

doi:10. 3969/j. issn. 1007-7545. 2020. 02. 019

# 贵冶 2<sup>#</sup> 闪速炉烟气 SO<sub>3</sub> 发生率控制实践

夏中治

(江西铜业股份有限公司 贵溪冶炼厂,江西 贵溪 335424)

**摘要:**介绍贵冶 2<sup>#</sup> 闪速炉在生产过程中对 SO<sub>3</sub> 发生率的控制,对生成 SO<sub>3</sub> 的因素以及排烟系统的烟灰硫酸盐化效果进行了分析,并通过改进和管理,控制 SO<sub>3</sub> 发生率控制在较为合理水平,稳定闪速炉排烟系统工况。

**关键词:**SO<sub>3</sub> 发生率;控制措施;闪速炉炉况;硫酸盐化风

**中图分类号:**TF811      **文献标志码:**A      **文章编号:**1007-7545(2020)02-0089-06

## Control Practice of SO<sub>3</sub> Generation Ratio in Flue Gas of No. 2 Flash Furnace of Guixi Smelter

XIA Zhong-zhi

(Guixi Smelter, Jiangxi Copper Company Limited, Guixi 335424, Jiangxi, China)

**Abstract:**Control of SO<sub>3</sub> generation ratio in flue gas of No. 2 flash furnace of Guixi Smelter was introduced. Factors affecting generation of SO<sub>3</sub> and sulfation of dust in exhaust system were analyzed. After improvement and management, SO<sub>3</sub> generation ratio was controlled at a reasonable level, and working conditions of exhaust system of flash furnace were stabilized.

**Key words:**SO<sub>3</sub> generation ratio; control measures; flash furnace working condition; sulfation airflow

江西铜业股份有限公司贵溪冶炼厂(以下简称贵冶)闪速炉烟气经废热锅炉回收余热及电收尘器除尘后用于制酸,烟气中的主要成分有 SO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 以及 O<sub>2</sub>。近年来,随着投料量的提升以及入炉原料杂质居高,在富氧率>80%冶炼工艺下,烟气在回收过程中易生成 SO<sub>3</sub>,当排烟系统中的 SO<sub>3</sub> 发生率高时,会导致排烟系统稀酸浓度高,从而造成烟道及电收尘等设备的腐蚀并生成大量污酸;而 SO<sub>3</sub> 发生率控制过低,则烟尘硫酸盐化率低,造成锅炉炉壁及排烟烟道黏结严重,从而影响生产。为此,控制 SO<sub>3</sub> 发生率在一定合理范围内,才能更好地满足系统生产要求。

### 1 SO<sub>3</sub> 主要来源

在闪速熔炼过程中,SO<sub>3</sub> 生成的反应式为:



催化剂、烟气温度以及烟气中 O<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 浓度等是影响 SO<sub>3</sub> 生成的主要因素。从热力学角度而言,式(1)自发进行的温度必须低于 785 ℃,但从动力学角度来说,温度越高越好,综合考虑,在有催化剂存在的条件下,通过式(1)产生 SO<sub>3</sub> 的最佳温度为 400~500 ℃。

从式(1)的平衡常数表达式可知,温度一定时,

$\text{SO}_3$  浓度与平衡常数可近似认为是常量,因此  $\text{SO}_3$  发生率随烟气中  $\text{O}_2$  浓度的上升而增加。烟气中的  $\text{O}_2$  主要来自工艺氧中未反应完的  $\text{O}_2$  以及系统漏风的空气,随着烟气进入排烟系统,在余热锅炉中部分  $\text{SO}_2$  转化为  $\text{SO}_3$ ,除此以外,贵冶闪速炉为减少锅炉烟尘块形成,使用了烟灰硫酸盐化技术,即在废热锅炉入口引入常氧压缩空气,使烟气中熔融态金属氧化物生成结构较为松散干燥的硫酸盐化物,在烟尘硫酸盐化过程中,部分  $\text{SO}_2$  转化为  $\text{SO}_3$ ,提高了  $\text{SO}_3$  发生率。

