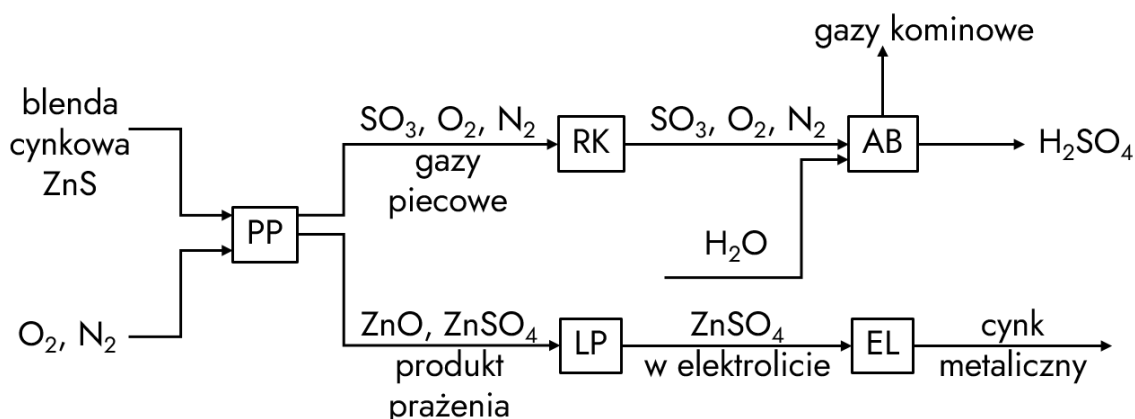


Utleniające prażenie rudy cynku

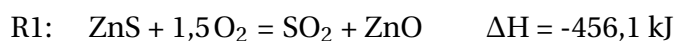
Jednym z podstawowych surowców wykorzystywanych w hutnictwie cynku jest minerał zwany blendą cynkową, którego głównym składnikiem jest siarczek cynku ZnS . W procesie przetwarzania tego surowca oprócz cynku otrzymuje się tlenki siarki wykorzystywane do produkcji kwasu siarkowego(VI) (rys. 1).



Rysunek 1: Ogólny schemat procesu wytwarzania cynku i kwasu siarkowego(VI) z blendy cynkowej. **PP** - prażenie blendy cynkowej, **RK** - katalityczne utlenianie SO_2 , **AB** - wytwarzanie kwasu siarkowego(VI) z SO_3 , **LP** - roztwarzanie ZnO w kwasie siarkowym(VI), **EL** - wytwarzanie metalicznego cynku przez elektrolizę roztworu ZnSO_4

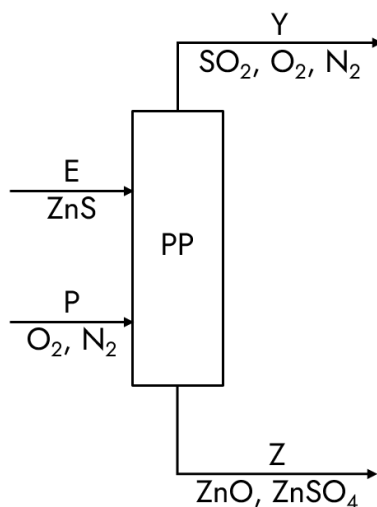
Organizacja procesu

Pierwszy etap procesu przetwarzania blendy cynkowej polega na utleniającym prażeniu tego surowca w strumieniu powietrza w temperaturze $800-1000^\circ\text{C}$ (rys. 2). W wyniku silnie egzotermicznych reakcji z tlenem siarczek cynku ulega przetworzeniu w tlenek cynku i siarczan(VI) cynku:



Większa część siarki znajdującej się w surowcu zostaje przetworzona w ditlenek siarki, który jest składnikiem odprowadzanych gazów piecowych, zawierających SO_2 , O_2 i N_2 . Gazy te są wykorzystywane do produkcji kwasu siarkowego(VI). Reszta siarki zawartej w surowcu pozostaje w produkcie stałym, w którym oprócz głównego składnika ZnO znajduje się ZnSO_4 . Jest on wykorzystywany do produkcji metalicznego cynku przez elektrolizę roztworu, którego głównym składnikiem jest siarczan(VI) cynku. Obecność ZnSO_4 w produkcie prażenia blendy cynkowej jest korzystna,

gdyż ułatwia otrzymywanie roztworu elektrolitu w procesie ługowania tego materiału kwasem siarkowym(VI).



