

УДК 669.054.79

К ТЕОРИИ ПРОЦЕССА ФЬЮМИНГОВАНИЯ

*А. Ю. Баймаков, Е. С. Гнатовский,
А. И. Евдокименко, В. А. Муркин*

В процессе фьюмингования извлекают в возгоны цинк, свинец, олово и редкие металлы, содержащиеся в расплавленном шлаке. Впервые этот процесс осуществлен в 1927 г. и с тех пор не претерпел значительных изменений. В настоящее время в мире работают около 10 фьюминговых установок. Все они состоят из кессонированной шахтной печи, в которой через слой расплавленного шлака продувается взвесь угольной пыли в воздухе. Угольная пыль является топливом, за счет горения которого поддерживается необходимая температура шлака. Как правило, коэффициент избытка воздуха относительно угольной пыли в дутье составляет примерно 0,7. Частичное сгорание угля создает восстановительную атмосферу в печи. Варьируя соотношение воздуха и угля, управляют процессом, изменяют количество выделяющегося тепла и степень восстановления шлака.

Во фьюминговой печи взаимодействуют три фазы: жидкий шлак, газ и твердый углерод. Взаимодействие сводится к целому комплексу одновременно происходящих окислительно-восстановительных реакций. Упрощая систему, Р. Е. Белль, Г. Х. Турнер, Е. Питерс [Bell, Turner, Peters, 1955] и А. И. Окунев [1956] предположили, что вся угольная пыль очень быстро и полностью сгорает в области фурм, чем твердый углерод исключается из рассмотрения. В качестве восстановителя они учитывали только газообразные продукты горения, состоящие из окиси углерода, углекислого газа и азота. Соотношение CO CO_2 в газовой фазе определяли по коэффициенту избытка воздуха. Далее, эти исследователи полагали, что газ, содержащий окись углерода, очень быстро взаимодействует со шлаком, восстанавливая его, причем в системе газ—шлак устанавливается равновесие. Совпадение данных по отгонке цинка в промышленной печи с результатами термодинамических расчетов принимали за доказательство выдвинутых предположений. Однако в основе этих расчетов в скрытой форме заложены практические данные, с которыми и сравниваются полученные результаты. Так, активность окиси цинка в шлаке, определенная обратным расчетом на основе промышленных опытов по переходу цинка в возгоны, является эмпирическим коэффициентом, учитывающим все неизвестные факторы.

Такая трактовка явлений, происходящих в ванне фьюминговой печи, не учитывает кинетические факторы, играющие большую роль в реальных процессах горения и восстановления. В. В. Костелов,

В. Ф. Вернер и А. Ю. Баймаков [1961] отмечают, что предположению о сгорании всего угля в области фурм противоречит хорошо известное металлургам явление недожога угольной пыли. Значительная часть несгоревших угольных частиц остается в шлаке, вызывая его вспенивание за счет образования окиси углерода в толще расплава. Это явление наиболее наглядно проявляется при выпуске шлака из печи. Часто для борьбы с вспениванием перед выпуском производится окислительная продувка для дожигания угля, запутавшегося в шлаке, часть несгоревшего пылеугля проходит через шлак и улавливается вместе с возгонами в системе пылеулавливания [Донченко, 1961].

Количество угольной пыли, которая не успевает сгореть при фьюминговании, примерно оценивается в 20—22% от общего количества топлива, подаваемого в печь. Опыты с улавливанием возгонов показали, что с газами уносится около 7% не успевшей сгореть угольной пыли. Следовательно, около 13—16% пылеугля, не сгорев в факеле, переходит в шлаковый расплав.

Основная часть угля, поступившего во фьюминговую печь, так или иначе превращается в окись углерода и углекислый газ. Это может происходить в результате: 1) непосредственного взаимодействия с кислородом воздуха; 2) восстановления шлака.

Условия во фьюминговой печи можно примерно оценить с точки зрения возможности горения угля с кислородом воздуха. Прежде чем воспламениться частица должна нагреться до определенной температуры. Затем следует стадия коксования — выделение летучих, и лишь после этого — горение выделившегося газа и образовавшегося кокса! Этот сложный процесс требует значительного времени. Для полного сгорания частицы угля в факельном процессе при избытке воздуха обычно требуется 1—2 сек [Кнорре, 1951].

Во фьюминговой печи наличие расплава способствует более быстрому прогреву и коксованию угля, однако недостаток воздуха снижает скорость процесса. Следовательно, нет оснований предполагать, что в ванне фьюминговой печи значительно уменьшается длительность горения угля.

