

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБЖИГА КАФАНСКОГО ФЛОТАЦИОННОГО КОЛЧЕДАНА В ПЕЧИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ И АБСОРБЦИИ СЕРНИСТОГО ГАЗА ВОДОЙ

I. ОБЖИГ КОЛЧЕДАНА В ПЕЧИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ, ОЧИСТКА И ОХЛАЖДЕНИЕ ОБЖИГОВОГО ГАЗА*

Р. В. ГРИГОРЯН, Г. О. ГРИГОРЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Исследован обжиг кафанского флотационного колчедана с содержанием 28—36% серы в печи кипящего слоя, работающей с отъемом избыточного тепла горения впрыскиванием воды в печь, и доказана возможность интенсивного обжига бедного серой колчедана с получением концентрированного обжигового газа. Установлена критическая температура обжига, возможность регулирования температуры процесса теплоотъемом и определены нормы расхода воды на 1 кг обжигаемого колчедана. Проверен в работе аппарат барботажного типа с провальными тарелками для охлаждения и мокрой очистки обжигового газа, показана высокая интенсивность его работы.

На основе полученных данных рекомендованы режимы работы печей для обжига кафанского колчедана и узла охлаждения и мокрой очистки обжиговых газов.

Обжиг колчедана в печи кипящего слоя. В последние годы широкое применение в отечественной и зарубежной технике получил новый технологический процесс обжига сырья в кипящем слое.

Печи кипящего слоя, создающие большой контакт кислорода с обжигаемым сырьем, значительно интенсифицируют процесс обжига, увеличивают степень использования сырья, дают возможность механизировать и автоматизировать процессы. Метод обжига в кипящем слое был разработан и внедрен в разных странах для обжига медных руд, цинковой обманки [1] и другого серусодержащего сырья [2—5].

В СССР большие заслуги в исследовании процессов обжига принадлежат Гинцветмету [3], НИУИФ-у и ряду заводов (Воскресенский химкомбинат, Шелковский химзавод и др.) [6—7], разработавшим и внедрившим обжиг серного колчедана в сернокислотное производство. Описанные в литературе исследования по обжигу в основном проведены для высококачественного серного сырья (содержание серы 40÷50%); данных по обжигу сырья с низким содержанием серы (11÷35%) весьма мало [8—10].

Малое количество проведенных исследований по обжигу сырья с низким содержанием серы, их недостаточный объем и необходимость исследования нового сырья, послужили основанием для проведения настоящей работы.

* В связи с проводимыми авторами работами по разработке сернистокислотного способа мелиорации содовых солончаков, предпринято настоящее исследование с целью изучения процесса обжига бедного серой Кафанского колчедана.

В процессе обогащения медных руд на Кафанской обогатительной фабрике намечается получение флотационного колчедана с содержанием $28\div 36\%$ сульфитной серы отпускной ценой 1,56 рубля за тонну.

Учитывая наличие больших количеств низкоконцентрированных колчеданов, обжиг которых в отечественном сернокислотном производстве пока не применяется, изыскание путей их использования значительно повысит рентабельность обогатительных фабрик, выпускающих некондиционный серный колчедан. Одним из путей использования указанного сырья является сернокислотный способ мелиорации содовых солончаков.

Для исследования процессов обжига колчедана, абсорбции сернистого газа водой и воздействия получаемых растворов сернистой кислоты на содовые солончаки была сооружена полевая установка производительностью $8\div 12$ тонн/сутки (рис. 1), работающая по следующей технологической схеме: просеянный колчедан (диаметр частиц не более 6 мм) с помощью транспортера через тарельчатый бункер—

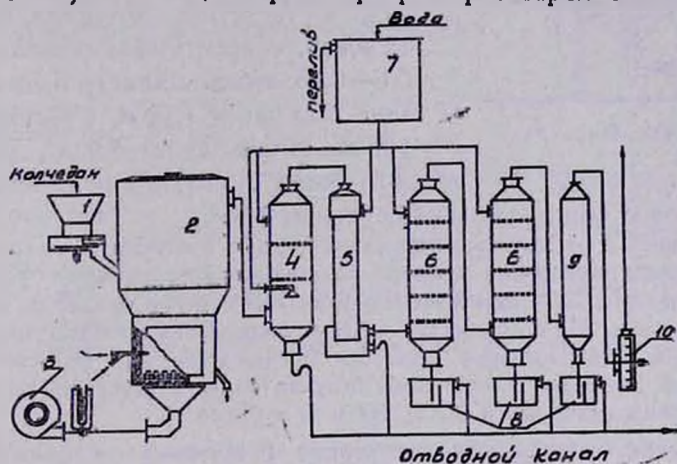


Рис. 1.