Rysunek 2: Schemat pieca **PP** do prażenia blendy cynkowej; strumienie: **E** - blenda cynkowa (ZnS), **P** - powietrze, **Y** - gazy piecowe, **Z** - materiał wyoprażany

W gazach piecowych znajduje się tlen pochodzący z powietrza, które wprowadza się do pieca w nadmiarze w stosunku do ilości zużywanej w reakcjach powyżej. Tlen zawarty w gazach piecowych bierze udział w procesie katalitycznego utleniania SO_2 do SO_3 przy produkcji kwasu siarkowego(VI).

Stosowane wielkości

- Natężenie przepływu strumieni w [kmol/h]:

- Stopień przemiany ZnS w SO_2

$$x = \frac{W_Y[\text{SO}_2]}{W_E[\text{ZnS}]}$$

- Udział molowy SO_2 w strumieniu gazów piecowych **Y**

$$x = \frac{W_Y[\text{SO}_2]}{W_Y}$$

- Udział molowy O_2 w strumieniu gazów piecowych **Y**

$$x = \frac{W_Y[\text{O}_2]}{W_Y}$$

- Stosunek wielkości doprowadzanych strumieni tlenu i azotu **E** w powietrzu (strumień **P**) oraz siarczku cynku (strumień **E**)

$$x = \frac{W_P[\text{O}_2 + \text{N}_2]}{W_E[\text{ZnS}]}$$

Założenie:

1. Utleniające prażenie blendy cynkowej prowadzi się w piecu **PP**, którego uproszczony schemat przedstawiono na rys. XXX. Proces jest prowadzony w trybie ciągłym w warunkach stacjonarnych. Położenie strumieni wskazano na schemacie za pomocą indeksów.
2. W doprowadzanym do pieca strumieniu surowca (strumień **E**) uwzględnia się tylko składnik podstawowy ZnS.
3. W powietrzu doprowadzanym do pieca (strumień **P**) stosunek molowy $W_P[N_2]/W_P[O_2] = 4$
4. W produkcie stałym (strumień **Z**) siarka występuje tylko w postaci $ZnSO_4$.
5. Gazy piecowe **Y** zawierają tylko SO_2 , O_2 i N_2 .
6. W przypadku wyznaczanych zależności 1. i 2. (cel zadania) przyjmuje się założenie, że w gazach piecowych **Y** stosunek wielkości strumieni $W_Y[O_2]/W_Y[SO_2] = 0,8$.

Cel zadania:

Należy wyznaczyć następujące zależności:

1. $f(x) = W_P[O_2 + N_2]$ między natężeniem strumienia powietrza doprowadzanego do pieca i stopniem przemiany x ZnS w SO_2 .
2. $s = s(x)$ między udziałem molowym s SO_2 w strumieniu gazów piecowych **Y** i stopniem przemiany x ZnS w SO_2 .
3. $s = s(x, y)$ między udziałem molowym s SO_2 w gazach piecowych **Y** i zmiennymi: stopniem przemiany x ZnS w SO_2 i stosunkiem y wielkości strumienia powietrza $W_P[O_2 + N_2]$ do strumienia $W_E[ZnS]$.
4. $u = u(x, y)$ między udziałem molowym u tlenu w gazach piecowych **Y** i zmiennymi: stopniem przemiany x ZnS w SO_2 i stosunkiem y wielkości strumienia powietrza $W_P[O_2 + N_2]$ do strumienia $W_E[ZnS]$.