Оценим время пребывания взвеси пылеугля с воздухом в ванне расплава. Длительность нахождения газов в слое шлака можно определить по увеличению объема ванны при продувке. Точно измерить объем шлака в работающей печи невозможно из-за всплесков, поэтому принимается, что ванна увеличивается на 30 и 100%, и соответственно расчетное время пребывания газа в шлаке — 0,094 и 0,34 сек. Истинное значение, видимо, лежит между этими крайними цифрами. Следовательно, время пребывания взвеси угля в газе в шлаковой ванне очень мало — значительно меньше времени, необходимого для полного сгорания частиц угольной пыли в воздухе. Это ставит под сомнение правильность тезиса о взаимодействии шлака только с газовой фазой.

С позиций «газовой» теории фьюмингования, чем мельче помол пылеугля, подаваемого в печь, тем полнее сгорание и, следовательно, выше показатели по восстановлению и отгонке металлов. Однако на практике наблюдается иная закономерность. По данным С. М. Варьяна, Г. Б. Григорьяна [1958], с увеличением крупности помола угля, подаваемого во фьюминговую печь, увеличивается извлечение цинка. Эту закономерность можно объяснить тем, что более крупные частицы угля горят медленнее, в меньшей степени выносятся из печи и поэтому более полно улавливаются шлаком. Шлак как бы является ценным уловителем угольной пыли. Следовательно, результаты возгонки определяются количеством угольной пыли, которая не сгорает, не улетает, а непосредст-

венно захватывается шлаком и взаимодействует с ним. Это соображение подтверждено простым экспериментом.

На лабораторной фьюминговой установке в институте Гипроникель расплавленный шлак продували пылеуглем с азотным дутьем. Возможность прямого горения исключалась отсутствием газообразного кислорода. Окись углерода, углекислый газ и пары цинка в отходящих газах получались только в результате восстановления шлака твердым углеродом. Результаты этих опытов по извлечению металлов в возгоны совершенно аналогичны обычным углевоздушным продувкам (рис. 1). Таким

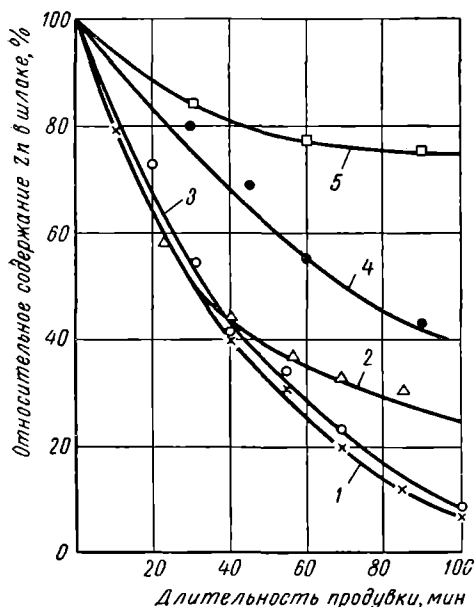


Рис. 1. Зависимость степени возгонки Zn из шлака от времени продувки: 1, 2 — углевоздушной смесью при коэффициентах избытка воздуха соответственно 0,5 и 0,7; 3 — азотом с пылеуглем; 4 — окисью углерода; 5 — восстановительным газом (7% CO, 5% H₂, 5% CO₂). (Полупромышленные опыты).

образом, для осуществления процессов восстановления шлака при фьюминговании необходимо и достаточно иметь только твердый углерод. Этот вывод был широко использован в опытах по фьюмингованию на жидком и газообразном топливах, где восстановителем служил уголь, загружаемый непосредственно в шлаковый расплав.

Возвращаясь еще раз к теории газового восстановления при фьюминговании, необходимо отметить, что авторы этой теории термодинамическими расчетами получили сравнительные данные по эффективности различных видов топлива при фьюминговании. Согласно их данным, переход с пылеугля на природный газ (без твердого восстановителя) должен увеличить производительность процесса на 37%. Однако результаты опытов не согласуются с теоретическими выводами, в основе которых лежит предположение о восстановлении шлака газовой фазой.

По лабораторным исследованиям на установке по фьюмингованию

в институте Гипроникель окись углерода менее интенсивный восстановитель цинковистого шлака, чем твердый углерод. Так, например, при продувке шлака, содержащего 10—12% цинка, чистой окисью углерода за 100 мин было отогнано всего около 60% цинка (рис. 1). Продувка углевоздушной смесью в тех же условиях дала извлечение цинка в возгоны 80—90%. Восстановление шлаков в лабораторных условиях изучалось и в опытном цехе Рязанского оловозавода. На основании этих данных А. В. Ваниюков и другие [1965] также пришли к выводу о низкой степени отгонки цинка при продувке расплава восстановительной газовой смесью.