питатель с регулируемым ножом (1) поступал в печь (2) кипящего слоя. Воздух, необходимый для обжига и поддержания движения частиц в слое, подавался вентилятором (3) в подрешеточную воздухораспределительную камеру и, пройдя через дутьевые грибки беспровальной решетки печи, приводил в псевдоожиженное состояние находящийся на полу слой колчеданно-огарковой смеси. Обжиговые газы, содержащие $12\text{--}14\%$ SO_2 , через газоход поступали на очистку от огарковой пыли и охлаждение в горячий охладитель—газопромыватель (4) и аппарат распыливающего типа (АРТ) (5). Охлажденный и очищенный обжиговый газ далее поступал в два последовательно расположенных абсорбера барботажного типа (6) и, пройдя через брызгоотбойник (9), выбрасывался хвостовым вентилятором (10) в атмосферу. Вода для охлаждения и абсорбции газов подавалась в аппараты из напорного бака (7). Полученные растворы сернистой кислоты через гидрозатворы (8) выводились из аппаратов в отводной

канал и, пройдя приямок — отстойник огарка, поступали далее на опытные делянки для исследования процессов мелиорации почв.

Контроль работы установки осуществлялся со щита КИП-а, где были установлены приборы для измерения температуры, давления и расходов в аппаратах системы.

Печь обжига представляла собой полый цилиндр переменного сечения (рис. 2), футерованный изнутри кислото-жароупорным бетоном на кремнефтористой основе. Учи-

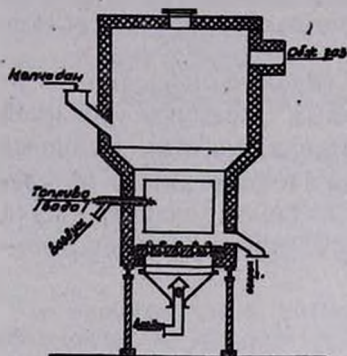


Рис. 2.

тывая недостаточность литературных данных по проектированию печей для обжига бедного серусодержащего сырья, при проектировании опытной печи исходили из опыта работы печей Воскресенского химкомбината. Были приняты следующие исходные данные: скорость воздуха в отверстиях дутьевых грибков — 12 м/сек, скорость газа в зоне обжига — 0,5—0,75 м/сек. Диаметр печи в нижней зоне был равен 1,13 м, в расширенной — 1,8 м, объем печи — 5,9 м³, отношение

V печи/ F пода = 5,9. На 1 м³ пода печи было расположено 36 дутьевых грибков с общим живым сечением 1,85%.

Как известно, обжиг серусодержащего сырья протекает с выделением тепла, излишек которого необходимо отводить из печи для предотвращения резкого повышения температуры. Это практически осуществляют двумя способами: введением в кипящий слой воды [8], и установкой водяных холодильников в кипящем слое [4—7], с последующим использованием тепла для производства пара высокого давления. Второй способ, как более экономичный, получил большее распространение в серно-кислотном производстве как в СССР, так и за рубежом*.

Учитывая, что работа установки в полевых условиях требует от всех узлов простоты и надежности в работе, а также ввиду отсутствия в схеме контактных аппаратов, отъем тепла из печи производили впрыскиванием в печь воды. Расход воды регулировался в зависимости от температуры обжига и содержания серы в обжигаемом колчедане.

Розжиг печи осуществлялся послойным нагреванием находящейся на дутьевой решетке огарко-колчеданной смеси соляровым маслом, впрыскиваемым форсункой в печь. С помощью воздуха подаваемого в фарсунку от вентилятора, одновременно осуществлялось вторичное дутье. После достижения температуры 450—480° в печь малыми порциями подавался колчедан до достижения режимной температуры, после чего подача топлива в печь прекращалась, и увеличивался

* Недостатком первого способа является разбавление обжиговых газов водяными парами, мешающими при производстве серной кислоты контактным способом получению концентрированной кислоты. Преимуществом способа является простота работы узла отъема тепла.