Rozwiązanie:**Podstawa bilansu:**

Wielkość strumienia siarczku cynku wprowadzanego do pieca w strumieniu surowca **E**:
 $W_E[ZnS] = 1000 \text{ kmol/h}$

Zależność 1

Równanie pierwiastkowego bilansu siarki [S] w procesie prażenia blendy cynkowej ma postać:

$$W_E[\text{ZnS}] = W_Y[\text{SO}_2] + W_Z[\text{ZnSO}_4] \quad [\text{kmol/h}] \quad (1)$$

Z definicji stopnia przemiany x , ZnS w SO_2 i podstawy bilansu wynika, że

$$W_Y[\text{SO}_2] = W_E[\text{ZnS}] \cdot x$$

czyli

$$W_Y[\text{SO}_2] = 1000x \quad [\text{kmol/h}] \quad (2)$$

Pozostała część siarki znajduje się w produkcie stałym (strumień **Z**) w postaci siarczanu(VI) cynku (założenie 4). Ze stechiometrycznego równania reakcji 2 i definicji stopnia przemiany wynika zależność:

$$W_Z[\text{ZnSO}_4] = W_E[\text{ZnS}] \cdot (1 - x)$$

czyli

$$W_Z[\text{ZnSO}_4] = 1000(1 - x) \quad [\text{kmol/h}] \quad (3)$$

Równanie pierwiastkowego bilansu cynku [Zn] w procesie prażenia blendy cynkowej ma postać:

$$W_E[\text{ZnS}] = W_Z[\text{ZnO}] + W_Z[\text{ZnSO}_4] \quad [\text{kmol/h}] \quad (4)$$

Uwzględniając podstawę bilansu, otrzymuje się wynik:

$$W_Z[\text{ZnO}] = 1000x \quad [\text{kmol/h}] \quad (5)$$

Równanie pierwiastkowego bilansu tlenu [O] w procesie prażenia blendy cynkowej ma postać:

$$2W_P[\text{O}_2] = 2W_Y[\text{SO}_2] + 2W_Y[\text{O}_2] + W_Z[\text{ZnO}] + 4W_Z[\text{ZnSO}_4] \quad [\text{kmol/h}] \quad (6)$$

Z założenia 6 wynika, że $W_Y[\text{O}_2] = 0,8W_Y[\text{SO}_2]$, zatem:

$$W_Y[\text{O}_2] = 800x \quad [\text{kmol/h}] \quad (7)$$

Przez podstawienie wyników (2), (3), (5) i (7) do równania (6) otrzymuje się zależność między wielkością strumienia tlenu wprowadzanego do pieca **PP** i stopniem przemiany x :

$$W_P[\text{O}_2] = 300x + 2000 \quad [\text{kmol/h}] \quad (8)$$

Z założenia 3 wynika, że

$$W_P[\text{N}_2] = 4 \cdot W_P[\text{O}_2] = 4 \cdot (300x + 2000) \quad [\text{kmol/h}]$$

Korzystając z tego wyniku, można wyznaczyć zależność $f(x) = W[\text{O}_2 + \text{N}_2]$ między wielkością strumienia powietrza doprowadzanego do pieca i stopniem przemiany x

$$W_P[\text{O}_2 + \text{N}_2] = 1500x + 10000 \quad [\text{kmol/h}] \quad (9)$$

Zależność 2

Strumień azotu nie ulega zmianie w toku procesu, dlatego korzystając z założenia 3 i wyniku (8), otrzymuje się zależność:

$$W_Y[\text{N}_2] = W_P[\text{N}_2] = 4W_P[\text{O}_2] = 1200x + 8000 \quad [\text{kmol/h}] \quad (10)$$

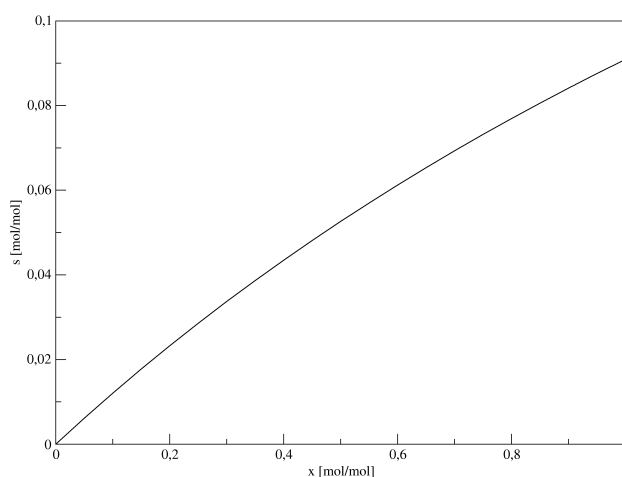
Na podstawie wyników (2), (7) i (10) można obliczyć wielkość strumienia gazów piecowych Y , składających się z SO_2 , O_2 i N_2 :

$$W_Y = W_Y[\text{SO}_2] + W_Y[\text{O}_2] + W_Y[\text{N}_2] = 3000x + 8000 \quad [\text{kmol/h}] \quad (11)$$

