

На правах рукописи

РОГАЧЕВ МИХАИЛ БОРИСОВИЧ

ФОРМИРОВАНИЕ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ И ПЫЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ
ВАНЮКОВА И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ СУЛЬФИДНОГО
МЕДНОГО СЫРЬЯ

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Москва – 2006

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет)».

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор

Быстров
Валентин Петрович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор

Сборщиков
Глеб Семенович

доктор технических наук,
профессор

Брюквин
Владимир Александрович

Ведущая организация

ОАО «Комбинат «Североникель»
(г. Мончегорск)

Защита состоится « 06 » декабря 2006 г. в 14.30 в аудитории К-541 на заседании диссертационного совета Д212.132.05 при ГОУ ВПО «Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет)» по адресу: 119991, г. Москва, Крымский вал, дом 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИСиС.

Автореферат разослан « 03 » ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Лобова Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Применение в металлургии меди и никеля автогенных процессов (использующих тепло от окисления сульфидных концентратов в процессе их технологической переработки) позволяет снизить расходы топлива, повысить комплексность использования сырья, сократить вредные выбросы. Одним из наиболее перспективных автогенных процессов является процесс Ванюкова (ПВ) осуществленный в промышленном масштабе на ЗФ ОАО «ГМК «Норникель» (ЗФ НН), ПО "Балхашмедь" (современное название ПО «Балхашцветмет», филиал корпорации «Казахмыс») и на ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» (СУМЗ).

Процесс Ванюкова характеризуется высокой удельной производительностью; невысокими требованиями к качеству подготовки шихты; малым объемом отходящих газов с высокой концентрацией SO_2 , что облегчает их утилизацию; низким пылевыносом, что позволяет достичь высокой концентрации возгонов в пылях и уменьшить затраты на их переработку.

Полная реализация высоких потенциальных возможностей комплексов ПВ зависит от стабильности работы всех его составляющих. Уже первые этапы освоения комплекса ПВ на ПО "Балхашмедь", впервые оборудованного полным циклом утилизации газов и пыли (а в дальнейшем и на ЗФ НН и СУМЗе) показали, что устойчивость работы комплекса и его показатели во многом зависят от устойчивости и показателей работы системы газоочистки. Поэтому изучение процессов формирования и физико-химических свойств пылей и отходящих газов процесса Ванюкова, структурных и химических превращений пылей в газоходном тракте и факторов, влияющих на эти превращения в различных участках газоотводящих систем ПВ с целью повышения комплексности использования сырья и совершенствования систем газоочистки, является актуальной задачей.

Цель работы заключается в исследовании физико-химических процессов формирования отходящих газов и пылей в процессе Ванюкова и их взаимодействия в газопылевом потоке для оптимизации технологии очистки и охлаждения газов. Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

- провести экспериментальное изучение физико-химических свойств пылей и отходящих газов промышленной печи Ванюкова;
- исследовать распределение примесей (цинка, свинца и мышьяка) по продуктам плавки промышленной печи Ванюкова;
- исследовать химические и структурные превращения пыли в газоотводящем тракте;

- провести исследование состава, структуры и условий образования отложений на различных участках газоотводящего тракта процесса Ванюкова;
- разработать математическую модель ПВ, позволяющую прогнозировать детальный состав отходящих газов и поведение спутников в процессе Ванюкова в широком диапазоне изменения параметров плавки.

На защиту выносятся:

- результаты лабораторных исследований физических свойств промышленных пылей ПВ;
- результаты экспериментальных исследований состава отходящих газов ПВ, исследований содержания элементарной серы в газах печи Ванюкова при плавке медного сульфидного концентрата;
- результаты исследования распределения свинца, цинка и мышьяка в промышленной печи Ванюкова;
- результаты изучения химических и структурных превращений пыли в газоотводящем тракте ПВ;
- результаты экспериментального изучения состава, структуры и условий образования отложений на различных участках газоотводящего тракта процесса Ванюкова;
- математическая модель процесса Ванюкова для переработки медного сульфидного сырья, позволяющая прогнозировать детальный состав отходящих газов и поведение спутников в ПВ в широком диапазоне изменения параметров плавки, для установления рациональных режимов проектирования и эксплуатации новых комплексов.

Научная новизна работы.

1. Установлены закономерности изменения состава и свойств пылей в зависимости от температуры и физико-химических превращений в газовой фазе на различных участках газоходного тракта ПВ, позволяющие усовершенствовать его конструкцию и режимы эксплуатации.

2. Установлена зависимость концентрации продуктов неполного окисления – S_2 , CO, H_2 , H_2S от содержания кислорода в отходящих газах ПВ, что позволило оптимизировать режимы плавки и условия дожигания элементарной серы в аптейке.

3. Установлено влияние степени окисленности пылей на форму нахождения и условия перехода свинца и мышьяка в газовую фазу, что позволило дать рекомендации по селективному осаждению элементов-спутников из отходящих газов.

4. Разработана математическая модель равновесного выхода фаз ПВ, позволяющая адекватно прогнозировать важнейшие параметры процесса: состав штейна и шлака, расход дутья, содержание в газах элементарной серы и распределение элементов-спутников по продуктам плавки.

Практическая значимость работы.

1. На основании полученных закономерностей изменения состава и свойств пылей и отложений в газоотводящем тракте ПВ, выданы рекомендации по оптимизации режимов эксплуатации аппаратов системы охлаждения и очистки газов промышленных ПВ.

2. Разработана компьютерная программа на базе математической модели равновесного выхода фаз и распределения элементов-спутников процесса Ванюкова, которая используется для прогнозирующих расчетов параметров плавки сульфидных медных концентратов на медном заводе ЗФ НН, ПО "Балхашмедь" и СУМЗ.

3. Разработана методика определения элементарной серы в отходящих газах ПВ, даны рекомендации по ее дожиганию в аптейке печи, которые учтены при разработке технологических инструкций по эксплуатации комплексов ПВ на ПО "Балхашмедь" и СУМЗ.

4. Выявлено наличие в газоходных трактах трех видов отложений: сульфидных (шлаковые и связанно-шлаковые отложения); сульфатных (плотные, связанные отложения) и оксидных (сыпучие и связанно-шлаковые отложения). Показано, что наибольшие трудности в работе газоходных трактов связаны с образованием прочных сульфидных отложений. Предложен механизм образования сульфидных отложений, позволивший дать рекомендации по необходимости проведения высокотемпературного окисления и последующей закалки пылей.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы доложены на: Всесоюзной научной конференции «Разработка и внедрение энергосберегающих и малоотходных технологий в металлургии ЦиРМет», г. Москва, 1986г., Всесоюзной научно-технической конференции «Эффективное внедрение автоматических процессов в производство тяжелых цветных металлов», г. Москва, 1988г., научно-технической конференции «Автогенные процессы в металлургическом производстве», г. Мончегорск, 1988г., республиканском семинаре «Состояние и перспективы внедрения автогенных процессов в отрасли», г. Балхаш, 1987г., Всесоюзном научно-техническом совещании «Интенсификация тепловых, массообменных и физико-химических процессов в металлургических агрегатах», г. Свердловск, 1989г.,

Всесоюзном научно-техническом совещании «Разработка и внедрение эффективных способов вывода и обезвреживания мышьяка на предприятиях ЦМ и использование его в народном хозяйстве», г. Москва 1990г.

Публикации. Содержание работы изложено в 5-и статьях периодической печати, 4-х тезисах докладов научно-технических конференций и совещаний, 2-х научных трудах, получен 1 патент и 2 авторских свидетельства на изобретения.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 131 наименования и 1 приложения. Содержит 218 страниц машинописного текста, 88 рисунков, 30 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отмечена актуальность исследований особенностей формирования отходящих газов и пылей в ПВ, их взаимодействия при переработке сульфидного медного сырья.

В первой главе проведен анализ основных проблем эксплуатации газоочистного оборудования, установленного за автогенными процессами. Наиболее часто для охлаждения газов автогенных процессов и грубой пылеочистки используются котлы-утилизаторы (КУ), а для осаждения тонкой пыли – электрофильтры. Стабильность работы газоходного тракта зависит, прежде всего, от характеристик пылей и отходящих газов плавильного агрегата – количества, состава, температуры, а также от параметров аппаратов системы газоочистки.

