 894,8 | 584,6 | 473,1 | 395,6 | 310,2 |

W celu dalszego uogólnienia, zbadano w oparciu o wartości zestawione w tablicy 19 zależność stałej A od poszczególnych parametrów. Posługując się, jak poprzednio metodą graficzną, otrzymano prawidłowe przebiegi dla następujących funkcji:

| $A_{w} = f(w);$ | wykres sporządzony w siatce potęgowej (rys. 19) |
|--|---|
| $\Lambda_{\rm T} = f(\frac{1}{\rm T})_{\rm g}$ | wykres sporządzony w siatce logarytmicznej rys.20 |
| ^a (so ₂) _o =f[so ₂] _o | wykres sporządzony w normalnym układzie współrzędnych rys.21 |

wyjątek stanowi natomiast wpływ granulacji (rys.11) który nie daje się ująć zależnością matematyczną, gdyż jak to już wspomniano poprzednio, klasy ziarnowe od 0,1-0,7 mm spalały się w badanych warunkach z jednakową i to największą szybkością w przeciwieństwie do klas mniejszych od 0,1 mm i grubszych od 0,7 mm. Ponadto niektóre przebiegi przy grubszych granulacjach wykazują duże odchylenia w początkowym okresie "indukcji" reakcji (opóźnienia zapłonu). Podobne
odchylenia początkowych przebiegów żaobserwowano przy spalaniach prowadzonych w obecności 50,.

Omawiane zależności po wyznaczeniu odpowiednich wartości liczbowych z wykresów, przyjmują postać

$$lg A_{-} = 1,02 lg w + 0,8715;$$

lub

$$\Lambda_{w} = 7,44 \ w^{1,02};$$

$$lg A_{\rm T} = 5,395 - \frac{1825}{\rm T}$$

lub

$$A_{\rm T} = (2,48, e^{-\frac{8400}{RT}}) \cdot 10^5$$
 (14)

gdzie

e - zasada logarytmów naturalnych

R - stała gazowa

$$\log A[s0_2]_0 = 1,93 \lg (49,5-2,8[s0_2]_0) -0,2798;$$

lub

$$^{\Lambda}[so_{2}]_{o} = 3,87 (18,0-[so_{2}]_{o})^{1,93};$$
 (15)

Równanie (14) zawiera w sobie wartość pozornej energii aktywacji, która wynosi

 $\Delta E = 8400 \text{ cal/mol}$

(13)

5. Omówienie wyników

Opisane doświadczenia, jakkolwiek nie rozwiązały całkowicie tak trudnego do ujęcia teoretycznego problemu spalania siarki, niemniej jednak naświetliły niektóre zagadnienia dotyczące charakteru tej reakcji, a przede wszystkim dały wytyczne, które można wykorzystać w przypadku technologicznego prowadzenia omawianego procesu.

Otrzymane wyniki wskazują, że proces spalania siarki może przebiegać zarówno na powierzchniach ciała stałego, jak i w sposób właściwy dla reakcji łańcuchowych.

Za powierzchniowym charakterem reakcji przemawia prawie bezpłomieniowe spalanie niektórych granulacji rudy i keku.

Natomiast pojawienie się zwłaszcza w początkowym stadium reakcji płomienia, wyraźny okres indukcji zaobserwowany w ciągu niektórych pomiarów, charakteryzują reakcje łańcuchowe (24).

Wydaje się, że dla procesu przemysłowego najbardziej właściwe byłoby prowadzenie reakcji w taki sposób, aby przeważały zjawiska powierzchniowe, w tych bowiem warunkach uzyskano największą szybkość i najwyższą wydajność (spalanie klas ziarnowych 0,1-0,7 mm). Wprowadzenie do przestrzeni reaktora ciała stałego w postaci skały płonnej, o wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej, stwarza szczególnie korzystne warunki, w przypadku reaktorów przemysłowych charakteryzujących się małym stosunkiem powierzchni do objętości.

Na podstawie posiadanego materiału trudno jest określić, który z procesów cząstkowych – parowanie siarki, dyfuzja gazów czy reakcja chemiczna – jako najpowolniejszy limituje szybkość procesu.

Rola parowania siarki wydaje się raczej nieistotna z uwagi na duże, jej rozproszenie w rudzie i powierzchniowy charakter reakcji; obliczony według wzoru (3) (39) czas parowania cząstek siarki o średnicy 0,1 mm, w temp. 500 C nie przekracza 0,1 sek, jest więc znacznie mniejszy aniżeli czas trwania reakcji (p.n).

Za przebiegiem procesu w obszarze dyfuzyjnym przemawia duży wpływ natężenia przepływu na szybkość reakcji (wzór 12), przemawia za tym również niska wartość energii aktywacji, wynosząca ok.8400 cal/mol (zbliżony wynik otrzymał W.Kowalski 7752 cal/mol (44)), wobec znalezionych przez innych badaczy wartości ok.25000-45000 cal/mol (28). Niemniej jednak szybkość wyrównywania stężeń SO₂ w przestrzeni reaktora w obecności złoża jest dzięki konwekcji bardzo duża. W tablicy 20 zestawiono wyniki otrzymane przy spalaniu siarki, wskazujące, że przed zakończeniem reakcji stężenie SO₂ jest wyrównane, w przypadku zaś spalania rudy nie zaobserwowano w ogóle żadnych różnic w stężeniu gazów.