В связи с этим большой интерес представляют результаты, полученные на опытно-промышленной печи Рязанского завода, где продували шлак, содержащий 5—7% цинка, восстановительным газом. Количество окиси углерода в газе около 7%, водорода 5—6%, углекислого газа 4—5%. Соотношение компонентов газовой смеси примерно соответствовало продуктам сгорания пылеугля при коэффициенте избытка воздуха

около 0,7. За 100 мин такой продувки в среднем удавалось отогнать всего 20—25% цинка (рис. 1). В пылеугольных продувках в аналогичных условиях при коэффициенте избытка воздуха 0,7 извлечение цинка в возгоны составило минимум 60—70%.

Сравнение результатов лабораторных и полупромышленных опытов с данными термодинамических расчетов показало, что в системе газ — шлак во фьюминговой печи в процессе продувки равновесие установиться не успевает. Газообразный восстановитель при фьюминговании мало эффективен и не может обеспечить достаточно полной отгонки цинка. Таким образом, в процессе фьюмингования основным восстановителем, определяющим показатели процесса, является твердый углерод, находящийся в шлаке и непосредственно с ним взаимодействующий.

В США пытались применить природный газ взамен пылеугля на промышленной фьюминговой печи [Kellog, 1957]. Эта попытка не увенчалась успехом, так как расплав замерзал и газ догорал над поверхностью шлака. Аналогичные явления наблюдались в полупромышленных опытах с природным газом при фьюминговании на Рязанском оловозаводе. На печи с площадью пода 1 м^2 в шлак через фурмы продувалась смесь газа и воздуха с коэффициентом избытка воздуха от 0,6 до 1,0 при расходе воздуха (при нормальных физических условиях) 1200—1500 и газа 165—200 $\text{м}^3/\text{ч}$. При всех соотношениях печь работала неровно, наблюдались отдельные хлопки газа над поверхностью расплава и в фурмах, что сопровождалось выбросами пламени. Постепенно шлак загустевал, превращался в тестообразную массу, в которой газ проходил через продувы и каналы. Печь прекращала нормальную работу, и ванна затвердевала. Это было следствием не охлаждения (температура устанавливалась $1130\text{—}1180^\circ \text{C}$), а постепенного насыщения расплава магнетитом (рис. 2) в результате окисления шлака воздухом дутья. Горение метана протекало медленнее окисления закиси железа в расплаве, и кислород дутья усваивался шлаком. Газы, выходящие из ванны, содержали 7—10% окиси углерода и 4—5% углекислого газа. Сильно восстановительные по своему составу они не успевали восстанавливать расплав.

Аналогичное загустевание шлака в связи с окислением происходит в пылеугольных продувках при прекращении подачи топлива более чем на 5—10 мин.

Содержание магнетита в шлаке при газоздушных продувках можно снизить загрузкой коксика непосредственно в шлаковую ванну (рис. 2). Загрузка того же количества (20% от веса шлака) более активного восстановителя — каменного угля — полностью устраняет образование магнетита. Следовательно, на поверхности частиц углерода в ванне

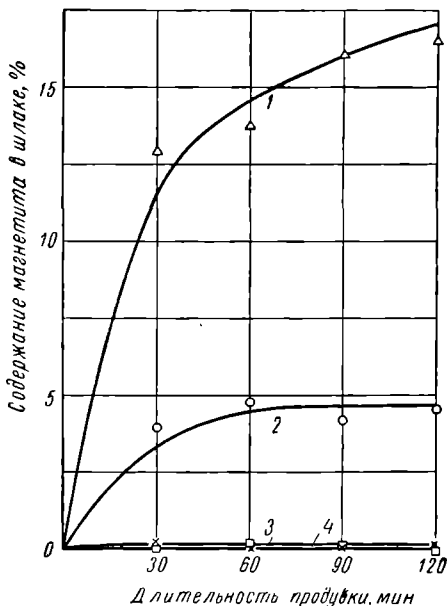


Рис. 2. Содержание магнетита в шлаке во время продувки: 1 — газом и воздухом; 2 и 3 — газом и воздухом с загрузкой соответственно коксика и угля; 4 — воздухом с загрузкой угля.

шлака успевает восстановиться окисное железо, образующееся в результате окисления шлака кислородом дутья.

Для проверки соображений об окислении шлака кислородом дутья и регенерации окиси железа на поверхности угля проведена серия полупромышленных опытов с воздушным дутьем (без газа) и загрузкой в шлаковую ванну твердого восстановителя в количестве, отвечающем расходу угля в пылеугольных продувках. Внешние эти опыты проходили спокойно, чем при работе на природном газе. Печь работала ровно, температура устойчиво поддерживалась на уровне 1150°C . Газы, выходящие из расплава, содержали до 7,5% кислорода и 10% углекислого газа. Магнетит в шлаке при этом полностью отсутствовал (рис. 2).