В процессе эксплуатации первых комплексов ПВ, оборудованных котлами-утилизаторами, был выявлен комплекс проблем, связанных с работой КУ и других аппаратов системы охлаждения и очистки газов - образование трудноудаляемых отложений в газоотводящем тракте, затрудняющее охлаждение и очистку газов; загрязненность пылей вредными примесями; повышенные температуры на различных участках газоотводящего тракта. Все это снижало устойчивость работы комплекса в целом и его технико-экономические показатели, что требовало тщательного изучения.

Одним из важных факторов, влияющих на работу системы газоочистки, является количество и свойства выносимых из печи пылей. На основе имеющихся данных по работе печей со сходной аэродинамикой, опыта работы печей ПВ Рязанского опытно-экспериментального металлургического завода (РОЭМЗ), ЗФ НН и ПО «Балхашмедь» проведен анализ основных факторов, влияющих на характер пылеобразования в печи Ванюкова. Показано, что брызговывос не оказывает значимого влияния на пылеобразование в ПВ. Основное значение имеют

механический вынос шихты потоком отходящих газов и образование возгонов в печи.

При переработке полиметаллического сырья в ПВ при малой величине механического пылеуноса состав пыли во многом зависит от поведения легколетучих примесей. Кроме того, поведение примесей в металлургическом процессе влияет на выбор наиболее рациональной схемы переработки исходного сырья и продуктов плавки (пылей, шлаков, штейнов, металла), который связан с необходимостью комплексного использования сырья и сокращения вредных выбросов в окружающую среду. В работе проведен аналитический обзор поведения Zn, Pb и As в автогенных процессах показавший, что в поведении примесей в различных процессах есть как общие, так и отличительные черты, связанные с особенностями физико-химических процессов, технологическими различиями, составом исходного сырья и т.д. Показано, что для прогнозирования содержания возгонов в пылях ПВ необходимо экспериментальное исследование распределения примесей в промышленной печи.

Поскольку условия работы системы газоочистки во многом зависят от состава и свойств пылей и отходящих газов ПВ, принципиально важно уметь прогнозировать эти характеристики, определяемые режимом плавильного процесса. Описанные в литературе модели ПВ для плавки медного сульфидного сырья либо являлись простейшими балансовыми моделями, либо техническими предложениями, не реализованными в конкретной расчетной схеме (компьютерной программе). Очевидно, что для достоверного прогноза параметров плавки была необходима разработка полноценной модели равновесного выхода фаз и тщательная проверка ее адекватности практическим данным.

На основе проведенного анализа сформулированы основные задачи исследований настоящей работы.

Во второй главе представлены объекты, методы и результаты исследования физико-химических свойств пылей и отходящих газов ПВ, являющиеся наиболее важными для выбора и работы систем пылеулавливания. В работе исследовались следующие свойства пылей: химический и фазовый состав, гранулометрический состав, плотность, удельная поверхность, удельное электрическое сопротивление, слипаемость, угол естественного откоса.

Исследования физико-химических свойств пылей проводились применительно к плавке в ПВ медных флотоконцентратов ПО «Балхашмедь». Исследовались пыли отобранные из различных точек газоотводящих трактов опытно-промышленной печи ПВ на РОЭМЗе и печи ПВ ПО «Балхашмедь». Отбор

проб для исследования физико-химических свойств пылей проводился по стандартным методикам по следующим точкам:

- из бункеров и с поверхностей нагрева котла-утилизатора,
- из различных мест по длине газохода,
- непосредственно из газовой фазы.

Состав отходящих газов исследовался с помощью хроматографического метода, а также с использованием специально разработанной методики для определения количества элементарной серы в отходящих газах.

Данные химического и фазового анализа пылей показывают, что как для маломасштабной опытной печи ПВ РОЭМЗ, так и для промышленной печи Ванюкова ПО «Балхашмедь», основную долю пылей составляет шихтоунос. Доля брызгоуноса незначительна.

По длине газоходного тракта идет возрастание содержания летучих и снижение концентрации нелетучих (меди, железа, двуокиси кремния) компонентов шихты. Цинк распределяется по длине газоходного тракта относительно равномерно. Наблюдается некоторое обогащение свинцом тонких фракций пылей. Осаждение мышьяка происходит по всему газоходному тракту. Его содержание в пылях резко возрастает с понижением температуры газа.

Результаты фазового анализа показали наличие в пылях ПВ целого ряда соединений. Пыли газохода после КУ ПВ-1 представлены в большей степени сульфатами, в меньшей - сульфидами и оксидами меди, цинка и свинца. Мышьяк в пылях находится в форме свободного триоксида и сложного арсената. Медь в пылях на разных участках газоходного тракта находится, как в сульфидной, так и в сульфатной формах. Далее по газоходному тракту увеличивается содержание сульфата меди и уменьшается концентрация ее сульфида. Цинк и свинец в пылях находится преимущественно в сульфатной форме, однако, в ряде случаев присутствует и сульфид свинца. По данным МРСА оксиды свинца отсутствуют.

Исследования гранулометрического состава показали, что пыли полидисперсны. Распределение частиц по крупности хорошо описывается логарифмически нормальным распределением. Определены медианные диаметры проб пылей (d_m) и дисперсия распределения (σ). Сравнение результатов по отдельным аппаратам пылеулавливания показывает, что наблюдается фракционное осаждение частиц по аппаратам газоходного тракта. Самая крупная пыль определена в 1-м бункере КУ. В целом можно сделать вывод, что дисперсный состав пылей ПВ зависит от гранулометрического состава исходной шихты, используемой системы газоочистки и протекания вторичных процессов формирования пылевых частиц.

Слипаемость пылей (одно из важнейших реологических свойств пылей, определяющее их поведение в процессах выгрузки и транспортировки) определяется как размерами частиц, так и их химическим составом. Для определения степени этого влияния изучались пробы, отобранные в разные периоды работы, имеющие вследствие колебания технологического процесса различный химический состав. Определено, что наибольшее влияние на величину слипаемости пылей оказывает доля сульфатной серы в общем объеме серы и абсолютное ее количество (таблица 1). Наличие других составляющих меняет лишь степень этого влияния.

Таблица1-Влияние сульфатной серы на слипаемость пылей

№ п/п	Содержание, % масс.		Доля серы в SO ₄ , %	Слипаемость, Па
	S _{общ.}	S _{SO4}		
1	10	6	60	100
2	18	17	94	1750
3	17	15	88	868

Удельное электрическое сопротивление (УЭС) для промышленных пылей, отобранных в различные периоды работы печей ПВ ПО «Балхашмедь» и РОЭМЗ, определялось для наиболее характерных пылей для тонкого пылеулавливания (электрофильтров). Проводилось также их сравнение с более грубыми пылями. Заметна тенденция увеличения УЭС с ростом содержания мышьяка в интервале 3÷12,0 % масс. и снижения при дальнейшем увеличении его концентрации в пыли. Изменение УЭС при изменении содержания цинка и свинца противоречиво, что, по-видимому, связано с различным соотношением сульфидов и сульфатов этих элементов в разных пылях.

Измеренные значения УЭС в зависимости от температуры аппроксимировались формулой (1):

$$\rho_t = \rho_0 \cdot e^{-\alpha t}$$

где ρ_t - УЭС при данной температуре, Ом·м; ρ_0 - УЭС при температуре 0°С; α - коэффициент зависящий от материала; t - температура.

УЭС у тонких пылей выше, чем у грубых пылей.

Параметры и условия эксплуатации системы газоудаления, теплоутилизационного и газоочистного оборудования в значительной степени зависят от стабильности характеристик отходящих газов - объема, состава, температуры. Однако до начала промышленной эксплуатации печей ПВ этому не уделялось достаточного внимания.