Tablica 20

| Strefa reaktora | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Stężenie SO ₂ przy ścian- kach | 12,40 | 8,41 | 6,95 | 6,95 |
| Stężenie SO ₂ średnie | 3,63 | 5,00 | 6,08 | 6,95. |
| Różnica stężeń | 8,77 | 3,41 | 0,77 | 0,0 |
| Stopień przereagowania S | 36,3% | 50,0% | 60,8% | 69,5% |

Przebieg dyfuzji gazu w reaktorze

Z wyprowadzonego poprzednio ogólnego równania empirycznego (15) wynika, że duży wpływ na szybkość procesu wywiera zmiana stężenia SO₂, ponadto zaś że przy zawartości ok.18% SO₂ w gazie (przy 3% tlenu) reakcja prawie całkowicie ustaje. Hamujące działanie SO₂ można wytłumaczyć zarówno wspomnianym już przerywaniem reakcji łańcuchowej przez obojętne cząsteczki SO₂ jak i opóźnieniem dyfuzji tlenu do powierzchni ciała stałego. Nieregularny, w początkowym okresie reakcji, przebieg krzywych na wykresach 13 i 17, wskazuje na tzw. chemiczne opóźnienie zapłonu wywołane dezaktywacją zespołów aktywnych i wiąże się bezpośrednio z szybkością reakcji chemicznej.

Niewielki stosunkowo wpływ temperatury na szybkość reakcji przemawia za dyfuzyjnym obszarem procesu. W tablicy 21 zestawiono wartości pozornej stałej szybkości procesu oraz współczynników dyfuzji gazów, dla różnych temperatur; zmiany tych wartości ze wzrostem temperatury są podobne, co zgadza się z poprzednio postawioną koncepcją.

Tablica 21

Zmiana pozornej stałej szybkości reakcji A i współczynników dyfuzji (pary siarki i SO₂ w powietrzu) wraz ze wzrostem temperatury

| Temperatura ^o C | 450 | 500 | 550 |
|---|------------------------|------------------------|-------------------------|
| Pozorna stała szybkości reakcji A współcz. dyfuzji D _{S1} $\frac{cm^2}{sek}$ Współcz. dyfuzji D _{S02} $\frac{cm^2}{sek}$ | 646 0,0451 0,305 | 822 0,0534 0,342 | 1143 0,0658 0,375 |

Wpływ nadmiaru powietrza na szybkość procesu jest określony jednoczesnym działaniem temperatury i stężenia SO. (rys.7), które jak to poprzednio omówiono ma znaczenie dominujące; zwiększeniu nadmiaru powietrza towarzyszy więc wzrost szybkości reakcji (tablica 13).

Równania (13-15) nie ujmują wpływu granulacji surowca na przebieg reakcji, zależność ta przedstawiona jest na wykresach 11 i 15. Na obu wykresach wspólna krzywa, odpowiadająca wszystkim klasom ziarnowym od 0,1 mm do 0,7 mm, leży najwyżej, czyli odpowiada największym wartościom (a) i (A),a więc najwyższej szybkości reakcji. Zmniejszenie szybkości dla klas ziarnowych poniżej 0,1 mm spowodowane jest najprawdopodobniej zbrylaniem materiału, a dla klas grubszych od 0,7 mm zmniejszeniem powierzchni właściwej, co pociąga za sobą powolniejszą wymianę ciepła i masy. Tym też należy tłumaczyć zwiększenie czasu indukcji przy spalaniu grubszych cząstek, wyrażone na wykresach nieprawidłowym początkowym przebiegiem krzywych. Jest to opóźnienie zapłonu fizyczne w przeciwieństwie do opóźnienia chemicznego obserwowanego w obecności S0₂. Szczególne znaczenie dla procesu przemysłowego mają przebiegi spalania mieszanin, odpowiadających rzeczywistemu składowi produktu wychodzącego z młyna. Najważniejsze jest to, że mieszanina zawierająca nawet duży stosunkowo udział cząstek grubszych (tablica 6) spala się prawie tak samo prędko, jak frakcje najdrobniejsze, poniżej 0,1 mm.