расход колчедана. Высота кипящего слоя поддерживалась до 500 мм. Инерционность печи позволяла производить ее пуск после 5—6 часовой остановки без дополнительного розжига.

Анализы газа на содержание SO_2 и SO_3 производились отбором проб из печи и аппаратов методом эвакуированных колб, анализы жидкостей из аппаратов на содержание SO_2 —йодометрическим титрованием. Анализ огарка и колчедана на содержание серы производили взкспрессным методом УНИХИМ-а [13].

Экспериментальные данные

Состав уральского и кафанского флотационных колчеданов представлен в таблице 1, гранулометрический состав колчеданов и содержание серы в фракциях кафанского колчедана — в таблице 2. Из анализа колчедана по фракциям гранулометрического состава видно, что частицы крупнее 1 мм не всегда являются соединениями мелких фракций и содержат инородные включения.

Таблица 1

Наименование сырья	S общ.	Fe	Cu	Mn	Zn	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	H_2O
Уральский флот. колчедан	41,9	32,1	0,8	—	0,7	4,6	1,19	0,65	18,72	4,6
Кафанский флот. колчедан (исходный)	28,45	30,17	0,96	1,01	0,01	7,9	0,91	1,6	20,5	4,5
Кафанский флот. колчедан (просеянный)	30,7	30,55	0,96	0,99	0,01	7,8	0,89	1,58	19,23	4,6

Таблица 2

Вид колчедана	Размеры частиц, мм								
	более 10	7÷10	5÷7	3÷5	2÷3	1÷2	0,5—1	0,25÷0,5	менее 0,25
Уральский	—	—	1,03	4,1	2,8	4,7	1,25	5,5	79,85
Кафанский (исходный)	4,27 20,17	7,17* 20,17	6,83 23,8	10,6 27,36	8,1 29,76	14,15 28,32	4,42 27,6	10,8 32,64	33,7 32,16
Кафанский (просеянный)	—	—	4,16	11,96	10,45	16,3	4,5	12,7	40,1

* В числителе процентный гранулометрический состав, в знаменателе — содержание серы во фракциях колчедана, %.

Выходы, образующихся при обжиге колчедана, огарка и огарковой пыли, удаляемых из печи через сливной порог и с обжиговыми газами, зависят от исходного содержания серы в колчедане, степени выгорания серы и гранулометрического состава колчедана. Результаты опытов по определению выхода огарка для разных режимов работы печи представлены в таблице 3. Как видно из сравнения дан-

ных таблиц 2 и 3, пылеунос зависит от гранулометрического состава колчедана и уменьшается с увеличением доли крупных частиц и степени обжига колчедана. Для определения однородности состава кипящего слоя при обжиге взяты пробы огарка из печи по высоте слоя пробоотборником для сыпучих материалов (таблица 4).

Таблица 3

Обжигаемое сырье	№ опытов	Температура обжига, °С	Расход колчедана, кг/час	Содержание серы в огарке, %	Выход огарка, кг/час		Выход огарка, т/т колч.	Содержание серы в колчедане, %	Запыленность обжиг. газа, г/м³	Пылеунос, %
					с обж. газ.	из печи				
Уральский колчедан	1	880	400	0,71	220	60	0,702	41,8	298	79
	2	780	400	1,02	222	59	0,703	41,9	300	79
	3	700	400	2,24	229	57	0,705	42,0	301	80
Кафанский колчедан	1	750	460	1,6	210	143	0,777	30,7	280	60
	2	700	460	3,0	213	145	0,779	30,9	281	60
	3	610	620	4,8	285	203	0,789	30,6	304	62

Таблица 4

Высота слоя, мм	Размер частиц огарка, мм						
	более 5	3—5	2—3	1—2	0,5—1	0,25—0,5	меньше 0,25
0—150	3,04	7,91	6,25	12,65	4,67	12,3	53,2
150—300	2,36	7,2	5,72	10,5	4,16	13,2	56,7
300—450	1,9	5,4	3,7	10,5	4,4	12,3	57,7
свыше 450	0,67	4,9	2,75	9,1	4,7	13,2	62,9