Исследование состава отходящих газов по основным компонентам (за исключением элементарной серы) проводилось с использованием стандартного

хроматографического метода. Пробы для анализа газов отбирались в различных точках газоходного тракта и при различных режимах работы печи. Наибольший интерес представляют результаты газового анализа в аптечке печи, который характеризует свойства газов на выходе из печи и на входе в систему газоочистки. Проведенные исследования показали присутствие в газах ПВ-1 ПО "Балхашмедь", отобранных в аптечке печи в период освоения, продуктов неполного сгорания – CO (~0,2-2,5 % об.), H₂ (~0,3-0,7 % об.), H₂S (~0,1-0,5 % об.) и COS (~0,2-0,9 % об.). Большие колебания результатов замеров связаны не только с колебаниями режимов процесса плавки, но и нестационарностью потока газов во времени, его неравномерностью по сечению аптечка и различной степенью догорания горючих компонентов (в период замеров осуществлялась непрерывная подача дутья дожигания). Однако, в целом результаты свидетельствуют о присутствии в газах ПВ горючих компонентов в значимых количествах. В случае отсутствия подачи дутья дожигания содержание горючих компонентов более высокое и оно в наибольшей степени соответствует их концентрации в газах, выходящих из расплава. Уровень концентрации CO в газах без дожигания (содержание кислорода менее 1 % об.) в исследованных режимах достигает 2-2,5 % об.

Поскольку для определения элементарной серы в газах стандартные методики газового анализа непригодны, была разработана методика прямого измерения концентрации S₂ в отходящих газах ПВ. С использованием разработанного метода на печи ПВ-1 ПО "Балхашмедь" были проведены исследования содержания элементарной серы в газах в аптечке печи. Технологические режимы печи Ванюкова при проведении замеров были следующими: загрузка шихты 40-65 т/ч; загрузка угля 0-2,5 т/ч; расход кислорода 8000-13000 нм³/ч; обогащение дутья 80-92 % об.; расход кислорода на дожигание 0-2000 м³/ч. Состав шихты, % масс.: Cu 17-19, Fe 24-27, S 29-35, SiO₂ 12-17, CaO 1-2. При плавке получали штейн с содержанием меди - 38÷47 % масс.

Параллельно с пробоотбором на содержание S₂ проводился анализ газов. На рисунке 1 показана зависимость содержания S₂ в газах в аптечке от содержания в них кислорода. Из представленных данных видно, что эффективное догорание горючих происходит при избыточной концентрации кислорода не менее 2÷4 % об. Это значит, что при минимальной концентрации O₂ (менее 1÷1,5 % об.) содержание горючих в газах в аптечке должно мало отличаться от состава газов, выходящих из расплава. Исходя из этого, можно оценить содержание элементарной серы в отходящих газах ПВ. В исследуемых режимах концентрация S₂ составляет около 3 % об. в расчете на сухой газ.

Из приведенных на рисунке 1 данных следует, что использование принудительной подачи обогащенного по кислороду дутья на дожигание более эффективно. Недожог серы, углерода и водорода помимо нарушений теплового режима системы газоочистки приводит к изменению (по сравнению с режимами полного окисления) баланса кислорода и теплового режима плавки. Так, в исследуемых режимах общее количество несгоревшей серы в отходящих газах достигает 1300 кг/ч и СО - около 300 м³/ч. Для полного

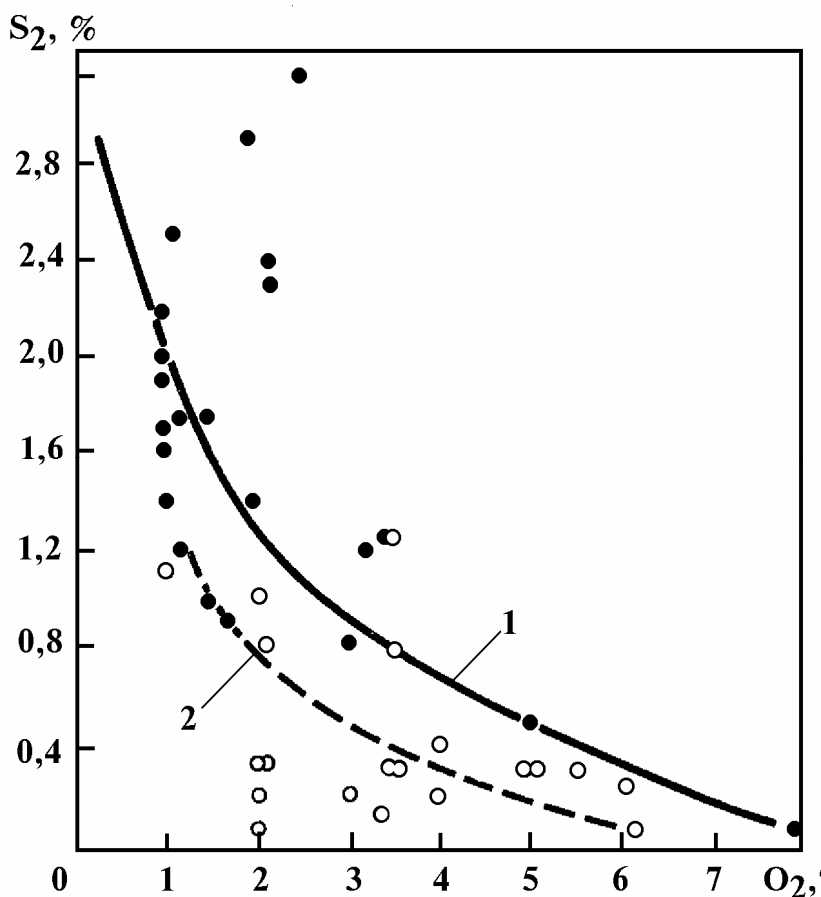


Рисунок 1 - Зависимость содержания элементарной серы в аптейке печи от содержания кислорода (% об.)

1 - без дожигания (закрашенные значки);
2 - с дожиганием (незакрашенные значки)

окисления этих компонентов необходимо 1050 м³/ч кислорода. Такое же количество кислорода "недорасходуется" на стадии плавки по сравнению с режимами полного окисления, а это около 7÷10 % от общего его расхода при плавке, что, безусловно, необходимо учитывать при выборе технологических режимов. Общее количество выделяющегося тепла при сгорании такого объема S_2 и СО составит 18,4 ГДж - величина достаточно значительная, требующая обязательного учета при расчете теплового баланса энерготехнологического комплекса. Следует отметить, что оцененный таким образом тепловой эффект горения S_2 и СО хорошо согласуется с данными по избыточному теплу в КУ, полученными в балансовых испытаниях ПВ-1.

В третьей главе представлены результаты исследований распределения спутников (Zn, Pb и As) между продуктами плавки промышленной печи Ванюкова ПО «Балхашмедь»; образования, структуры и фазового состава пылей; закономерностей перехода спутников в пыли.

Изучение поведения примесей в ПВ проводилось как в текущих режимах, так и в балансовых испытаниях. Результаты исследований представлены в виде

зависимостей выхода спутников в штейн, шлак и газ от состава штейна. В целом влияние состава штейна на распределение Zn, Pb и As качественно согласуется с аналогичными данными для других автогенных процессов. С обогащением штейна растет выход в шлак цинка, свинца и (в меньшей степени) мышьяка, выход этих элементов в штейн при этом сокращается (в несколько меньшей степени это характерно для мышьяка). Переход примесей в газ в ПВ увеличивается с ростом концентрации меди в штейне, при этом абсолютные величины этого показателя в ПВ несколько ниже, чем в других плавильных процессах, что обусловлено использованием в ПВ высокообогащенного дутья. По данным текущих режимов отмечен более высокий, по сравнению с другими автогенными процессами, переход мышьяка в шлак, что может служить каналом его вывода из процесса. Усредненные показатели (по данным текущих режимов) распределения Zn, Pb и As в ПВ ПО «Балхашмедь» при получении 50 %-го по Cu штейна приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Распределение спутников по продуктам ПВ ПО «Балхашмедь» при плавке 50 % на штейн

Элементы-спутник	Извлечение, %		
	Штейн	Шлак	Газ
Свинец	50	20	30
Цинк	30	50	20
Мышьяк	7	30	63

Переход спутников в газовую фазу в печи является первичным этапом образования возгонных пылей. В дальнейшем, возгоны спутников конденсируются на различных участках газового тракта, переходя в грубые или тонкие пыли.