Obliczony według równania (11) czas spalania najważniejzzych klas ziarnowych wynosi:

Ruda R-20

| frakcja ponižej 0,1 (spalanie z wydajn. | mn 87%) 7-10% SO ₂ | 3,16 sek |
|---|--|----------|
| frakcja 0,1-0,7 mm (spalanie z wydajn. | 91%) 7-10% SO2 | 2,07 sek |
| mieszanina o składzi (spalanie z wydajn. | .e średnim 87%) 7-10% 50 ₂ | 3,24 sek |

Kek K-41

| frakcja ponižej 0,1 mm (spalanie z wydajn. 87% i | zawart. | 12% 50 ₂ | 3,69 sek |
|---|---------|---------------------|----------|
| mieszanina o składzie śre | dnim | | |

(spalanie z wydajn. 87%) 7-10% SO₂ 2,93 sek

Siarka czysta

| frakcja 0,2-0,5 mm (spalanie z wydajn. 96%) 7-10% SO ₂ | 3,09 | sek |
|---|------|-----|
| ruda w obecn. 3,5% SO2, frakcja ponižej 0,1mm (spalanie z wydajn. 87%) | 4,42 | sek |

6. <u>Wnioski</u>

1. W świetle przeprowadzonych doświadczeń, proponowany proces spalania siarki w obecności złoża a więc nieprzerobionej rudy surowej, z technologicznego punktu widzenia, wydaje się celowy i uzasadniony, obecność bowiem skały płonnej nie przedłuża czasu spalania siarki (który w obu przypadkach wynosi 3-4 sekund) a przeciwnie dzięki rozwiniętej powierzchni, wpływa korzystnie na przebieg reakcji chemicznej, ponadto zaś przyspiesza konwekcję gazów.

2. Szybkość procesu (V_p), obliczona na podstawie uzyskanych wyników wynosi (przy 10-12% SO₂ w gazach prażalniczych i temp. ok.500 -600 °C)

 $V_p = 390 \text{ kg S/m}^3 \text{ dobę}$

co odpowiada sprawności ok.1300 kg rudy/m³ dobę (ruda z zawartością 30% S). Wartość ta jest zbliżona do sprawności pieców fluidyzacyjnych (1100-2800 kg/m³ dobę) a wielokrotnie przewyższa sprawność pieców mechanicznych (125-180 kg/m³ dobę) (22).

3. Obniżenie temperatury spalania, w celu uniknięcia niepożądanych reakcji ubocznych (20,21) można osiągnąć z łatwością przez wprowadzenie recyrkulacji gazów. Szybkość procesu zmniejszyłaby się wtedy np. przy zawracaniu 35% gazów do

 $V_p = 300 \text{ kg S/m}^3 \text{ dobę}$

4. Jako najodpowiedniejszy materiał do przeróbki można przyjąć rudę lub kek, pochodzące z procesu samoomielania i to z dużą stosunkowo zawartością (do 50%) klas ziarnowych 1,0-2,0 mm; za czym przemawia bezpieczniejsze i mniej kosztowne mielenie rudy, łatwe, z uwagi na niezbrylanie, podawanie surowca do pieca, mniejsza w tym przypadku ilość pyłu unoszonego przez gazy siarkowe. oraz zadowalająca wydajność procesu, która wynosi 87-90%, tj. zaledwie 6-9% mniej aniżeli wydajność spalania czystej siarki.

STARS (Trains)

and a second to the contraction of

LITERATURA

1. B.WAESER, Chem. Ztg. 83, 602 (1959). 2. The Min. J. nr 6543 s.49 (1961). 3. Chem. Industr. 12, 54 (1960). 4. Sulphur nr 30 s.1 (1960). 5. Sulphur nr 32 s.18 (1961). 6. C.O.LEE, Z.W. BARTLEFF, R.H.FEIERABEND, Mining. Eng. 12, 578 (1960). 7. R.GUILLO, Chimie et Industrie 5, 1032 (1957). 8. The Chem. Tr. J. a Chem. Eng. nr 3786 s.1251 (1959). 9. S.PAWŁOWSKI, "Złoża siarki rodzimej w Polsce" referat wygłoszony na Konf. Kopalnictwa Surowców Chem. w grudniu (1960). 10. S.LESZCZYŃSKI, Chemik 11-12, 435 (1960). 11. Chem. Zeitung 81, 231 (1957). 12. Sulphur nr 16 (1957). 13. J.GDYNIA, Chemik 11, 276 (1958). 14. J.GDYNIA, Chemik 13, 3 (1960). 15. J.GDYNIA, Chemik 13, 389 (1960). 16. P.HOFFMAN, H.LFSZCZYŃSKA, A.PFEFFER, B.PIATKOWSKI, W.CIEŚLEWSKI, J.AKIMOW, Przem. Chem. 36, 214 (1857) 38, 566 (1959). 17. S.BRETSZNAJDER, "Ekstrakcja siarki z rud krajowych" referat wygłoszony na Konf. Kopaln. Sur. Chem. XII (1960).