## 2 $\text{SO}_3$ 生成因素分析

结合贵冶的生产实践,只要控制好进入锅炉烟气中的  $\text{O}_2$  含量就能控制好  $\text{SO}_3$  发生率,为此,贵冶 2 台闪速炉先后选择在锅炉对流部出口安装了氧气浓度分析仪,实时反馈分析值,依据实时数据来判断以及调整工艺参数,以期达到预定指标。

因  $\text{SO}_3$  发生率指标要采用定期取样化验分析数据,带有一定的滞后性,不能及时做出参数调整,在实际生产中,主要依靠控制锅炉出口氧气浓度分析仪中的实时  $\text{O}_2$  含量来控制好  $\text{SO}_3$  发生率,所以针对锅炉出口  $\text{O}_2$  浓度的分析调整更为直接有效。影响锅炉出口  $\text{O}_2$  浓度的因素较多,如闪速炉炉况、上升烟道喉口部大小、盐化风使用量、锅炉系统漏风等。其中闪速炉炉况是影响  $\text{SO}_3$  发生率的最大因素,当精矿与氧气在反应塔反应时,氧利用率低,部分自由氧进入闪速熔炼排烟系统中,此部分氧俗称为“残氧”,当反应不佳时,锅炉出口氧浓度分析仪能快速、实时检测出氧气含量偏高,此时如不及时采取措施,烟气中  $\text{SO}_3$  浓度上升,就会危及后续排烟设备和硫酸工序工况,恶化闪速炉技经指标,使参数偏离目标值。通俗来说,要控制好  $\text{SO}_3$  发生率在合理情况下,又要解决锅炉烟灰黏结的问题,首先应保持炉况稳定的前提下、才能对后续的硫酸盐化风量参数等进行调整,否则参数的调整会带来更多的问题,在不考虑原料情况下,根据生产实际情况,影响  $\text{SO}_3$  发生率主要因素是闪速炉炉况和硫酸盐化风量,其中,闪速炉炉况包括:精矿喷嘴硬件及性能、失重仓給料波动、烟灰給料量波动及混合、反应空气室结瘤影响、工艺参数的控制;硫酸盐化风量因素包括:沉淀池二次氧枪氧量、锅炉硫酸盐化风量、炉内压的控制、锅炉排烟系统漏风。

## 3 控制措施

### 3.1 精矿喷嘴硬件检验,减少物料下料偏流

目前贵冶 2<sup>#</sup> 闪速炉精矿喷嘴分配器备件已基本实现国产化,调风锥仍采用奥图泰产品,由于二者加工工艺不同,分配器与调风锥的吻合度均有不同程度偏差,且喷嘴在使用过程中易造成冲刷、变形,检修质量难以满足需求,在使用时,难以消除硬件上的缺陷,目前较为突出的问题是喷嘴导流板与调风锥分料板不对应、不密封,导致下料不均匀,如图 1 所示。为避免此现象的发生,在现场等比例制作工装,在每次喷嘴检修后放置于工装内(标准参照),现场检查吻合度,同时将喷嘴两侧导流叶片下移 40 mm,避免底部物料偏流至旁边下料通道。改造后未出现类似偏流现象,有利于喷嘴 4 个下料口料量的均衡,如图 2 所示。