Исследования структуры и фазового состава пылей показали, что пыль, содержащаяся в технологических газах ПВ, представлена большим количеством составляющих, как входящих в состав исходного сырья, так и образующихся в газоходном тракте при взаимодействии компонентов пыли и газовой фазы.

Определены условия перехода спутников в пыли. Установлены формы нахождения свинца и мышьяка в пылях различной степени окисленности. Найдено, что мышьяк содержится в пылях в окисленной форме, в частности в виде арсенатов. Возврат таких пылей в плавку приведет к увеличению перехода мышьяка в шлак, что является целесообразным с точки зрения вывода мышьяка из процесса. Получены зависимости перехода свинца и мышьяка в пыль от окисленности пылей, косвенно степень окисленности пылей оценивалась по содержанию в них серы и прочих. Увеличение степени окисленности пылей (снижение концентрации серы и увеличение содержания прочих), достигаемое подачей кислорода на дожигание или подсосов воздуха в печи, сопровождается уменьшением перехода свинца (рисунок 2) в грубые пыли и увеличением перехода в них мышьяка (рисунок 3).

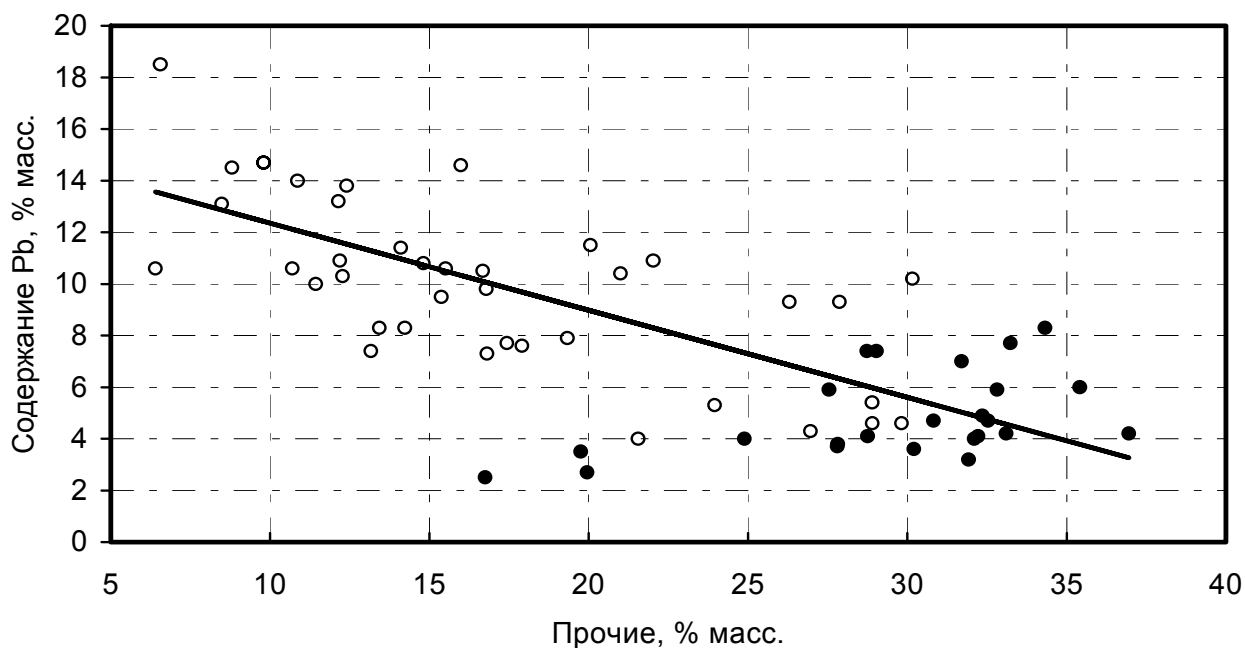


Рисунок 2 - Зависимость содержания свинца от окисленности пылей ПВ
незакрашенные значки - ПВ 1; закрашенные значки - ПВ 2

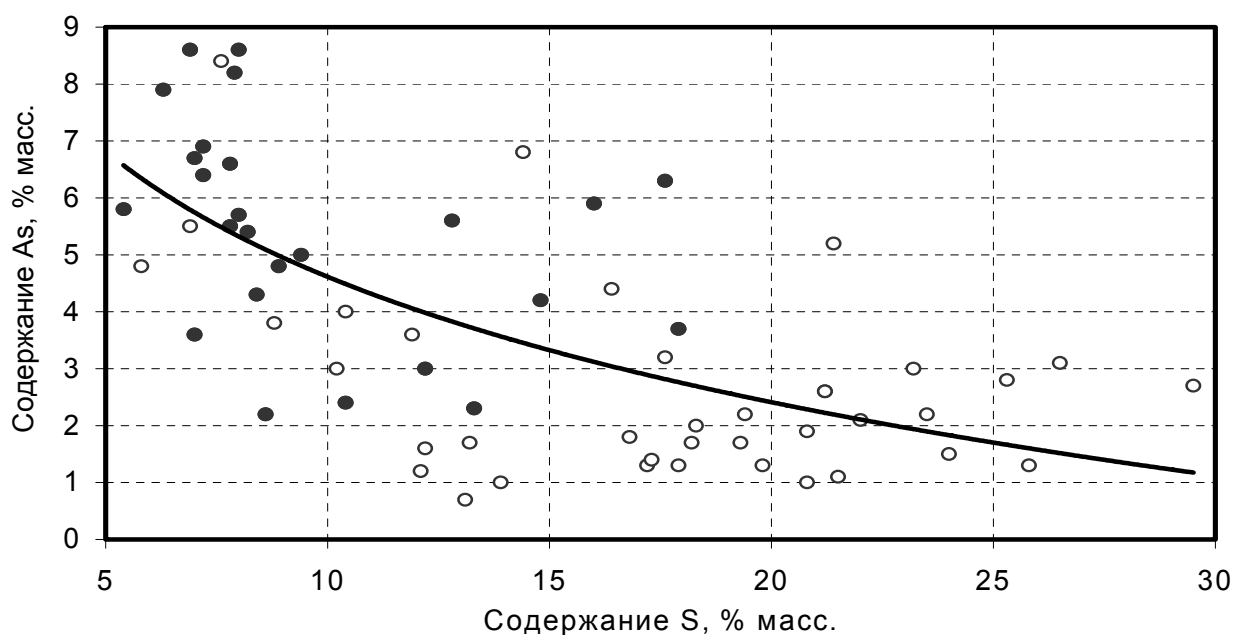


Рисунок 3 - Зависимость содержания мышьяка от содержания серы в пылях ПВ
незакрашенные значки - ПВ 1; закрашенные значки - ПВ 2

Исследования химического и фазового состава исходных концентратов и проб пылей, отобранных из газового пространства печи ПВ (методом термофоторетического осаждения частиц из нагретого потока на холодную поверхность), показали, что доля шлаковых брызг в общей массе проб весьма незначительна. Основную массу составляют частицы, минеральный состав которых близок к исходному составу шихты. Это борнит, халькопирит, пирит, ковеллин, окись кремния. В то же время, отчетливо заметны начавшиеся физические и

химические преобразования частиц: оплавление, декриптация, расплавление с образованием полых частиц, замещение пирита пирротином, халькопирита - борнит - халькозином (или дигенитом), образование магнетита и силикатов. Показано, что выносимые из печи частицы шихты обеднены по сравнению с исходной шихтой оксидом кремния. Установлено, что крупные сульфидные частицы декриптируют при нагревании в газовом пространстве печи с образованием мелкодисперсных частиц (мелкие сульфидные частица оплавляются и окисляются без декриптации). Обнаружен механизм образования крупных полых скорлуповатых частиц, имеющих низкую скорость витания. Это приводит к тому, что тонкие пыли "загрязнены" мелкодисперсными первичными частицами и пустотелыми частицами сульфидов, типичная структура которых представлена на рисунке 4.