Из данных таблицы следует, что в процессе обжига частицы крупнее 3 мм оседают в нижней зоне, что может вызвать при длительной работе печи нежелательное нарастание слоя крупных частиц и привести к затуханию движения кипящего слоя. В таблице 5 приведены результаты обжига уральского и кафанского колчеданов, в таблице 6 дан тепловой баланс обжига. Из данных таблицы 5 вытекает, что при обжиге кафанского колчедана возможно получение обжиговых газов с высоким содержанием сернистого газа — до 14—15%.

Повышенное содержание серы в огарке объясняется малым, особенно для обжига бедного серусодержащего сырья, объемом печи. Увеличение отношения V печи/ F пода с 6 до 8 и выше позволит увеличить степень обжига и снизить содержание серы в огарке.

На основании таблицы 6 выведены нормы расходов охлаждающей воды, впрыскиваемой в печь, с теплотериями до 23%. Для уральского колчедана она составила 0,12 кг воды/кг пирита, для кафанского — 0,07 кг воды/кг пирита.

Таблица 5

Наименование обжигаемого колчедана	Сера в колчедане, %	Расход колчедана кг/час	Интенсивность обжига, т/м ² сут.	Температура обжига, °С	Получено огарка и пыли, кг/час			Степень выгорания серы, %	Расход сух. возд. м ³ /час	Норма расхода возд. м ³ /т колч.	Скорость газа в печи, м/сек	Избыток кислорода в газе, %	Кол-во водяных паров в газе, м ³ /час	Расход воды на охл. слоя, кг/час	Содержание серы в огарке, %	Концентрация SO ₂ в газе, %
					из охладителя	из печи	всего									
Уральский	41,9	400	10,0	740	223	58	281	96,3	710	1895	0,9	1,12	71	51	2,1	14,8
Кафанский	30,7	460	11,0	720	204	146	350	93,8	685	1570	0,86	1,17	45	30	2,56	14,55

Таблица 6

Наименование обжигаемого колчедана	Приход тепла, ккал/час					Расход тепла, ккал/час				Излишек тепла отводим. водой ккал/час
	горение колчедана	с вод. парами возд. и колч.	с воздухом	с сухим колчеданом	всего	с обжиг. газом	с огарком и пылью	в окр. среду	всего	
Уральский	$4,9 \cdot 10^5$	600	6000	1200	$4,97 \cdot 10^5$	$2,37 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$	$4,36 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^4$
Кафанский	$4,26 \cdot 10^5$	620	5520	1430	$4,33 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^5$	$7,9 \cdot 10^4$	$1,19 \cdot 10^5$	$4,08 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^4$

В случае обжига в печи с малыми тепловыми потерями (3—5%) для колчеданов с 42% и 30% серы в работе [12] соответственно выведены нормы расхода воды — 0,43 и 0,32 кг воды/кг пирита.

На рисунке 3 представлена зависимость содержания серы в огарке от температуры, полученная при обжиге уральского и кафанского колчеданов (прямая 2) и для сравнения приведены данные работы [9], полученные в печи диаметром 1500 мм при исследовании обжига флотационного колчедана с размером частиц менее 1,3 мм. Из сравнения зависимости видно, что с увеличением частиц исходного колчедана при одной и той же температуре снижается степень обжига.

Проведенное исследование выявило, что при температурах обжига выше 800° кафанский колчедан быстро спекается; при этом резко повышается температура слоя и регулирование процесса становится невозможным. Учитывая нормальный обжиг при температурах 800—880° стандартного уральского колчедана, процесс козлообразования нами объясняется структурным отличием кафанского колчедана, ввиду чего рекомендуется режимная температура обжига 740—750°.