- 18. R.MARCINKOWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci 9, 97 (1961).
- 19. J.CIBOROWSKI, B.MEODZIŃSKI, Przem. Chem. 39, 608 (1960).
- 20. M. ŁUGOWSKA, Przem. Chem. 40, 95 (1961).
- 21. M. ŁUGOWSKA, Przem. Chem. 40, nr 8 (1961).
- 22. M. HUGOWSKA, Przem. Chem. 40, nr 9 (1961).
- 23. M.HUGOWSKA, "O możliwości wykorzystania odpadów procesu rafinacji siarki" referat wygłoszony na Konferencji Kopaln. Sur. Chem. XII (1960).
- 24. H.ULICH, "Zarys Chemii Fizycznej" Marszawa (1950),
- 25. S.OCHEDUSZKO, "Teoria Maszyn Cieplnych" Warszawa (1955).
- 26. F.PATAT, Ost. Chem. Ztg. 61, 185 (1960).
- 27. A.PILC, Przem. Chem. 37, 529 (1958).
- Gmelins Handbuch der Anorg. Chem. Schwefel Syst. nr 9, Teil B/1 s.155 .einheim (1953).
- 29. W.W.DUECKEL, J.R.WEST, "The Manufacture of Sulfuric Acid" New York (1959).
- 30. E.H.CONROY, H.F.JOHNSTONE, Ind. Eng. Chem. <u>41</u>, 2741 (1949).
- 31. W.PIEKIEINY, Rocz. Chem. 17, 367 (1937).
- 32. H. LACHS, W. PIEKIEINY, Biul. Akad. Polon. A 377 (1937).
- 33. M.SHMENOFF, G.RJABININ, Z. Phys. Chem. B I 192 (1928).
- 34. A.J.EMELENS, J. Chem. Soc. 28, 1942 (1928).
- 35. K.HEUMANN, Ber. 139 (1883).
- 36. B.M. CUGEL, Zurn. Fiz. Chem. 15, 31 (1941).
- 37. E.SCHRÖER, Z. Phys. Ch. B 42, 117 (1939).
- 38. V.KONDRATJEN, J. Phys. 63, 322 (1930).
- 39. E.H.CONROY, H.F.JOHNSTONE, Ind. Eng. Chem. <u>41</u>, 2741 (1949).
- 40. H.F.JOHNSTONE, D.K.EADS, Ind. Eng. Chem. 42, 2293 (1950).
- 41. D.N. SZEWCZENKO, Chimicz. Prom. nr 3, 214 (1961).
- 42. E.N.HAPUSTINA, A.I.FIEFIELON, Chimicz. Prom. nr 6, 512 (1960).

- 43. I.A.BUROWOJ, W.M.ELJASZBERG, Chimicz. Prom. nr 7, 554 (1960).
- 44. W.KOWALSKI, Chem. Stos. IV nr 3-4, 407 (1960).
- 45. "Fours industriels" Ind. Chimique 45, 63 (1958).
- 46. S.TKACZEN, Chimicz. Promyszl. nr 3 s.221 (1960).
- 47. S.W.KUŹNIECOW, S.G.GOŁUBOWA, Bumaźn. Promyszl. 34, 8 (1959).
- 48. J.MORAWSKI, Wiadomości Hutn. nr 5, 141 (1959).
- 49. G.STECKAL, VDJ Zeitschrift 101, 481 (1959).
- 50. J.AUGUS, L'Ind. Chimique 43, 79 (1956).
- 51. "Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym". Praca zbiorowa PWT Warszawa (1955).
- 52. S.PAVLIKOWSKI, M.ŁUGOWSKA, J.PŁACZEK, J.BIAŁAS, Rudy i Metale (1961).
- 53. S.CIBOROWSKI, E.JÓZEFOWICZ, Wiadomości Chemiczne 13, 257 (1959).
- 54. M.ŁAŻNIEWSKI, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser Chem. 7, 157, 163, 169, 177 (1959).
- 55. T.L.SMITH, J.PHYSIC. Chem. 69, 385 (1955).
- 56. F.BICKER, F.SPALINK, Z. Chem. Phys. N.F. 26, 1 (1960).
- 57. T.HOBLER, "Ruch ciepła i wymienniki" Warszawa (1953).
- 58. A.G.KASATKIN, "Podstawowe procesy i aparaty w inżynierii chemicznej" tłum. z ros. PWT Warszawa (1954).
- 59. J.CIBOROWSKI, "Problemy rachunkowe w inżynierii chemicznej" PWT Warszawa (1954).
- 60. N.C.MEHTA, J.M.SMITH. E.W.COMINGS, Ind. Engn. Chem. 49, 986 (1957).
- 61. S.BRETSZNAJDER, "Zagadnienia projektowania" PNT Warszawa (1956).
- 62. Ł.M.BATUNER, M.J.POZIN, "Metody matemat. w technice chem. tłum. PWT Warszawa (1956).
- 63. J.M.SMITH, "Kinetyka procesów chemii stosowanej", tłum. PWT Warszawa (1960).