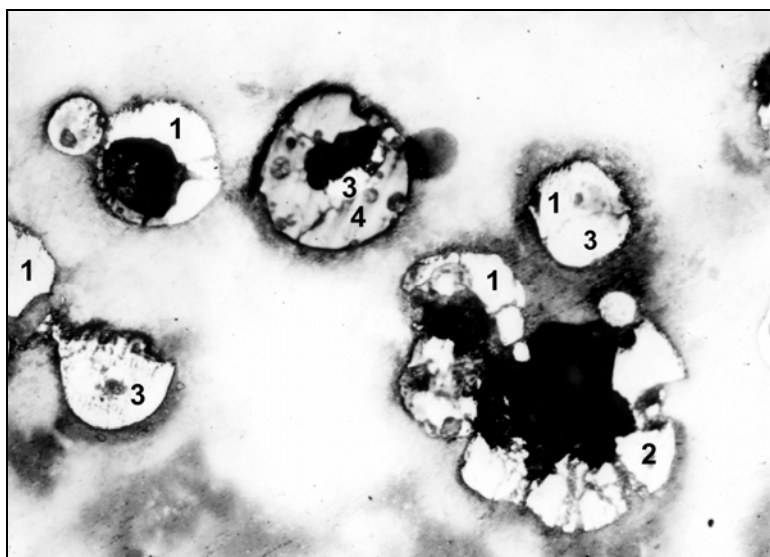


Рисунок 4 - Декриптация частиц

- 1 – сульфиды меди и железа, близкие к борниту или халькопириту;
2 – пирротин + вюстит + магнетит; 3 – дигенит $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ или халькозин Cu_2S ; 4 - вюстит

По мере прохождения пылегазового потока по газоотводящему тракту процессы образования оксидов сменяются процессами образования сульфатов. Возгоны цинка, свинца и мышьяка взаимодействуют с частицами шихтоуноса с образованием химических соединений.

При этом грубые пыли обогащаются возгонами свинца, что приводит к

уменьшению его извлечения в тонкие товарные пыли. Анализ фазового состава пылей электрофильтров показывает, что они в основном состоят из сульфатов. Доля сульфатной серы в общей достигает 98%.

В отличие от ПВ ПО «Балхашмедь» в опытной печи ПВ РОЭМЗ обеспечивалась быстрая закалка частиц сразу же после печи и при "коротком" газовом тракте процессы сульфатизации развиваются гораздо медленнее.

В пылях электрофильтра РОЭМЗ содержатся непреобразованные частицы кварца, крупные частицы неизмененного халькопирита и даже пирита. То есть, быстрая закалка пылей, малое время транспортировки газов дает возможность уменьшения сульфатизации в тракте и, следовательно, уменьшает вероятность образования сульфатных отложений.

При существующей схеме утилизации газов и пыли следует рекомендовать обязательное окисление пылей процесса ПВ ПО "Балхашмедь" дополнительной подачей окислителя в печь и осуществить мероприятия по снижению шихтоуноса.

В четвертой главе представлены результаты исследования условия образования трудноудаляемых отложений в газоходных трактах комплексов ПВ-1 и ПВ-2 ПО «Балхашмедь».

Основная часть отложений образуется в местах, соответствующих местам изменения аэродинамического характера движения потока газов.

Для установления характера отложений и причин их образования были исследованы отложения, отобранные из наиболее характерных мест котла-утилизатора и газоходов. Фазовый состав отложений был изучен с помощью микроскопии, рентгеноструктурного и химического анализов.

По преобладающему составу фаз отложения делятся на три вида: сульфидные, сульфатные и оксидные.

Наименьшие трудности в работе тракта вызывает образование оксидных отложений. Основная масса оксидных (сыпучих) отложений представляет собой рыхлые, пористые, сыпучие отложения, распадающиеся на отдельные агломераты частиц. Толщина их составляет от нескольких миллиметров на экранах радиационной части котла, до десятков сантиметров в верхней части отложений в бункерах и газоходах. Оксидные (сыпучие) отложения образуются по всему газоходному тракту поверх слоя сульфидных или сульфатных отложений. Основа этих отложений – тугоплавкие окислы железа: магнетит, гематит, кварц, силикаты, окислы мышьяка, свинца. Присутствуют сульфаты меди, свинца, железа и мелкие сульфиды, соотношение между которыми меняется в сторону увеличения сульфатов по длине газоходного тракта. Образование таких отложений происходит за счет зацепления агломератов частиц неправильной формы и за счет связывания сульфатными частицами. Установлено, что существуют условия, при которых оксидные отложения могут быть и связанно-шлаковыми, т.е. представлять собой не отдельные частицы, а затвердевшую расплавленную массу, близкую по составу к металлургическим шлакам. Образование такого рода отложений может происходить при отсутствии вертикальной радиационной части (ПВ-2), в горизонтальной камере, примыкающей к аптейку. В этой зоне температура составляет 900÷1200 °С и содержание кислорода составляет от 10 % внизу камеры до 1 % вверху. При накоплении в камере пыли (частиц шихты) происходят процессы плавления с образованием шлакового расплава. При этом образование шлаковых отложений происходит обязательно совместно с образованием слоя сульфидных отложений.

Образование оксидных отложений происходит по всему газоходному тракту. Образование же частиц, их составляющих, происходит в печи и в начале тракта в интервале температур $900 \div 1000$ °С и концентрации кислорода $3 \div 4$ %. Долю оксидных частиц в пыли целесообразно увеличивать.

Наибольшие трудности в работе газоходных трактов связаны с образованием сульфидных отложений. Сульфидные отложения представляют собой затвердевший расплав частиц. Они практически монолитны, устойчивы к механическим нагрузкам, их пористость $1 \div 6$ %. Поры представлены газовыми каналами. Эти отложения образуются при затвердевании расплавленного уноса и жидкофазном спекании осевших частиц. Места их образования: радиационная камера КУ ПВ-1 (гарниссаж вертикальной части, настyli в углах радиационной части, вход в горизонтальную часть КУ, фронтальная поверхность первой аэродинамической перегородки); второй слой отложений при сильном заносе конвективной части; бункера КУ (при отсутствии выгрузки пыли, и в местах ее скопления); часть отложений в газоходе грязного газа; пылевая камера газохода испарительного охлаждения (ГИО). Типичная структура таких отложений представлена на рисунке 5. Как видно на фотографиях, отложения представляют собой спеченную массу и практически не содержат обособленных первичных частиц пыли. Основу этих наиболее прочных

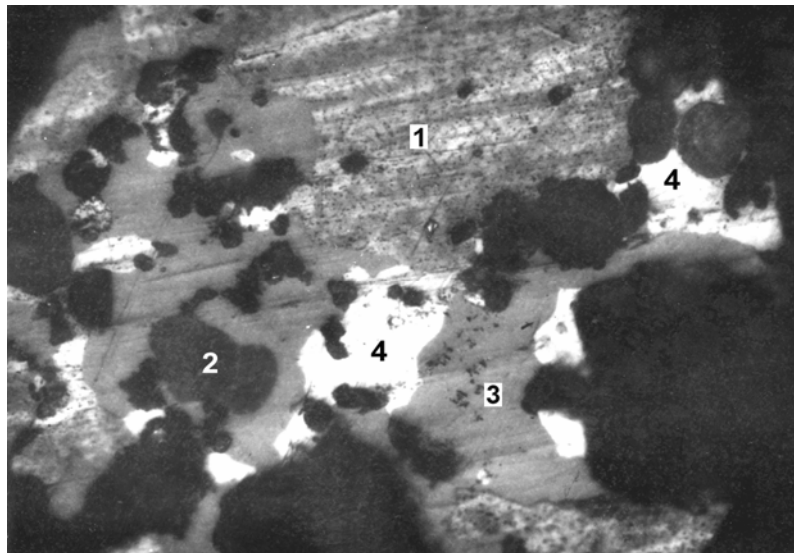


Рисунок 5 - Структура трудноудаляемых отложений в газоходном тракте комплекса ПВ-1

1- халькозин; 2- кварцевое стекло; 3- борнит; 4 - пирротин;
черное - поры, заполненные сульфатами

("спеченных") отложений составляют сульфиды: халькозин Cu_2S , твердый раствор $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_4\text{FeS}_3$ -халькозин-борнит, сульфиды железа - пирротины Fe_{1-x}S , в меньшем количестве - халькопирит CuFeS_2 . Оксиды в спеченных отложениях представлены, в основном, включениями кварца из шихтовыноса и вюститом, появляющимся вследствие начавшегося окисления.