Обжиговые газы покидали печь с содержанием до 14—14,8% SO₂. Учитывая разбавление газов, вследствие образования водяных паров, истинная концентрация SO₂ в газе с учетом коэффициента избытка воздуха 1,12—1,17 (таблица 5) была выше, и составляла

15,3—15,8%. При указанных концентрациях полностью исключалось образование в печи серного ангидрида, трудно улавливаемого в аппаратах и создающего трудности при очистке газа. На рисунке 4 представлена кривая зависимости содержания серного ангидрида от концентрации сернистого в обжиговом газе и для сравнения приведены данные других авторов [6, 14]. Как видно из графика, в нашем исследовании экспериментальные точки в пределах разброса ложатся на описанную кривую при одинаковых концентрациях сернистого газа с несколько пониженным содержанием серного, что, как отмечалось выше, объясняется искажением истинной концентрации в обжиговом газе. Визуальные наблюдения — прозрачный выхлоп — подтверждают данные анализа об отсутствии в выхлопе серного ангидрида.

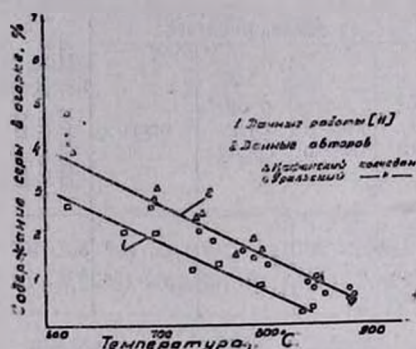


Рис. 3.

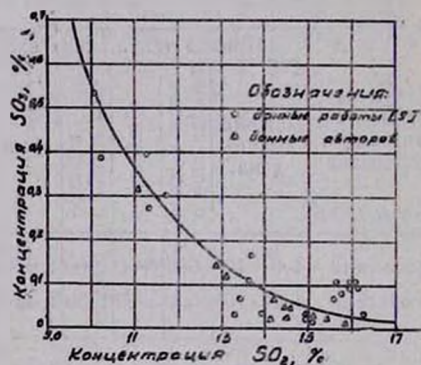


Рис. 4.

Для подтверждения высказанного мнения о малом печном объеме в таблице 7 приведены данные анализа на содержание SO_2 , взятые в разных точках печи и газоходе.

Таблица 1

Место отбора пробы	В зоне обжига	На входе в газоход	На выходе из газохода
Содержание SO_2 в газе, %	8,9—9,3	12,8—13,2	14,1—14,8

Увеличение интенсивности обжига при работе с кафанским колчеданом до 13—14 t/m^2 сутки снизило степень выгорания серы, что объясняется повышением скорости газа в печном объеме, недостаточным временем пребывания частиц колчедана в печи, а также малым печным объемом. С увеличением объема печи и времени пребывания частиц в печи возможен обжиг кафанского колчедана при высокой интенсивности.

Рекомендуемый режим обжига кафанского колчедана: интенсивность обжига — 12—13 t/m^2 сутки, скорость газа в печи — 0,9—1,1 м/сек., отношение V печи/ F пода — 8—9 м, площадь живого се-

чения пода — 1,85—2,0%, скорость воздуха в дутьевых грибах 12,5—13 м/сек., температура обжига — 740—750°, норма расхода воды, впрыскиваемой в печь — 0,08—0,09 кг воды/кг пирита.

Возможность интенсивного обжига кафанского флотационного колчедана позволит использовать это сырье в сернокислотном производстве.

Охлаждение и мокрая очистка обжигового газа. Обжиговые газы из печи с запыленностью 280—300 г/м³ и температурой 740—750° поступали на очистку и охлаждение в горячий охладитель — газопромыватель барботажного типа с двумя сетчатыми провальными тарелками из нержавеющей стали с перфорацией 8—12 и 6—12. Аппарат диаметром 500 мм, высотой 2,5 м и с межтарелочным расстоянием 300 мм футерован изнутри кислото-жароупорным бетоном. Для предварительной очистки газа от огарковой пыли под барботажными тарелками установлен водяной душ. Характеристика работы охладителя приведена в таблице 8. Из таблицы видно, что аппарат обеспечивал высокую степень очистки и охлаждения газа. Роль душа, ввиду малого перепада температуры воды при работе с душем и без него, сводились, в основном, к предварительной очистке газа от огарковой пыли. В таблице представлены также коэффициенты теплопередачи для расчета. При охлаждении газа в аппарате наряду с теплообменом происходил и массообмен с абсорбцией SO₂ водой; вытекающие из охладителя растворы содержали 0,5—0,6% SO₂.