Zgodnie z oznaczeniem 3 udział molowy SO_2 w gazach piecowych $s = W_Y[\text{SO}_2]/W_Y$

Na podstawie wielkości strumieni $W_Y[\text{SO}_2]$ i W_Y [wyniki (2) i (11)] można wyznaczyć zależność $s = s(x)$ między udziałem molowym s SO_2 w strumieniu gazów piecowych Y i stopniem przemiany x ZnS w SO_2 :

$$s = \frac{x}{3x + 8} \quad (12)$$



Rysunek 3: Zależność między udziałem SO_2 w gazach piecowych s i stopniem przemiany ZnS w SO_2 x

Zależność 3

Z założenia 3 wynika zależność:

$$W_P[O_2] = 0,2W_P[O_2 + N_2]$$

Zgodnie z oznaczeniem 5, $y = W_P[O_2 + N_2]/W_E[ZnS]$, uwzględniając podstawę bilansu, otrzymuje się zależność:

$$W_P[O_2] = 0,2W_E[ZnS] \cdot y$$

czyli:

$$W_P[O_2] = 200y \quad [\text{kmol/h}] \quad (13)$$

Przez podstawienie wyników (2), (3), (5) i (7) do równania bilansowego tlenu (6) otrzymuje się równanie

$$2 \cdot 200y = 2 \cdot 1000x + 2 \cdot W_Y[O_2] + 1000x + 4000 \cdot (1 - x)$$

Przekształcenie tego równania prowadzi do zależności:

$$W_Y[O_2] = 500x + 200y - 2000 \quad [\text{kmol/h}] \quad (14)$$

W strumieniu **Y** znajduje się azot wprowadzany w strumieniu **P**:

$$W_Y[N_2] = W_P[N_2] = 4W_P[O_2]$$

Uwzględniając wynik (13), otrzymuje się wielkość strumienia azotu:

$$W_Y[N_2] = 800y \quad [\text{kmol/h}] \quad (15)$$

Strumień gazów piecowych **Y** zawiera SO_2 , O_2 i N_2 , czyli

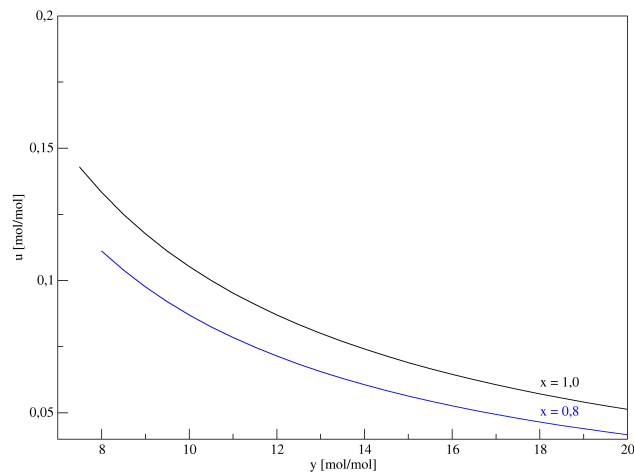
$$W_Y = 1500x + 1000y - 2000 \quad [\text{kmol/h}] \quad (16)$$

Udział molowy SO_2 w gazach piecowych $s = W_Y[SO_2]/W_Y$ (ozn. 3).