Более трудноокисляемый сфалерит (ZnS) содержится, в основном, в виде вкраплений в борните, изредка - в виде дендритов в частицах кварцевого стекла.

Толщина сульфидных отложений на горизонтальных поверхностях практически неограниченны. С вертикальных поверхностей такие отложения

стекают вниз, накапливаясь в ГИО (ПВ-2) или попадая в печь (ПВ-1). Основу таких отложений составляют халькозин, халькозин-борнитовый твердый раствор, пирротины, в меньшем количестве халькопирит, галенит, сфалерит. По длине газоходного тракта в них увеличивается содержание халькозина, доля сульфатов меди, железа и свинца, окислов железа. Увеличивается по длине тракта и площадь пор и газовых каналов, соответственно уменьшается прочность отложений. Образованию сульфидных отложений способствует повышение температуры газов при горении паров серы и частиц угля. При недостатке кислорода для их окисления в печи, происходит горение в газоходном тракте, интенсифицирующееся при смешивании центральной части газового потока с воздухом подсосов, при поворотах газового потока. При этом происходит окисление сульфидных частиц с разогревом их поверхностей, что замедляет их затвердевание.

Наиболее интенсивное образование подобных отложений происходило в пылевой камере ГИО ПВ-2 ПО «Балхашмедь». Состав отложений свидетельствует о том, что эти отложения образованы именно осевшим шихтовывосом. Нижняя часть отложений обогащена медью. Это связано с первоначальным стеканием со стен камеры легкоплавкой "штейновой" части, сверху которой, как показано выше, образуется "шлаковый расплав". Разумеется, "штейновые" и "шлаковые" слои чередуются (рисунок 6).

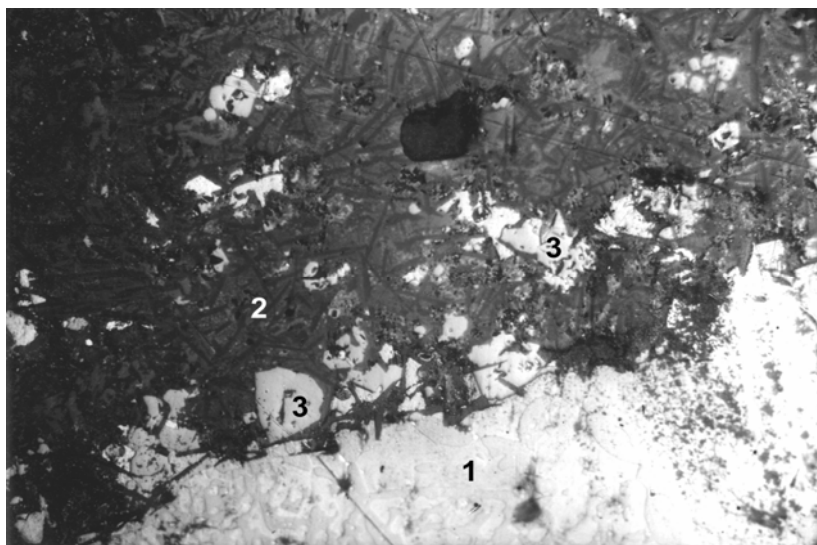


Рисунок 6 - Граница шлакового (силикатного) и сульфидного слоев отложений в пылевой камере ГИО ПВ-2

1- халькозин борнитовый твердый раствор;

2- шлаковая масса; 3- магнетит

С точки зрения борьбы с сульфидными отложениями при проектировании комплексов ПВ необходимо радиационную часть теплоутилизационного оборудования располагать непосредственно над аптейком печи. Самоочистка радиационной камеры улучшается при выполнении стенок камеры гладкими - типа "трубы на лист". Интенсифицировать этот процесс можно установкой вибро- или ударной очистки. В этой части должно происходить охлаждение газов до температуры, обеспечивающей закалку пылей. Для уменьшения образования подобных отложений необходимо также проводить

дожигание горючих компонентов непосредственно в печи и проводить непрерывную выгрузку пылей.

Произведенные эксперименты по подаче дутья дожигания в печь показали, что действительно при снижении содержания серы в пылях КУ с 21 до 10÷12 % значительно уменьшается образование отложений в КУ и прекращается образование отложений в газоходном тракте за КУ. Необходимость дожигания обусловлена также наличием горючих компонентов в технологических газах ПВ.

Сульфатные отложения представлены двумя видами. Во-первых, вязкий плотный подслоя из тонкодисперсных частиц толщиной 2÷3 мм, образующийся непосредственно на трубах охладителей и холодных стенках газоходов, а также в местах подсосов. Во-вторых, рыхлые, слоистые отложения, толщина которых составляет 10÷30 см, образующиеся в указанных выше местах поверх подслоя и слоя сульфидно-оксидных отложений в коллекторе грязного газа, наклонном газоходе, циклонах. Основа этих отложений - сульфаты свинца, меди, железа, цинка. В первом виде отложений преобладают сульфаты свинца и цинка, во втором - сульфаты меди и железа. Образование таких отложений происходит при образовании контактов между частицами за счет высокой адгезионной способности сульфатов. Основным путем снижения образования сульфатных отложений - уменьшение количества подсосов в газоходном тракте.

В пятой главе представлена разработка прогнозирующей модели процесса плавки медного сульфидного сырья в ПВ.

Традиционные балансовые модели плавки медного сульфидного сырья на штейн в печи Ванюкова (в которых используется предположение о полном окислении серы, водорода и углерода газовой фазы до SO_2 , H_2O и CO_2) не позволяют прогнозировать такие важные параметры ПВ, как содержание горючих компонентов в газовой фазе (CO , S_2 , H_2S и др.), распределение примесей при плавке и т.д.

Одним из возможных подходов, в принципе позволяющих прогнозировать как детальный состав отходящих газов, так и распределение примесей при плавке, является термодинамический подход к моделированию процессов плавки на штейн. Элементы такого подхода были использованы в некоторых работах при моделировании, например, плавки пиритного сырья в ПВ на бедный штейн, или для описания поведения свинца и цинка в ПВ. Однако адекватность этих моделей практическим данным с нашей точки зрения не была достаточно убедительно подтверждена и не применима в полной мере для решения поставленных нами задач.

В основе разработанной в настоящей работе прогнозирующей модели процесса Ванюкова лежит представление о том, что продукты плавки сульфидного

сырья на штейн в ПВ находятся в состоянии, близком к состоянию термодинамического равновесия. Система уравнений математической модели процесса плавки включает следующие типы уравнений: балансовые уравнения по всем основным компонентам и «прочим»; уравнения связи, описывающие равновесные соотношения основных параметров газовой фазы и расплава; термодинамические данные для основных и примесных (Zn, Pb и As) элементов; дополнительные регрессионные уравнения связи, описывающие распределение некоторых компонентов между жидкими продуктами плавки; основное балансовое уравнение и выражения для расчета приходных и расходных статей теплового баланса и др.

В расчете теплового баланса ПВ одним из принципиальных моментов является расчет потерь тепла с охлаждающей водой (кессонами). В модели для расчета удельных тепловых потоков на кессонированные поверхности использовалось уравнение вида:

$$Q_{\text{охл.}}(T) = S \cdot Y \cdot (T_p - T_r)$$

где: S - площадь охлаждающей поверхности кессонированных элементов; Y - коэффициент теплопередачи от расплава гарнисажу; T_p - температура расплава; T_r - температура поверхности гарнисажа. Величина S рассчитывается из конструктивных размеров печи. T_r для шлаков, получаемым в ПВ при плавке медного сырья на штейн, может быть взята около 1000 ± 50 °С. Неточности оценки T_r нивелируются подбором коэффициента теплоотдачи Y .