SPIS RYSUNKON

- 1. Czas infukcji chemicznej w zależności od temperatury mieszanki palnej.
- 2. Średni ciężar cząstkowy ogrzanej siarki.
- 3. Zestaw aparatury do badania kinetyki procesu utleniania siarki w obecności złoża.
- 4. Zależność strat ciepła do otoczenia (0 str) od temperatury wewnętrznej reaktora (t_).
- 5. Ciepło oddane z pojemn. cieplnej reaktora (Q poj) w zależności od różnicy między średnią temp. pieca, a średnią temp. gazów (dla czterech stref reaktora).
- 6. Skład i temperatura gazu przy różnych nadmiarach powietrza (wartości obliczone).
- 7. (Tabl.5) skład i temperatura gazu przy różnych nadmiarach powietrza (wartości doświadczalne).
- 8. Zmiany temperatury wewnątrz reaktora i temperatury gazów w czasie trwania procesu (spalanie keku K-38 przy 7,5% SO_).
- 9. Szybkość opadania ziaren rudy.
- 10. Czas przebywania ładunku w przestrzeni reaktora.
- 11. (a, b) Stopień przemiany jako f(τ) dla różnych granulacji (w siatce potęgowej), linie przerywane (dla rudy) odznaczają okres indukcji.
- 12. Stopień przemiany jako $f(\tau)$ dla różnych natężeń przepływu gazu (w siatce potęgowej).
- 13. (a, b) Stopień przemiany jako $f(\tau)$ dla różnych temperatur (w siatce potęgowej).

- 14. Stopień przemiany jako $f(\tau)$ dla różnych początkowych stężeń SO₂ w siatce potęgowej. Linia pełna odpowiada przebiegowi rzeczywistemu, linia przerywana przebiegowi krzywych zgodnie z równaniem (10).
- 15. (a, b) Stopień przemiany jako $f(\tau)$ dla różnych granulacji (w normalnym układzie współrzędnych).
- 16. Stopień przemiany jako $f(\tau)$ dla różnych natężeń przepływu gazu (w normalnym układzie współrzędnych).
- 17. (a, b) Stopień przemiany jako $f(\tau)$ dla różnych temperatur (w normalnym układzie współrzędnych).
- 18. Stopień przemiany jako $f(\tau)$ dla różnych początkowych stężeń SO₂ (w normalnym układzie współrzędnych). Linia pełna odpowiada przebiegowi rzeczywistemu, linia przerywana przebiegowi zgodnie z równaniem (10).
- 19. Zależność pozornej stałej szybkości procesu. A od natężenia przepływu (w siatce potęgowej).
- 20. Zależność pozornej stałej szybkości procesu A od temperatury (w siatce logarytmicznej).
- Zależność stałej <u>a</u> od początkowego stężenia SO₂ (w normalnym układzie współrzędnych).



temp.

Rys.1







Oznaczenia:

a. Elektryczny piec oporony b. Podajnik ślimakowy

c. Cyklon d. Kompresor powietreny

C. Rotametr

f. Manometr

1-8 - Pomiar temp.

2a-5a, 8a - Pobór próbok

8 D 2)







Nadmior powletiza 2



Temp. 90204 Jo H













1 1 1









Rys. 13 b











Tsek

Rys. 16



Rys. 17a



tser

Rys. 17 6



Rys 18






Załącznik 1

Bilans cieplny pieca podczas spalania keku

Zawartość siarki 37,8, Zawartość SO₂ w gazie 7,33, Czas trwania pomiaru 60 minut Przepływ powietrza 81,8 N litrów/min Zużycie rudy 26,17 g/min Zużycie siarki 9,89 g/min Skała płoma 16,28 g/min

Obliczenia wykonywano dla dwuminutowego cyklu po każdych 8 minutach trwania pomiaru. Pozycje bilansu

 $-\Lambda H = Q \operatorname{str} + Q \operatorname{g} + Q_{z} - Q \operatorname{poj}$

gdzie

- Q str straty cieplne pieca do otoczenia kcal/2 min (odczytane z wykresu rys.4).
- Qg ciepło unoszone przez gazy

$$Q_g = C_{pg} \cdot \Delta t \cdot 81, 8 \cdot \tau$$

gdzie

C - średnie ciepło właść. gazu kcal/N litr

- At średnia różnica temp. gazu na wlocie i na wylocie z danej strefy °C
- Q ciepło unoszone przez złoże

 $Q_{z} = C_{z} \cdot \Delta t \cdot 16,28 \cdot \tau$

gdzie

C_z - ciepło właść. złoża kcal/g

 $\Delta t - jw.$

τ - jw.