Таблица 8

№ опыта	Площ. сечения аппарата, м ²	Живое сечение тарелки, %		Расход воды, м ³ /час		Плотность орошения, м ³ /м ² час	Скорость газа в аппарате, м/сек	Температура газа, °С		Температура воды, °С		Степень очистки газа, %	Средн. разность температуры, °С	Сопротивление аппарата, мм вод. ст.	Кэффич. теплопередачи тар., ккал/м ² час °С	Кэффич. теплопередачи душа, ккал/м ² час °С
		6—12	8—12	на тар.	на душ			вход.	выход.	вход.	выход.					
1	0,2	19,7	33,0	14	4	70	1,85	750	31	15	29	0,98	185	43	2940	—
2	0,2	19,7	33,0	14	—	70	1,89	750	33	15	30,5	0,97	193	45	2900	2000

Горячий охладитель описанной конструкции может служить в предлагаемой схеме надежным высокоинтенсивным аппаратом для охлаждения и очистки газа в большом диапазоне нагрузок по газу и жидкости.

Описанные данные сняты при длительной работе установки. В печи обожжено 120 т уральского и 80 т кафанского колчеданов.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 2 VIII 1966

**ԵՌԱՑՈՂ ՇԵՐՏԻ ՏԻՊԻ ՎԱՌԱՐԱՆՈՒՄ ՂԱՓԱՆԻ ՖԼՈՏԱՑԻՈՆ ԿՈԼՁԵԴԱՆԻ
ԱՅՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԵՎ ՍՏԱՑՎՈՂ ԾԵՄԲԱՅԻՆ ԳԱՋԻ ԶՐՈՎ
ԿԼԱՆՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

I. ԵՌԱՑՈՂ ՇԵՐՏՈՒՄ ԿՈԼՁԵԴԱՆԻ ԱՅՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԵՎ ՍՏԱՑՎՈՂ ԳԱՋԵՐԻ ՄԱՔՐՈՒՄՆ ՈՒ ՍԱՌԵՑՈՒՄԸ

Ռ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է Ղափանի հարստացման գործարանում ստացվող ծծմբով աղքատ (28—30%) կոլչեդանի ալյումը հոսքող շերտի տիպի վառարանում:

Ծծումբի ալյուման պրոցեսում առաջացած շերմուկությունը հեռացնելու նպատակով ալյուման գոտի է փչված համապատասխան քանակով ջուր: Որոշված է ալյուման վառարանի օպտիմալ ռեժիմը և վառարան մտցվող ջրի ծախսը:

Ցուլց է տրված, որ բարբոսաժալին տիպի ապարատն աշխատում է բարձր արտադրողականությամբ և ապահովում է գազի բարձր աստիճանի մաքրությունը և սառեցումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Патент США, № 2621118, [РЖХиХТ № 7, 24 (1958)].
2. Патент ФРГ, № 926606; [РЖХиХТ. № 7, 25 (1958)].
3. Г. Я. Лейзерович, Бум. пром. № 12, 11 (1955).
4. A. Johansen, Chem. Ind. Techn., 24, 104 (1952).
5. A. Johansen, W. Danz, Chem. Ind. Techn., 29, 563 (1957).
6. А. Малец, Хим. пром., № 1, 54 (1959).
7. А. М. Малец, А. Н. Терновская, Л. Н. Чудов, М. Н. Стуль, Б. С. Розваль, Хим. пром., № 3, 146 (1958).
8. R. Thomas. D. Mac-Askill, Chem. Eng. Progr., 54, № 1, 69 (1955).
9. V. Vaněček, A. Trojan, Brit. Chem. Eng., 8, 556 (1963).
10. P. R. Kvarik, Chem. Eng. and Mining Rev., 51, № 10, 42 (1959).
11. А. Г. Амелин, Производство серной кислоты, ГХИ, Москва, 1956 г.
12. H. Chwalibog, Przemysl. Chem., 36, 319 (1957).
13. Сборник — Методы анализа и контроля производства серной кислоты, ГНТИХП, Москва, 1955 г.
14. В. И. Гладушко, Производство серной кислоты, Техника, Киев, 1966 г.