Przez podstawienie wyników (2) oraz (16) otrzymuje się zależność $s = s(x, y)$ między udziałem molowym s SO_2 w gazach piecowych **Y** i zmiennymi: stopniem przemiany x ZnS w SO_2 i stosunkiem y wielkości strumienia powietrza $W_P[O_2 + N_2]$ do strumienia $W_E[ZnS]$:

$$s = \frac{x}{1,5x + y - 2} \quad (17)$$

Zależność (17) przedstawiono na rys. (4)



Rysunek 4: Zależność między udziałem molowym SO_2 w gazach piecowych s i stosunkiem molowym strumieni y przy wybranych wartościach stopnia przemiany ZnS w SO_2 : $x = 0,8$ i 1

Zależność 4

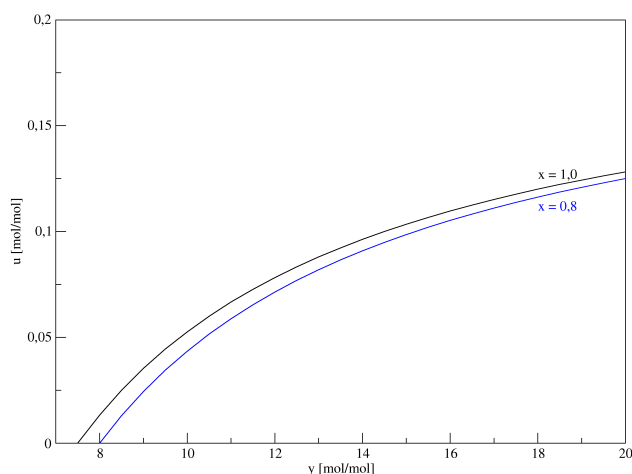
Z oznaczenia 4 wynika, że udział molowy O_2 w strumieniu gazów piecowych Y

$$u = \frac{W_Y[\text{O}_2]}{W_Y}$$

Korzystając z tej definicji, przez odpowiednie podstawienie wyników (14) oraz (16), można wyznaczyć zależność $u = u(x, y)$ między udziałem molowym tlenu u w gazach piecowych Y a stopniem przemiany x i stosunkiem y wielkości strumienia powietrza $W_P[\text{O}_2 + \text{N}_2]$ do strumienia $W_E[\text{ZnS}]$:

$$u = \frac{2,5x + y - 10}{7,5x + 5y - 10} \quad (18)$$

Zależność (18) przedstawiono na wykresie (5)



Rysunek 5: Zależność między udziałem molowym O_2 w gazach piecowych Y_u i stosunkiem molowym y przy wybranych wartościach stopnia przemiany ZnS w SO_2 : $x = 0,8$ i 1

Omówienie wyników

W procesie utleniającego prażenia blendy cynkowej otrzymuje się gazy piecowe, w których występują SO_2 , O_2 i N_2 . Skład tych gazów zależy od dwóch wielkości: od stosunku doprowadzanych strumieni powietrza i blendy cynkowej (y) oraz od stopnia przemiany ZnS w SO_2 (x) w wyniku reakcji R1. Część siarki zawartej w surowcu pozostaje w produkcie stałym w postaci $ZnSO_4$ (reakcja R2). Stopień przemiany charakteryzuje podział strumienia siarki zawartej w surowcu między strumień gazów piecowych i strumień produktu stałego. Na wielkość stopnia przemiany x wpływają warunki prowadzenia procesu, m.in. temperatura, a także właściwości stosowanego surowca. Strumień powietrza doprowadzany do pieca zawiera nadmiar tlenu w stosunku do ilości potrzebnej do przeprowadzenia reakcji R1 i R2. Gdy wzrasta stosunek strumienia powietrza do strumienia ZnS zawartego w surowcu, to w gazach piecowych maleje stężenie SO_2 , a wzrasta stężenie tlenu i azotu.

Jak wynika z ozn. 2, wartość stopnia przemiany x ma związek ze składem strumieni gazów i produktu stałego odprowadzanych z pieca. Wzrost wartości stopnia przemiany jest związany ze wzrostem udziału SO_2 w gazach piecowych oraz zmniejszeniem ilości siarki zawartej w stałym produkcie w postaci $ZnSO_4$. Przy określonym stosunku molowym $[O_2]:[SO_2]$ w gazach piecowych (np. 0,8, jak przyjęto w założeniu 6), występuje prosta zależność między wielkością strumienia powietrza i stopniem przemiany x ZnS w SO_2 .