Единственным источником тепла в продувках с воздушным дутьем было горение твердого топлива, загруженного в шлак. Воздух, поступающий в расплав, окислял закись железа до окиси на границе раздела воздух—шлак. В результате сильного перемешивания ванны высшие окислы железа равномерно распространились по ней. Восстановление высших окислов происходило на поверхности мелких частиц кокса, получившихся в результате разрушения и коксования каменного угля в шлаке. Окись железа транспортировала кислород в системе и обеспечивала горение топлива. Происходило косвенное горение угля с использованием кислорода, который непрерывно усваивался шлаком*.

Почти полная аналогия результатов воздушных и газо-воздушных продувок подтверждает наличие таких же процессов при вдувании в шлак природного газа с воздухом (рис. 2). Если скорость окисления больше скорости восстановления, то в шлаке неизбежно будет накапливаться некоторое количество магнетита. Такая картина наблюдалась в опытах с газо-воздушным дутьем и загрузкой в шлак коксика (рис. 2). Каменный уголь является более активным восстановителем жидкого шлака, так как попадая в расплав и нагреваясь до высокой температуры куски угля разрушаются выделяющимися летучими. Образуется много мелких частиц кокса, распределенных в шлаке, и тем создается большая поверхность раздела фаз, и соответственно скорость восстановления оказывается выше, чем при загрузке кускового коксика. В этом случае магнетит в расплаве не накапливается (рис. 2).

Оптимальные условия для восстановления шлака создаются при подаче в ванну пылеугольного топлива. Мелкие частицы угольной пыли равномерно распределяются по всей ванне и становятся очень активными центрами восстановления. Чем больше летучих содержится в угле, тем больше частицы подвергаются декрептации в расплаве, образуя более активную поверхность для восстановления. Наилучшие показатели достигаются при подаче в печь пылеугля такой крупности, при которой достигается наиболее благоприятное соотношение веса частиц, затрудняющего вынос из шлака, с максимальной поверхностью взаимодействия с расплавом.

По данным химического анализа ломковых проб, в шлаке содержится 0,6—1,5% углерода. Однако эта цифра занижена, так как при охлаждении пробы углерод частично сгорал. На ломковых пробах хорошо видны частицы угля в виде светлых точек на темнеющем фоне остывающего шлака. По балансу угольной пыли с учетом состава и количества отходящих газов определено, что одновременно в расплаве находится около 25—30% угля

* Такая схема процесса совпадает с классическим представлением о выгорании углерода в мартеновском процессе, где перенос кислорода в шлаке осуществляется окислами железа. А. В. Ванюков и др. [1965] также считают необходимым учитывать кислород, ассимилированный шлаком при рассмотрении горения топлива во фьюминговой печи.

[Костелов, Вернер, Баймаков, 1961]. Непрерывное косвенное горение этого угля происходит за счет кислорода окислов при постоянном пополнении количества угля в ванне в результате захвата шлаком вдуваемого топлива. При уменьшении подачи угля, например при длительной работе с коэффициентом избытка воздуха больше 0,85%, наступает угловое «голодание» ванны, и скорость окисления превосходит скорость восстановления, шлак начинает загустевать при достаточно высокой температуре. Увеличение подачи пылеугля снова делает шлак жидкотекучим.

Как следует из сравнения результатов опытов по фьюмингованию на смеси природного газа с воздухом, на восстановительном газе, на чисто воздушном дутье с загрузкой в печь кускового угля с результатами обычных продувок с пылеуглем, основной механизм окислительно-восстановительных процессов при всех разновидностях фьюмингования примерно одинаков. Главную роль в нем играет окисление расплава кислородом дутья и восстановление окислов твердым углеродом. Кинетические параметры этих процессов, к сожалению, в настоящее время еще недостаточно изучены.

Л И Т Е Р А Т У Р А

В а н ю к о в А. В. и др. О путях интенсификации шлаковозгоночного процесса (фьюмингования). Бюлл. ЦНИИ ЦМ, № 17, 1965.

В а р ь я н С. М., Г р и г о р ь я н Г. В. Влияние крупности помола угля на извлечение металлов в процессе фьюмингования. Бюлл. ЦНИИ ЦМ, № 17, 1958.

Д о н ч е н к о П. А. Опыт эксплуатации шлаковозгоночной установки на УКСЦК. Алма-Ата, 1961.

К н о р р е Г. Ф. Топочные процессы. Госэнергоиздат, 1951.

К о с т е л о в В. В., В е р н е р Б. Ф., Б а й м а к о в А. Ю. Фьюминг-процесс в цветной металлургии. Тр. ин-та Гипроникель, вып. 9, 1961.

О к у н е в А. И. Некоторые вопросы теории фьюмингования цинксодержащих шлаков. Цветные металлы, 1956.

B e l l R. E., T u r n e r G. H., P e t e r s E. J. of Metals, № 7, 1955.

K e l l o g H. Engl. Min. j., № 158, 1957.