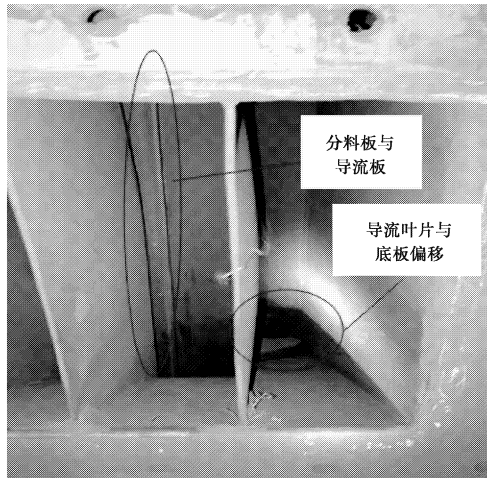


图 1 导叶片偏移

Fig. 1 Guide vane deviation

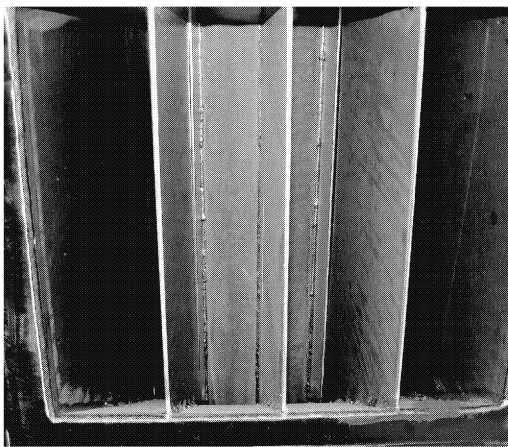


图 2 改造后导叶片重合

Fig. 2 Guide vane after transformation

另外,造成下料偏析不仅仅局限于单一因素,有时因稻草、铁丝等杂物堵塞下料口也会干扰精矿喷嘴料流的均匀分布,如不及时清除堵料,物料在反应塔内发生局部偏析,将会影响物料反应程度,影响炉况。贵冶采用在干燥机出料处安装一台干矿回旋筛,在精矿进入喷嘴前过滤杂物、铁丝等。

3.2 精矿喷嘴性能优化

闪速熔炼生产中,干燥后的精矿与熔剂颗粒以及工艺风均通过喷嘴喷入反应塔内,入炉后精矿颗粒与工艺风混合,呈伞状悬浮状态完成着火、燃烧、氧化等系列过程,因此精矿喷嘴的结构和性能对炉内精矿颗粒与工艺风的均匀混合程度、着火反应过程、甚至烟尘性质等都具有显著影响。

检验一支喷嘴的性能如何,通常以反应塔内精矿氧化反应进行的程度作为指标来衡量,具体办法是用氧探头检测出通过反应塔下部空间熔融物液滴中的氧分压和反应塔垂直向下部分相对冰铜排放口冰铜中的氧分压,将这两个氧分压变换为一定温度的标准分压  $P_{O_2}(R/S)$  与  $P_{O_2}(S/T)$ ,求取它们的对数值之比  $\eta$ 。用  $\eta$  来评价喷嘴的性能,性能良好的喷嘴  $\eta$  值应在 95% 以上。而在工业生产过程中按此法检测评价喷嘴性能稍显复杂,很难做到,通常判断依据是根据相关参数,如冰铜品位、吨矿氧、铜渣温及现场检测分离情况来判断。自安装烟气  $O_2$  分析仪后,结合  $O_2$  分析值能快速反映出喷嘴性能及精矿反应程度,所以,烟气中  $O_2$  分析值是判断炉况变化的依据之一。

随着原料的愈发复杂以及闪速炉处理能力的提升,原喷嘴的适应能力及反应效率偏低。为此,工艺人员对喷嘴进行了研究,加深对闪速熔炼过程的认识和理解,对原精矿喷嘴导流锥角度及分配风环进行了局部优化改造,将导流锥锥面与分配风环连接处角度减少,改造后效果较好,反应着火点上移,反应较为充分,如图 3 反应塔温度分布云图及图 4 温度变化趋势图所示,大部分精矿在距塔顶 2.5 m 内着火反应,气场平均温度在塔径 1 m 以内,塔高 0.8~2.5 m 区域为激烈反应区。

图 5 为反应塔空间  $O_2$  浓度分布云图,图 6 为  $SO_2$  与  $O_2$  摩尔分数沿塔高的变化趋势图。从图 5 和图 6 可看出,气柱平均  $O_2$  摩尔分数在塔高 0~2 m 内急剧下降,在 2~4 m 内下降趋势有所减缓,在 5~7 m 内曲线斜率进一步降低。而气柱平均  $SO_2$  摩尔分数在塔高 0~2 m 内急剧升高,在 2~4 m 内升高趋势有所减缓,在 4~7 m 内进一步减缓,进一