1. Zależność $W_P[O_2 + N_2] = f(x)$. Wynik (9) przedstawia zależność między wielkością strumienia powietrza $W_P[O_2 + N_2]$ wprowadzanego do pieca PP stopniem przemiany x ZnS w SO_2 .

Występuje także związek między tą zależnością i stosunkiem molowym strumieni O_2 i SO_2 w gazach piecowych. Zgodnie z założeniem 6 wartość tego stosunku traktuje się jako stałą: $W_Y[O_2] : W_Y[SO_2] = 0,8$. W takim przypadku przy wzroście stopnia przemiany ZnS w SO_2 wzrasta zapotrzebowanie na tlen dostarczany do pieca **PP** w strumieniu powietrza **P**.

2. Zależność $s = s(x)$ Wynik (12) (rys. 3) wskazuje, że przy założonym stosunku molowym $W_Y[O_2] : W_Y[SO_2] = 0,8$ (założenie 4), udział molowy s SO_2 w gazach piecowych wzrasta, gdy zwiększa się stopień przemiany x ZnS w SO_2 . Wzrasta wtedy strumień siarki znajdującej się w gazach piecowych w postaci SO_2 , a maleje strumień siarki znajdującej się w stałym produkcie w postaci $ZnSO_4$.

3. Zależność $s = s(x, y)$. W tej części zadania skład gazów piecowych nie został określony, zatem udziały molowe ich składników, SO_2 (s) i O_2 (u) są od siebie niezależne. Ich wartości zależą od stopnia przemiany x ZnS w SO_2 oraz od stosunku y natężenia strumieni powietrza **P** i siarczku cynku **E** $y = W_P[O_2 + N_2] / W_E[ZnS]$. Na rysunku 4 przedstawiono zależność między udziałem molowym s SO_2 w gazach piecowych i stosunkiem y strumieni powietrza i ZnS , przy dwóch wybranych wartościach stopnia przemiany x : 1 oraz 0,8. Wskutek wzrostu stosunku strumienia powietrza do strumienia surowca, zwiększa się strumień gazów piecowych, w których wzrasta udział molowy tlenu oraz azotu, natomiast zmniejsza się udział SO_2 . Jeżeli maleje stopień przemiany ZnS w SO_2 , to w gazach piecowych zmniejsza się udział molowy SO_2 i tlenu, a zwiększa się udział azotu. Jest to związane ze wzrostem zawartości $ZnSO_4$ w produkcie stałym, w którym pozostaje związana część siarki i tlenu.

Warto zwrócić uwagę na ograniczony zakres, w którym może zmieniać się stosunek strumieni powietrza i siarczku cynku wyrażony przez wielkość y . W przypadku, gdy stopień przemiany x ma wartość 0,8, wartość y nie może być mniejsza niż 8, gdyż wtedy dostarczany w strumieniu powietrza tlen zużywałby się całkowicie w reakcjach R1 i R2. W warunkach procesu przemysłowego taka sytuacja nie występuje. Gdyby rozważyć hipotetyczny przypadek, w którym stopień przemiany x byłby równy 1, to wartość y nie mogłaby być mniejsza niż 7,5.

4. Zależność $u = u(x, y)$. Na rysunku 5 przedstawiono zależność między udziałem molowym u tlenu w gazach piecowych i stosunkiem strumieni powietrza i ZnS , przy dwóch wybranych wartościach stopnia przemiany x : 1 oraz 0,8. W rozpatrywanym przypadku zakres, w którym może zmieniać się wielkość y jest ograniczony, podobnie jak w przypadku poprzednim. Jeżeli rozpatruje się proces, w którym stopień przemiany x ma wartość 0,8, to wartość y jest większa od 8

(gdyż przy $y = 8$ nastąpiłoby całkowite zużycie tlenu doprowadzanego w strumieniu powietrza **P**). W hipotetycznym przypadku, gdyby stopień przemiany x miał wartość 1, to całkowite zużycie tlenu nastąpiłoby przy wartości $y = 7,5$.