- Q_{poj} ciepło oddane z pojemności pieca kcal/2 min (odczytane z wykresu rys.3).
- 4H szukany przyrost entalpii kcal/g uzyskany w wyniku reakcji spalania siarki.

| Czas minuty | 4 | 12 | 20 | 28 | 36 | 44 | 52 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Strefa 1 | | | | | | | |
| Q str | 3,00 | 2,51 | 2,25 | 2,15 | 2,10 | 2,10 | 2,05 |
| Qg | 25,36 | 24,00 | 22,93 | 22,27 | 21,78 | 21,38 | 20,96 |
| QZ | 3,74 | 3,50 | 3,34 | 3,24 | 3,15 | 3,09 | 3,03 |
| razem | | | | 05.66 | 07.00 | 06.55 | 06.04 |
| przych. | 32,10 | 30,01 | 28,52 | 27,66 | 27,03 | 26,57 | 26,04 |
| Q poj. | 15,40 | 14,10 | 13,70 | 13,50 | 13,60 | 13,70 | 13,60 |
| -⊿н | 16,70 | 15,91 | 14,82 | 14,16 | 13,43 | 12,87 | 12,44 |

48

| Czas minuty | 4 | 12 | 20 | 28 | 36 | 44 | 52 | |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|--|
| Strefa 2 | | | | | | | | |
| Q str | 3,20 | 2,85 | 2,61 | 2,40 | 2,35 | 2,30 | 2,25 | |
| ର୍ ଞ | 2,88 | 3,05 | 3,03 | 3,22 | 3,03 | 2,87 | 2,70 | |
| QZ | 0,62 | 0,66 | 0,64 | 0,65 | 0,64 | 0,61 | 0,59 | |
| - Q poj. | 0,55 | 0,65 | 0,25 | 0,25 | - | - | | |
| - ⊿H | 8,20 | 7,10 | 6,50 | 6,50 | 6,03 | 5,78 | 5,54 | |
| Strefa 3 | | | | | | | | |
| Q str | 6,75 | 6,00 | 5,75 | 5,40 | 5,35 | 5,25 | 5,20 | |
| ରୁ ଟ୍ର | - | - | | - | - | - | - | |
| ର ଅ | - | - | | - | - | | - | |
| - Q poj. | 0,90 | 0,90 | 0,90 | 0,90 | 1,05 | 1,00 | 2,15 | |
| - ⊿ H | 5,85 | 5,10 | 4,85 | 4,50 | 4,30 | 4,25 | 3,05 | |
| Strefa 4 | | | | | - 22 | | | |
| Q str | 9,95 | 9,50 | 9,15 | 8,70 | 8,65 | 8,60 | 8,50 | |
| Qg | - | - | - | - | - | - | - | |
| QZ | - | | - | - | - | - | - | |
| - Q poj. | 4,50 | 4,50 | 4,50 | 4,50 | 4,50 | 4,50 | 4,50 | |
| - 1 H | 5,45 | 5,00 | 4,65 | 4,20 | 4,15 | 4,10 | 4,00 | |

Załacznik 2

Obliczenie czasu przebywania ładunku w reaktorze

Czas przebywania substratów w reaktorze jest zależny od szybkości przepływu strumienia gazu, drogi oraz wielkości cząstek fazy stałej poruszających się wzdłuż toru, na którym zachodzi reakcja.

W przeprowadzonych badaniach reaktor stanowiła pionowa, równomiernie nagrzana rura, do której od góry wtłaczano powietrze i wprowadzano rozdrobioną fazę stałą zawierającą siarkę. Spalanie zachodziło wzdłuż całej wysokości reaktora, a czas trwanią reakcji dla granulowanego substratu wyznaczony był prędkością spadania cząstek zależną w decydującej mierze od ich wielkości.

Czas przebywania cząstek w reaktorze zależny jest od ich prędkości, którą określają dwie siły:

- a) napór ośrodka gazowego, który dla prędkości mniejszych od prędkości strumienia gazu będzie działał przyspieszająco, a dla większych hamująco,
- b) stała siła przyspieszenia ziemskiego.

Wyznaczenie rzeczywistej prędkości cząstek oparto na obliczeniach prędkości strumienia gazu (W), prędkości ustalonej cząstek (W) oraz przyspieszenia cząstek w okresie początkowym (a).

1. Dane liczbowe

Wymiary reaktora $D = 6.0 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ $F = 2.82 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ L = 2.50 m Farametry gazu

 $V_{go} = 0,09 \text{ Nm}^3/\text{sek}$ $\gamma_g = 0,486 \text{ kg/m}^3 \text{ w temp. 500°C}$ $\gamma_g = 3,7 \cdot 10^{-6} \text{ kG.sek/m}^2 \text{ w temp. 500°C}$ p = 1 ata $T_g = 773°K (500°C).$ <u>Parametry fazy stałej</u> $\gamma_z = 2 \cdot 10^3 \text{ kG/m}^3$

Skład ziarnowy fazy stałej podano w tekście (tabl.6).

Y

2. <u>Obliczenie predkości strumienia gaz (W)</u> Średnią prędkość liniową obliczono z.wzoru

$$v_{g} = \frac{v_{T}}{F}$$
 (1)

Do pieca wprowadzano gaz, którego natężenie przepływu ustawiono na wartość stałą równą 90 Nl/min. Objętość gazu, a więc i jego prędkość liniowa pod wpływem nagrzewania w piecu zwiększała się według zależności

$$V_{gT} = V_{g0} \frac{T_R}{T_0} \cdot \frac{1}{60} = 0,09 \frac{773}{273.60} = 0,004 \text{ m}^3/\text{sek}$$

stąd

$$W_g = \frac{0.004}{2.82.10^{-3}} = 1.42 \text{ m/sek}$$

Przy tej prędkości liczba Reynoldsa wynosi

$$R_{e} = \frac{\eta \cdot D \cdot \eta_{e}}{\eta \cdot \varepsilon}$$
(2)

Re = 1130

51

Ruch strugi jest laminarny gdyż

$$R_e < R_e = 2100$$

Laminarny charakter ruchu strugi gazu ułatwia dalsze obliczenia (brak zawirowań).