步说明在反应塔内未发生反应的氧气较少,反应塔氧利用率较高。

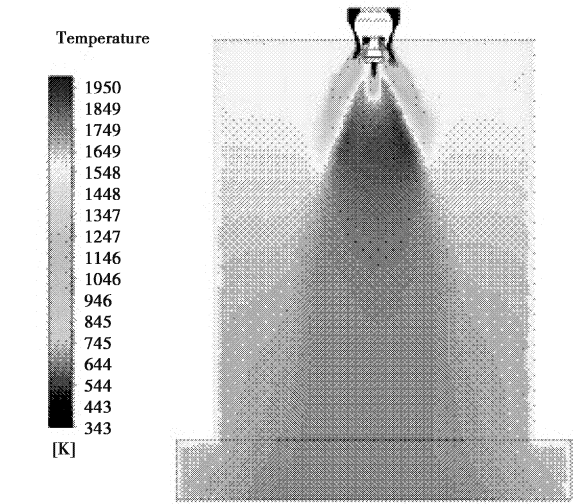


图 3 X<sub>0</sub> 截面温度分布云图

Fig. 3 Temperature distribution cloud map of X<sub>0</sub> section

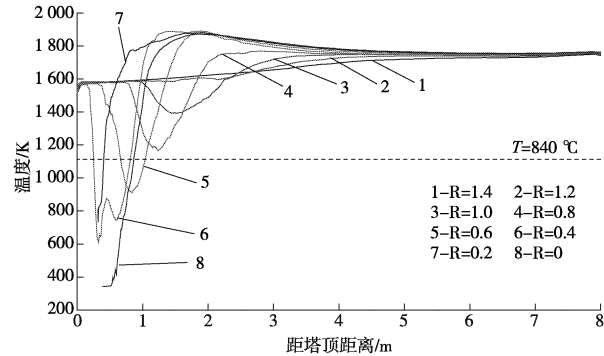


图 4 气柱平均温度沿塔高的变化趋势图  
Fig. 4 Average temperature along tower height in reaction shaft

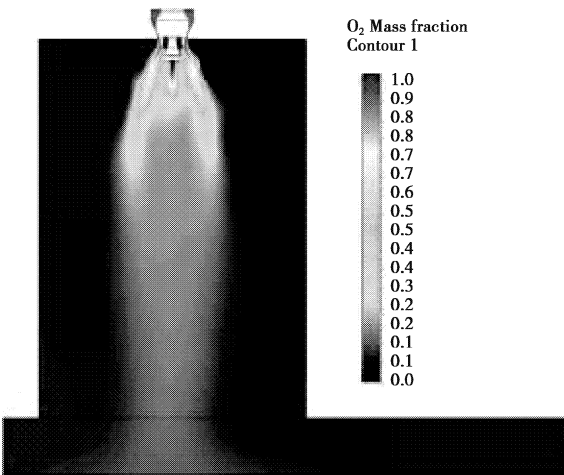


图 5 反应空间  $O_2$  浓度分布云图  
Fig. 5 Distribution cloud map of oxygen concentration in reaction shaft

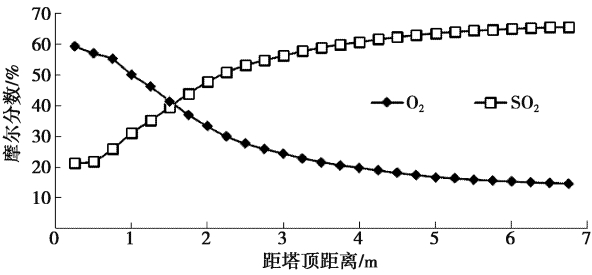
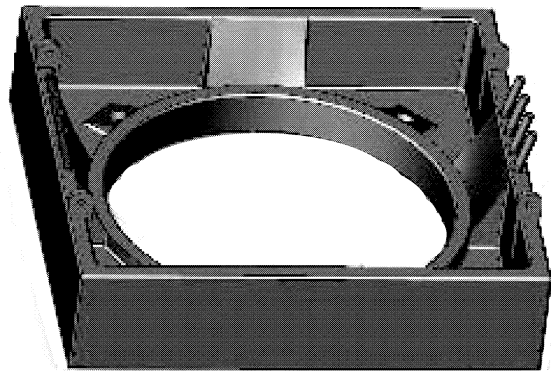