Величина Y идентифицировалась по данным измерения тепловых потерь с охлаждающей водой в ПВ ПО "Балхашмедь", ЗФ НН, опытной печи РОЭМЗ. Проведенный анализ показал, что средняя величина теплосъема кессонами и Y почти линейно зависят от газовой нагрузки U - объема подаваемого в расплав дутья на единицу поперечного сечения печи:

$$Y = A + B \cdot U$$

где: A и B - постоянные коэффициенты.

Разработанная математическая модель ПВ была реализована в компьютерной программе в среде "Turbo-Basic".

Проведенное сравнение расчетных и фактических показателей за три месяца непрерывной работы печи ПВ ПО "Балхашмедь" показало, что одной из важнейших причин, влияющих на точность прогноза, является точность измерения входных потоков. В целом расчеты по модели хорошо согласуются с практическими данными

по важнейшим показателям плавки и дают более точный прогноз по сравнению с традиционными балансовыми моделями. Среднее отклонение расчетного состава штейна от фактического составляет 1,9 %. При расчете по традиционной модели с полным окислением серы, углерода и водорода расхождение выше - около 9 %.

Показано, что в равновесном с расплавом газе присутствуют компоненты неполного окисления (S_2 , CO, H_2 , SO, H_2S) в значимых количествах. Для средних режимов плавки ПВ ПО "Балхашмедь" объемы горючих компонентов таковы, что при их полном сгорании выделяется 15÷25 ГДж тепла (все тепло, снимаемое котлом-утилизатором ПВ-1, составляет около 55 гДж), что следует учитывать при эксплуатации и выборе теплоутилизационного оборудования. Отметим также, что на долю элементарной серы приходится около 50 % тепла, а остальные ~50 % тепла выделяется от сгорания CO, H_2S , H_2 , SO. Для предотвращения негативных последствий от догорания этих компонентов в газовом тракте необходимо их обязательное дожигание в печи.

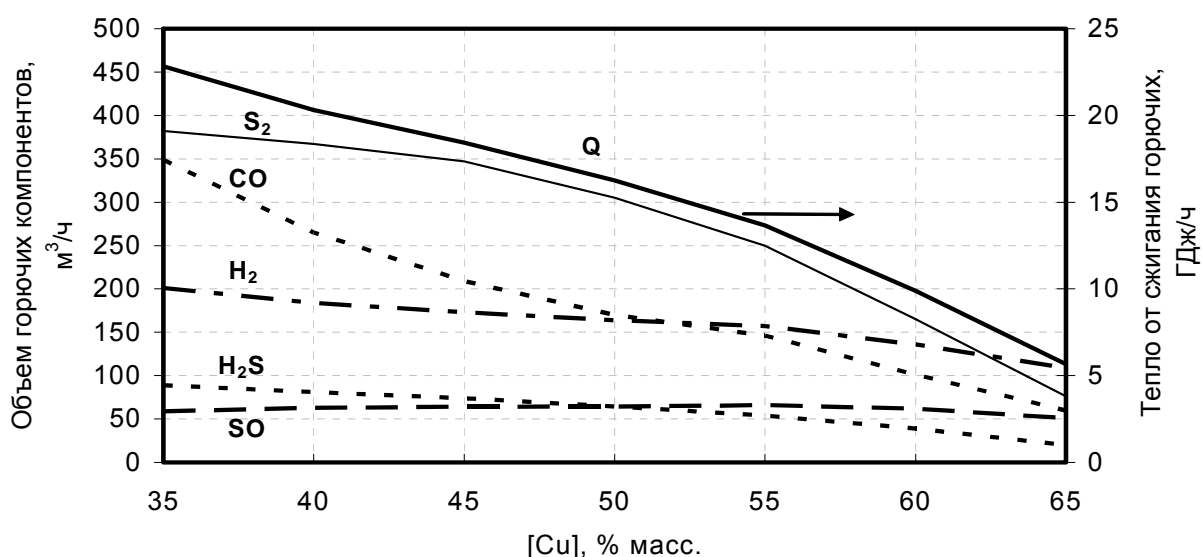


Рисунок 7 - Влияние состава штейна на объем горючих в отходящих газах и суммарный тепловой эффект от их полного сжигания

Температура плавки 1250°C. Расход шихты - 65 т/ч, содержание O_2 в дутье -80 %, (SiO_2) - 31 %.

На рисунке 7 приведены результаты расчета количества горючих компонентов в газовой фазе ПВ в зависимости от состава получаемого штейна. Из представленных данных видно, что выход горючих снижается с увеличением содержания меди в штейне. Таким образом, помимо дожигания, концентрация горючих компонентов может быть значительно снижена при работе на богатые штейны.

Для всестороннего анализа и прогнозирования поведения примесей в процессе Ванюкова была разработана математическая модель распределения Zn, Pb и As при

плавке медного сульфидного сырья на штейн, являющаяся составной частью общей модели равновесного выхода фаз ПВ.

В разработанной модели описывается распределение примесей между фазами в процессе плавки медного сульфидного сырья в печи Ванюкова, на основании известных из литературных источников термодинамических данных по коэффициентам активности примесных компонентов в разбавленных штейнах и шлаках (γ_{Me}^0 , γ_{MeS}^0 , γ_{MeO}^0), давлениям над чистыми соединениями (P_X^0) и константам равновесия реакций с участием примесей. Принято, что примеси в штейне присутствуют в формах ZnS, PbS, As, в шлаке – ZnO, PbO, $\text{AsO}_{1,5}$ и в газе в виде Zn, ZnO, ZnS, Pb, PbO, PbS, As_2 , AsO, AsS. При разработке модели были тщательно проанализированы и отсортированы термодинамические данные, в частности, предварительный анализ показал, что по данным различных источников коэффициент активности PbS в разбавленных медных штейнах (γ_{PbS}^0) меняется от 0,03 до 2,5. Для расчета коэффициента активности сульфида свинца в штейне использовалось выражение $\ln \gamma_{\text{PbS}}^0 = 2485/T - 3,488 - 0,32 \cdot N_{\text{FeS}}$ (N_{FeS} – мольная доля FeS в штейне).

Расчеты по модели сравнивались с результатами исследований распределения примесей в промышленной печи ПВ ПО «Балхашмедь», и показали ее адекватность практическим данным. Показано, что на выход примесей в газ (особенно свинца и цинка) сильное влияние оказывает температура плавки - рисунок 8.

Проанализировано влияние состава штейна на распределение примесей между продуктами плавки. Адекватность разработанной модели важнейшим показателям плавки свидетельствует о корректности заложенных в ее основу принципов. Используемые при разработке модели подходы и решения позволяют

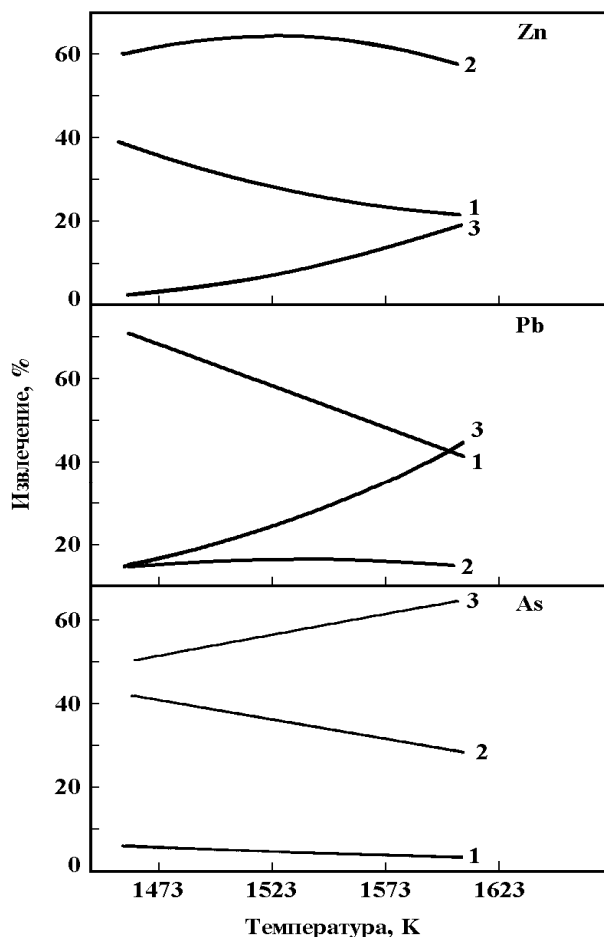


Рисунок 8 - Влияние температуры на распределение примесей по продуктам плавки в ПВ

1 – извлечение в штейн; 2 – извлечение в шлак;
3 – извлечение в газ

прогнозировать важнейшие показатели ПВ различного масштаба и в различных физико-химических условиях с высокой степенью достоверности.