3. Obliczenie predkości ustalonej czastek (W)

Do obliczenia prędkości ustalonej cząstek posłużono się ogólnym wzorem:

$$\Psi = \int_{0}^{\tau} a(\tau) d\tau \qquad (3)$$

gdzie

$$a(\tau) = P(\tau)^m$$

Siła działająca na cząstki składa się z siły ciężkości oraz z siły naporu ośrodka

$$P(\tau) = G \pm S(\tau)$$
⁽⁴⁾

Gdzie siła ciężkości

$$G = V \cdot \gamma_{\alpha}$$
(5)

Siła naporu ośrodka

$$S(\tau) = \lambda \cdot f \cdot \gamma_g \frac{\overline{u}^2}{2g}$$
 (6)

Wartość współczynnika oporów λ zależna jest od kształtu cząstek i od liczby Reynoldsa. W przypadku kul idealnych dla Re ≤ 2 zgodnie z prawem Stokesa wynosi ona

$$\lambda = \frac{24}{\text{Re}}$$
 Re ≤ 2 (7)

natomiast dla 2 < Re < 500, zgodnie z prawem Allena

$$\lambda = \frac{18.5}{\text{Re}^{0.6}} \qquad 2 \le \text{Re} \le 500 \qquad (8)$$

W dalszym ciągu obliczeń, w zależności od wartości liczby Reynoldsa stosowano prawo Stokesa lub prawo Allena. Dla ruchu ustalonego zgodnie z wzorem (4)

 $S(\tau) = G$

stąd prędkość ustalona dla obszaru objętego działaniem praw Stokesa obliczona z wzoru (6), (5) i (7)

$$W_{o} = \frac{d^{2} T_{E}}{18 \eta} \sqrt{\frac{\lambda}{\lambda_{1}}} \qquad \text{Re} \leq 2 \qquad (9)$$

gdzie wyrażenie $\sqrt{\frac{1}{\lambda_1}}$ jest stosunkiem współczynnika oporu dla kuli idealnej do współczynnika dla cząstek rzeczywistych. Dla ziarn kulistych

$$\lambda_1 = 2,4 \lambda$$

stąd po podstawieniu wartości liczbowych do wzoru (9) otrzymano

$$W_0 = 19,45 \cdot 10^6 d^2$$
 dla $Re \leq 2$ (10)

Dla obszaru objętego działaniem prawa Allena prędkość ustalona, obliczona z wzoru (6), (5) i (8) wynosi

$$\overline{u}_{o} = \sqrt{\frac{4 \cdot g \cdot d \cdot \gamma_{z}}{3 \cdot \gamma_{g} \cdot \lambda}} = \sqrt{\frac{4 \cdot g \cdot d \cdot \gamma_{z} \cdot \operatorname{Re}^{0,6}}{555 \cdot \gamma_{g}}} \, dla \, 2 < \operatorname{Re} < 500 \quad (11)$$

Zależność tę można przekształcić zastępując współczynnik oporu $\lambda_{\rm (Re})$ liczbą oporu $\psi_{\rm (Re}{}^2)$

$$\psi \cdot \operatorname{Re}^2 = \frac{0,523 \cdot d^3 \cdot \gamma_z \gamma_g}{\eta^2 \cdot g}$$

co po podstawieniu wartości liczbowych daje w omawianym przypadku

$$\psi \cdot \text{Re}^2 = 3,36 \cdot 10^{12} \cdot d^3$$

Korzystając z wykresu Re = $f(\Psi Re^2)$ znaleziono wartości Re przy ustalonej prędkości opadania, dla różnych granulacji (d). Wartości te zawarte są w granicach $2 \le Re \le 350$

| d | 2,0 | 1,5 | 1,0 | 0,85 | 0,70 | 0,60 | 0,50 | 0,35 | 0,2 |
|----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|-----|
| Re | 350 | 210 | 100 | 75 | 90 | 35 | 25 | 10 | 2,4 |

Po podstawieniu wartości liczbowych do wzoru (11) otrzymano

$$W_0 = 28,6 \sqrt{d \cdot Re^{0,6}} \quad dla \quad 2 \le Re \le 500$$
 (12)