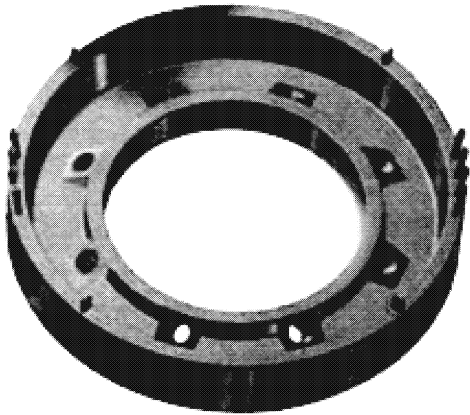
图 6 SO<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub> 摩尔分数沿塔高的变化趋势  
Fig. 6 Mole fraction of SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> along tower height in reaction shaft

3.3 减少反应塔空气室结瘤

在反应塔内,气流与固态物料的分布要达到好的效果,要求在整个反应塔截面上,精矿与富氧空气分布要相匹配。在精矿喷嘴与座式水套之间的环形



(a)改进前



(b)改进后

图 7 座式水套改进前后示意图

Fig. 7 Water jacket before and after improvement

3.4 工艺参数的优化试验

在高装入量时,分散风量要足够大,才能将物料分散均匀,但同时也要保证反应塔的整体性能。对工艺分散风进行参数试验,从试验结果(表 1)来看,合适的分散风有利于反应塔内气、粒分散与混合过程,如果分配风小或者不足容易造成反应塔内气、粒

间隙会形成黏结,从而影响工艺风的分布,导致精矿喷嘴周围的间隙大小不一,影响精矿反应效果,最终影响炉况。黏结形成的原因是富氧空气高速喷入而产生的涡流。当黏结形成时,回旋的涡流被黏结阻挡,会加速工艺风进入反应塔内,黏结形成的指示参数是工艺风压力的变化。形成的黏结不会自动脱落,需人工清理或短期采取措施,目前贵冶 2<sup>#</sup> 闪速炉主要采取的措施是,在带负荷情况下,用特制的清理工具清理黏结,为更便捷清除,在 2010 年年修时将座式水套清理孔由 4 个对角排布清理孔布局改进为沿内圈鸟巢水套均匀布局 8 个清理孔(图 7 所示),其目的是增加了冷却强度及清理角度,另外一旦出现结瘤,及时调整工艺参数(如配料比、风、油、氧、温度、负压等),适当降低工艺风速,使高温区上移来使炉瘤消除,根据原料成分和现状,对工艺技术参数进行合理调整。

混合不均匀,影响精矿的着火与反应,但当分散风太大时,可能引起烟灰发生率上升及加剧反应塔内壁炉衬被高温熔融颗粒冲刷蚀损等现象的产生。因此,在满足炉体安全前提下,生产中必须控制合适的分散风量。另外,从对应时间段的烟气 O<sub>2</sub> 分析仪分析检测值也能较好说明工况。

表 1 分散风参数试验结果

Table 1 Test results under different CJD control parameters

| 分散风修正值/<br>(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ) | 工艺风速/<br>(m·s <sup>-1</sup> ) | 烟灰发生<br>率/% | FF 渣含<br>铜/% | 冰铜品<br>位/% | 铜温/<br>℃ | 渣温/<br>℃ | 稀酸浓<br>度/% | 吨矿氧<br>耗/m <sup>3</sup> | 富化<br>率/% | 备注               |
|-----------------------------------------------|-------------------------------|-------------|--------------|------------|----------|----------|------------|-------------------------|-----------|------------------|
| 350                                           | 105                           | 3.79        | 1.00         | 57.46      | 1 232    | 1 247    | 14.76      | 147.80                  | 80.62     | 吊挂砖发红、有泡沫渣       |
| 700                                           | 105                           | 3.49        | 1.53         | 57.08      | 1 240    | 1 260    | 13.81      | 147.88                  | 79.81     | R/S 塔壁温度波动大、裙部烧穿 |
| 350                                           | 90                            | 3.90        | 0.98         | 59.87      | 1 248    | 1 266    | 14.93      | 153.62                  | 79.56     | S/T 外壳发红,水套裸露    |
| 1 000                                         | 90                            | 3.51        | 1.58         | 59.22      | 1 247    | 1 284    | 8.18       | 152.10                  | 78.10     | 挂渣情况好转,冷却水温度正常   |
| 1 250                                         | 90                            | 3.32        | 0.96         | 61.59      | 1 253    | 1 281    | 7.40       | 135.80                  | 76.37     | 炉况正常、塔壁挂渣均匀      |