Реализованная в единой компьютерной программе прогнозирующая модель ПВ для плавки медного сульфидного сырья была передана на заводы, эксплуатирующие процесс Ванюкова – ПО «Балхашмедь», СУМЗ и ЗФ НН. Модель активно использовалась для проведения оперативных и прогнозирующих расчетов для переработки различных видов сырья в ПВ в разнообразных технологических режимах не только на заводах, но и на кафедре металлургии цветных и благородных металлов МИСиС. Длительный опыт использования модели показал, что она может быть применена не только для прогнозирующих расчетов режимов технологии Ванюкова, но и для анализа текущих режимов его эксплуатации. В частности, использование модели помогло выявить причины резкого увеличения концентрации элементарной серы в отходящих газах ПВ СУМЗ на одном из его пусковых этапах. С помощью модели были выявлены причины резкого расхождения расчетного и практического состава штейна на начальном этапе испытаний по плавке никелевого сульфидного сырья компании WMC в ПВ РОЭМЗ и скорректированы технологические режимы ПВ и др.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В лабораторных условиях исследованы важнейшие характеристики большого количества промышленных пылей ПВ ПО «Балхашмедь» и РОЭМЗ, отобранных с различных участков газоотводящих трактов. Установлены закономерности их изменения в зависимости от температуры и физико-химических превращений в газовой фазе на различных участках газоходного тракта, что может быть использовано как справочный материал при разработке и проектировании систем газоочистки энерготехнологических комплексов ПВ.

2. Установлены зависимости концентрации продуктов неполного окисления - S_2 , CO, H_2 , H_2S от содержания кислорода в отходящих газах ПВ, что позволило оптимизировать режимы плавки и условия дожигания элементарной серы в аптейке. Показано, что устойчивое дожигание серы может быть достигнуто при обеспечении избыточного содержания кислорода в газах не менее 2÷4 %.

3. Установлено влияние степени окисленности пылей на форму нахождения и условия перехода свинца и мышьяка в газовую фазу. Показано, что увеличение степени окисленности пылей сопровождается уменьшением перехода свинца в грубые пыли при одновременном увеличении перехода в них мышьяка, что

позволило дать рекомендации по раздельному выводу элементов-спутников из процесса.

4. Исследованы условия образования отложений в газоходных трактах печей ПВ ПО «Балхашмедь» и их свойства. Выявлено наличие трех видов отложений: сульфидных (шлаковые и связанно-шлаковые отложения); сульфатных (плотные, связанные отложения) и оксидных (сыпучие и связанно-шлаковые отложения). Показано, что наибольшие трудности в работе газоходных трактов связаны с образованием прочных сульфидных отложений. Для уменьшения образования сульфидных отложений рекомендовано проводить дожигание горючих компонентов газовой фазы и пылевых частиц непосредственно в печи.

5. Разработана модель равновесного выхода фаз ПВ, учитывающая присутствие в газовой фазе продуктов неполного окисления (S_2 , CO, H_2 , H_2S). Реализованная в компьютерной программе модель позволяет адекватно прогнозировать содержание в газах элементарной серы, распределение элементов-спутников по продуктам плавки и применяется для расчетов режимов промышленных ПВ на ПО «Балхашмедь» и СУМЗ.

6. Результаты, полученные в работе, использованы при проектировании и эксплуатации энерготехнологических комплексов на базе процесса Ванюкова:

- при разработке технологических инструкций по эксплуатации комплексов ПВ на ПО «Балхашмедь» и СУМЗ рекомендовано дожигание элементарной серы в аптейке печи;

- при проектировании комплексов ПВ рекомендовано радиационную часть теплоутилизационного оборудования располагать непосредственно над аптейком печи, а высота ее должна обеспечивать охлаждение газов до температуры ниже температуры размягчения пылей (около 850 °C).

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1. Раджибаев М.Ю., Симкин Э.А., Назаров А.М., Казанцев А.Н., Бруэк В.Н., Рогачев М.Б., Жалелев Р.З. Оптимизация условий загрузки в печь ПЖВ БГМК// Тезисы докладов республиканского семинара «Состояние и перспективы внедрения автогенных процессов в отрасли». Балхаш. 1987. С. 14.

2. Быстров В.П., Бруэк В.Н., Токарь Л.Л., Рогачев М.Б. Вопросы поведения сопутствующих элементов в процессе Ванюкова// Тезисы докладов I Всесоюз. науч.-технич. конф. «Эффективность внедрения автогенных процессов в производство тяжелых цветных металлов». Москва. 1988. С. 58.

3. Рогачев М.Б., Бруэк В.Н., Инденбаум Г.В., Бойных Н.М., Еремина З.А. Причины образования трудноудаляемых отложений при плавке флотационного концентрата в печи ПЖВ// Тезисы докладов науч.-технич. конф. «Автогенные процессы в металлургическом производстве». Мончегорск. 1988. С. 23-24.
4. Бруэк В.Н., Бессер А.Д., Рогачев М.Б., Киселев А.Г., Козлова Н.Н. Анализ факторов определяющих образование и вынос пыли из печи Ванюкова// Тезисы докладов к I Всесоюзн. науч.-технич. конф. «Эффективность внедрения автогенных процессов в производстве тяжелых цветных металлов». М. ЦНИИцветмет экономики и информации. 1988. С. 57.
5. Мечев В.В., Мейерович Е.В., Мироевская И.В., Рогачев М.Б. Извлечение мышьяка в пыли газового тракта плавки Ванюкова// Сборник науч. тр. ПО "Балхашмедь". «Теория и практика процесса Ванюкова». Балхаш. 1991. С. 44-52.
6. Рогачев М.Б., Быстров В.П., Бруэк В.Н., Оспанов Е., Рыжов Г.В., Токарев Н.Д. Влияние технологических и конструктивных параметров комплексов ПВ на состав и свойства образующихся пылей// Сборник науч. тр. ПО "Балхашмедь" «Теория и практика процесса Ванюкова». Балхаш. 1991. С. 71-75.
7. Рогачев М.Б., Комков А.А., Быстров В.П. Экспериментальное исследование состава отходящих газов процесса Ванюкова при плавке медного сырья// Цветные металлы. 1993. № 10. С. 18-21.
8. Комков А.А., Рогачев М.Б., Быстров В.П. Прогнозирующая модель плавки сульфидного сырья в печи Ванюкова// Цветные металлы. 1994. № 1. С. 14-19.
9. Рогачев М.Б., Инденбаум Г.В. Образование пылевых отложений при плавке полиметаллического сульфидного сырья// Цветные металлы. 1994. № 10. - С. 14-21.
10. Комков А.А., Рогачев М.Б., Бруэк В.Н. Распределение примесей при плавке медного сырья в печи Ванюкова// Цветные металлы. 2000. №11. С. 55-59.
11. Комков А.А., Быстров В.П., Рогачев М.Б. Распределение примесей при плавке медного сырья в печи Ванюкова// Цветные металлы. 2006. №5. С. 17-25.
12. Пат. 1835191 (РФ). Печь для непрерывной плавки сульфидных материалов в жидкой ванне./ Шубский А.Г., Быстров В.П., Володченко С.Н., Комков А.А., Рогачев М.Б., Цесарский В.С., Федоров А.Н., Миклин Н.А., Князев М.В.
13. А.с. 1542187 (СССР). Печь Ванюкова для непрерывной плавки сульфидных материалов в расплаве./ Черномуров Ф.М., Калюта В.В., Рогачев М.Б. и др.
14. А.с. 1489299 (СССР). Печь для непрерывной плавки материалов в расплаве./ Казанцев А.Н., Ногай Н.В., Рогачев М.Б. и др.