54

Korzystając z równań (10) i (12) znaleziono zależność między prędkością ustaloną (W_{0}) a granulacją cząstek (d)

| d | 2,0 | 1,5 | 1,0 | 0,85 | 0,70 | 0,60 | 0,90 | 0,35 | 0,2 |
|------------|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Wo | 9,5 | 7,35 | 4,39 | 3,61 | 2,98 | 2,48 | 2,02 | 1,34 | 0,64 |
| 14. 14. | Obliczono według równania Stokesa | | | | | | | | |

| d | 0,15 | 0,1 | 0,05 | | |
|----------------------------------|------|------|------|--|--|
| Wa | 0,44 | 0,19 | 0,05 | | |
| Obliczono według równania Allena | | | | | |

4. Obliczenie przyspieszenia czastek (a)

Na skutek krótkiej drogi spadania prędkości nabyte przez cząstki będą mniejsze od prędkości ustalonych. W celu wyznaczenia przebiegu $W_{(t)}$ posłużono się następującymi zależnościami:

Dla ruchu, w którym działa prawo Stokes a istnieje liniowa zależność między prędkością, a oporem ośrodka, stąd przyspieszenie (względnie opóźnienie) jest proporcjonalne do prędkości. Ponieważ dla prędkości ustalonej siła oporu równa jest sile ciężkości, stąd

$$\frac{a}{g} = \frac{W}{W_0}$$
(13)

Dla granulacji i prędkości spełniających nierówność (prawo Stokesa)

$$Re = \frac{W \cdot d \cdot \gamma_g}{\gamma \cdot g} < 1 \quad po \; przekształceniu$$

$$W \cdot d \leq \frac{\gamma_{\circ R}}{\gamma_{g}}$$

Przyspieszenie działające na cząstkę, zgodnie z wzorem (13) wynosi

$$a = g \left(1 + \frac{W_g - W}{W_o}\right) \quad dla \quad Re \leq 1$$
 (14)

Dla ruchu, w którym działa prawo Allena zależność między siłą oporu, a prędkością wyprowadzono z wzorów (2), (6) i (8); ponieważ (z wzoru 8)

$$\frac{\lambda}{\lambda_{o}} = \frac{\operatorname{Re}_{o}^{0,6}}{\operatorname{Re}^{0,6}} = \left(\frac{\operatorname{Re}_{o}}{\operatorname{Re}}\right)^{0,6}$$

to (z wzoru 2)

$$\lambda = \lambda_0 \left(\frac{W}{W}\right)^{0,6}$$

a stąd (z wzoru 6)

$$S = S_0 \left(\frac{u}{u_0}\right)^{1,4}$$

Przyjmując że S = g . m można już wyprowadzić wzór na przyspieszenie cząstek a = $\frac{P}{m}$

$$a = g \left[1 \pm \left(\frac{W_{g} - W}{W_{o}} \right)^{1,4} \right] dla \quad 2 \le \text{Re} \le 500$$

(15)

5. Predkość rzeczywista cząstek

Rozpatrując zmianę przyspieszenia w odpowiednio małym przedziale prędkości możemy z wystarczająco dużym przybliżeniem przyjąć, że czas w jakim ten przyrost nastąpi jest równy stosunkowi przyrostu prędkości do średniego przyspieszenia w tym przedziale

$$a_{\text{sr}} = \frac{1}{\overline{w}_2 - \overline{w}_1} \int_{w_1}^{w_2} a_{(w)} dw$$

podstawiając za $a_{(w)}$ obliczone z wzorów (14) i (15) zależności znaleziono a_{Sr} dla kolejnych odcinków funkcji $w_{(+)}$ i wyznaczono graficznie samą funkcję, którą przedstawia wykres rys.9.

Czas przebywania cząstek w piecu określono drogą graficznego całkowania funkcji w₍₊₎ z wykresu 9 przyjmując długość drogi równą wysokości pieca wynoszącej 2,5 m

$$s = \int_{0}^{t} W(t) dt$$

Zależność tę przedstawiono graficznie na wykresie rys.10.

<u>Oznaczenia</u>

| Vgo | - natężenie przepływu gazu Nm ³ /sek |
|-----|---|
| VgT | - natężenie przepływu gazu w temp. T ^o K m ³ /sek |
| W | - średnia prędkość liniowa gazu m/sek |
| 7 | - gęstość gazu kg/m ³ |
| 70 | - lepkość gazu kg sek/m ² |
| p | - ciśnienie gazu ata |
| T | - średnia temperatura gazu ^O K |
| D | - średnica wewnętrzna reaktora m |
| F | - przekrój reaktora m ² |
| L | - długość reaktora m |
| g | - przyspieszenie ziemskie |
| λ | - współczynnik oporów |

| | | | - |
|-----|----------|----------|----|
| V . | objetość | oractle- | m |
| | 00100000 | CLASCAL | 11 |
| | | | |

 $\mathbb{P}(\tau)$ - siła działająca na cząstki kG

G - siła ciężkości kG

S(T) - siła oporów kG

m – masa cząstki kg

- 7z gęstość cząstek kg/m³
- f przekrój powierzchni cząstek m²
- W prędkość ustalona cząstek m/sek
- prędkość rzeczywista cząstek m/sek
- a przyspieszenie cząstek m/sek²