3.5 消除烟灰对炉况的影响

闪速炉烟灰指的是闪速炉产生的 A、B、C 烟尘量和转炉锅炉、球形烟道产生的烟尘之和,烟灰通常形成闭环,回闪速炉处理,其重要技经指标为烟灰发生率,如果烟灰发生率过高,即意味着大量烟灰返回了闪速炉处理,不但增加了员工的劳动强度和烟尘系统设备的损耗,而且浪费了能源,同时也不利于闪速炉炉况的稳定。发生率高,一定程度上说明炉况不佳,两者呈相互影响关系。经近几年攻关及努力,2<sup>#</sup> 闪速炉烟灰发生率低于 4%,目前因烟灰影响炉况的因素主要集中在两个方面:一是烟灰与转炉烟灰占比、成分发生变化,原数模中烟灰系统参数不能满足现生产状况;二是烟灰发生流态化,下料量不稳定。针对这两方面的问题,在 2009 年金属元素普查基础上,后续在生产过程中,收集了大量数据,对冶金数学模型中相关常数项、成分进行了修改,前后变化较大。另外在生产过程中强化 C 烟尘处理管理模式,闪速炉烟灰与转炉烟灰交错处理,保持其 2 种烟灰混合加入。而为了解决烟灰流态化问题,在烟灰仓与刮板连接处设置了一块“人”字型板并在锥部加装流态化装置,出料口安装耙平装置(图 8),经改造后基本杜绝了烟灰流化现象。

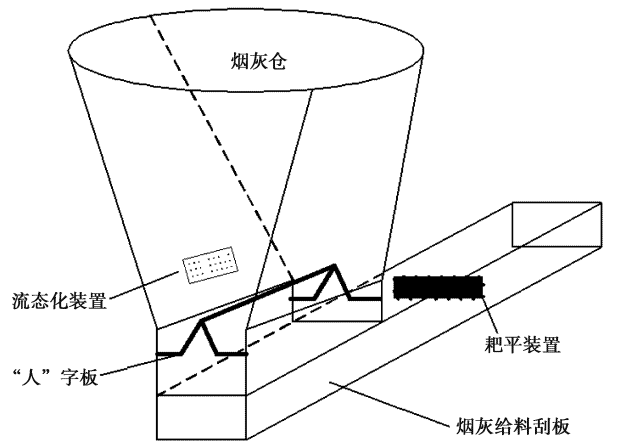


图 8 烟灰仓改造示意图

Fig. 8 Improvement sketch map of dust bin

3.6 锅炉硫酸盐化风的使用控制

由于闪速炉锅炉入口烟气含尘量大、温度和 SO<sub>2</sub> 浓度高,在设计余热锅炉时需要重点考虑其积灰、堵塞、腐蚀和磨损等问题,在日常管理中也是如此,要重点做好减少积灰、漏风治理两个方面的工作。

贵冶 2<sup>#</sup> 闪速炉为有效减少积灰、增强清灰效率,主要是要维护好炉况,降低烟尘发生率,在锅炉入口正面均布 3 支硫酸盐化风喷嘴(原设计在入口两侧,根据烟气流体力场,后改造移至入口顶部,如图 9 所示),使闪速炉烟灰硫酸盐化。烟灰硫酸盐化改变了其物理和化学性质,降低了烟灰在锅炉管壁上的黏附力,同时也丧失了 SO<sub>3</sub> 生成所需的催化剂性质(烟灰中的氧化物可作为 SO<sub>2</sub> 转化成 SO<sub>3</sub> 的催化剂),通过弹簧振打能够有效清除积灰。锅炉的漏风要引起高度重视,尤其是锅炉下部的漏风会造成炉管低温腐蚀,随时发现漏风点随时处理。还有,漏风会使硫酸盐化反应失控,加剧设备的腐蚀程度,因此,漏风对硫酸盐化起负面作用。

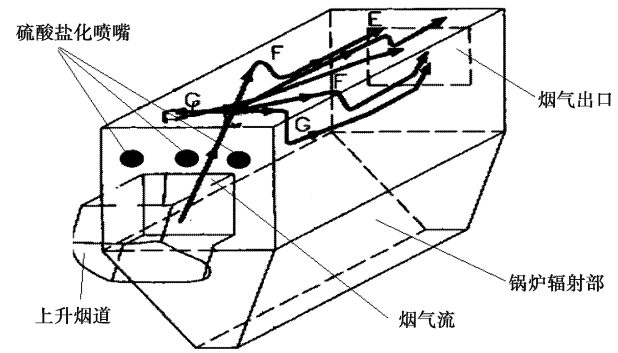


图 9 烟气力场模型图

Fig. 9 Model of off-gas dynamic field

而硫酸盐化风的控制多少直接关系到烟灰的盐化效率以及 SO<sub>3</sub> 发生率,两者之间的关系需要找到平衡点。为此,贵冶工艺人员在生产过程中收集了大量数据,统计分析后得出结论为:一般情况下,对流部烟尘含 Cu 在 16% 左右,理想状态下若 Cu 全部是以 CuSO<sub>4</sub> 形式存在,则含 S 应在 8% 左右。根据

炉内点检锅炉黏结情况以及烟尘化验分析结果,得出对流部烟尘含S在6%左右就已经可以满足生产需求。但若对流部烟尘含S小于4.5%,烟尘盐化效果就比较差,此时FFB对流部容易出现烟灰黏结现象。另外,为了班组精确调整参数,根据大量数据建立了在线控制模型,依据锅炉出口O<sub>2</sub>浓度分析

值以及烟灰化验分析中含S量、Zn、Pb、As杂质含量来在线自动调整锅炉盐化风量及二次氧量。

贵冶2<sup>#</sup>闪速炉通过对SO<sub>3</sub>发生率的管理实践,持续降低SO<sub>3</sub>发生率控制在一个较低的水平(表2),稳定了生产,闪速炉作业率屡创新高,也为闪速炉长周期运行奠定了坚实的基础。

表2 近年来贵冶2<sup>#</sup>闪速炉部分指标

Table 2 Indicators of No. 2 flash furnace in Guixi Smelter in recent years

/%

| 项目                  | 2015 年 | 2016 年 | 2017 年 | 2018 年 | 2019 年 1—7 月 |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------------|
| SO <sub>3</sub> 发生率 | 1.58   | 1.16   | 1.02   | 0.98   | 0.81         |
| FF 作业率              | 98.78  | 98.85  | 99.03  | 99.34  | 99.21        |

4 结语

在生产实践中,通过对SO<sub>3</sub>发生率主要影响因素进行分析及优化改进,使烟气中SO<sub>3</sub>发生率得到有效控制。生产实践表明,控制SO<sub>3</sub>发生率要以炉况指标为关键,提高反应塔氧利用率是降低SO<sub>3</sub>生成的重要手段,其次,在排烟系统正常运行情况下,要尽可能降低硫酸盐化风使用量来降低SO<sub>3</sub>生成机率,减少排烟系统设备的低温腐蚀,减少设备故障率,提高生产效率。

参考文献

[1]余齐汉. 熔炼烟气中SO<sub>3</sub>发生率的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2012(1):18-21.

YU Q H. The study on SO<sub>3</sub> productivity rate in oxygen-rich flash smelting gas [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2012(1):18-21.

[2]胡展. 降低SO<sub>3</sub>发生率探究与实践[J]. 铜业工程,2017(6):44-46.

HU Z. Study and practice on reducing the incidence rate of SO<sub>3</sub> [J]. Copper Engineering,2017(6):44-46.

[3]郭学益,闫书阳,王亲猛,等. 富氧熔炼烟气中三氧化硫的形成与抑制[J]. 中国有色金属学报,2018,28(10):2078-2083.

GUO X Y, YAN S Y, WANG Q M, et al. Tormation and inhibition of SO<sub>3</sub> in oxygen-enriched smelting flue gas[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(10): 2078-2083.