

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина»



На правах рукописи

КОЛМАЧИХИН Борис Валерьевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССООБМЕНА И
ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ КОМПЛЕКСА «ПЕЧЬ С ПОГРУЖНОЙ
ФУРМОЙ – ВНЕШНИЙ ОТСТОЙНИК»**

05.16.02 – Metallurgy of black, colored and rare metals

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук, профессор
Жуков Владимир Петрович

Екатеринбург – 2018

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
1 Литературный обзор	10
1.1 Сырьевая база Уральских предприятий	10
1.2 Особенности и область применения печей с погружными фурмами .	10
1.3 Физико-химические основы процесса	20
1.4. Исследование процесса методами физического и математического моделирования	25
1.5 Выводы по главе и постановка задач исследования	34
2 Физико-химические свойства и параметры процесса.....	36
2.1 Термодинамика и кинетика физико-химических процессов	36
2.2 Материальный и тепловой балансы процесса	40
3 Исследование процессов перемешивания и отстаивания методом холодного моделирования	43
3.1 Холодное моделирование плавильного агрегата.....	43
3.2. Разработка математической модели окислительного процесса.....	51
3.3 Холодное моделирование процесса разделения фаз.....	74
3.4 Обработка результатов и математическое моделирование	80
3.5 Лабораторное изучение продуктов плавки	82
3.6 Разработка модели процесса отстаивания.....	87
3.7 Обсуждение результатов.....	90
4. Поиск оптимальных режимов работы плавильного агрегата на технологической модели	97
4.1 Описание модели	97
4.2 Источники данных и общий вид модели.....	98
4.3 Интеграция модели в существующую систему управления процессом	98
4.4 Рекомендации по оптимизации условий ведения процесса плавки ..	101
Заключение	103
Список литературы	105

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Пиromеталлургическая переработка сульфидных медных концентратов остается наиболее распространенной технологией извлечения из них ценных компонентов. Наиболее широкое применение в цветной металлургии получили автогенные процессы, использующие в качестве основного источника теплоты экзотермические реакции окисления сульфидов кислородом дутья.

Плавка в печи с погружной фурмой (TSL) является одним из вариантов аппаратного оформления таких процессов, к преимуществам которого можно отнести простоту конструкции печи, высокую удельную производительность, малую газопроницаемость корпуса реактора, интенсивный массо- и теплообмен за счет перемешивания расплава потоками кислородо-воздушной смеси (КВС).

Для реализации данной технологии в непрерывном режиме необходимо использовать внешний агрегат-отстойник, т.к. разделение шлако-штейновой массы непосредственно в плавильном агрегате предполагает периодичность процесса и соответственно снижает его производительность.

Поиск возможных путей интенсификации плавки в цепи аппаратов плавильная печь «Аусмелт» и внешний отстойник является актуальной задачей ввиду широкого распространения агрегатов данного типа в зарубежной практике производства меди и применения на Уральских медеплавильных предприятиях (действующий комплекс ЗАО «Карабашмедь», находящийся на стадии строительства комплекс на ОАО «Святогор»).

В настоящее время физико-химические закономерности окислительных процессов, протекающих в барботируемой ванне с учетом гидродинамической обстановки в зоне продувки исследованы недостаточно полно. В частности, отсутствует информация о геометрии реакционной зоны, особенностях её

движения (пульсация, вращение) в условиях продувки расплава с помощью вертикальной фурмы, оборудованной «завихрителями»; не в полной мере исследованы процессы разделения фаз в отстойнике с учетом различных дутьевых режимов в плавильной печи. Кроме того, переменный состав шихтовых материалов различных предприятий влияет на физико-химические свойства получаемых расплавов и, как следствие, на закономерности плавки, отстаивания.

В этой связи целесообразно создание модельного комплекса и проведение исследований методом холодного моделирования, что позволит оценить влияние режимов дутья на особенности гидродинамической обстановки в зоне продувки; прогнозировать во взаимосвязи величин производительности этапа плавки и стадии разделения фаз в отстойнике, общую производительность комплекса аппаратов и оптимизировать технологические параметры плавки; с учетом полученных данных представляется возможным разработать математическую модель окислительного процесса и определить его лимитирующую стадию.

Степень разработанности темы исследования

Вопросы продувки ванны плавильных печей являлись предметом изучения многих отечественных и зарубежных исследователей. В работах В.И. Явойского, В.И. Баптизманского, Е.А. Капустина Б.Л. Маркова В.Б. Охотского, А.В. Гречко, Е.С. Гнатовского А.А. Гальнбека Г.С. Сборщикова, Л.М. Шалыгина, В.А. Сурина, Ю.Н. Назарова и др. рассмотрены общие закономерности и методологические подходы к изучению физико-химической механики газожидкостных систем плавильных процессов черной и цветной металлургии. Floyd J.M. и Matusiewicz D. (Ausmelt ltd., Австралия) занимались разработкой процесса плавки с погружной фурмой и являются авторами ряда работ, описывающих общие принципы процесса и историю его создания.

Однако, в настоящее время отсутствуют данные, полученные во взаимосвязи режимов продувки в агрегате с погружной вертикальной фурмой с параметрами последующего разделения фаз во внешнем отстойнике.

Целью настоящей работы является разработка научно обоснованного режима продувки в печи «Аусмелт», обеспечивающего повышение эффективности оттаивания и увеличение общей производительности работы системы аппаратов "печь с вертикальной фурмой-миксер".

Задачи исследования:

1. Изучение физико-химических свойств (вязкости, плотности) шлаков, получаемых в процессе плавки в печи с погружной фурмой и возможности их корректировки;
2. Анализ динамической обстановки в зоне образования факела дутья, выделение основных зон интенсивного массообмена и установление оптимальных режимов для минимизации диффузионных ограничений;
3. Изучение влияния интенсивности продувки ванны на крупность штейновых капель и качество разделения расплава в агрегате-отстойнике.

Научная новизна и теоретическая значимость:

1. На основе фундаментальных законов кинетики и с учетом поверхности реагирования разработана методология математического описания процессов нестационарной диффузии применительно к гетерогенным реакциям в условиях подвижной границы раздела фаз;

2. С использованием методов холодного моделирования создана адекватная производственным данным математическая модель процесса массопередачи через контактную поверхность: "газовая фаза-расплав", основанная на форме и динамических характеристиках погруженной струи;

3. Показано, что в условиях плавки скорость процесса окисления сульфида железа лимитируется диффузией серы из объема расплава к реакционной поверхности;

4. Проведена оценка влияния интенсивности дутья на дробление сульфидных капель расплава. Обосновано, что при работе в экстремальных режимах продувки происходит переизмельчение фазы, приводящее к значительному увеличению механических потерь меди со шлаками при отстаивании.

5. Установлено, что при использовании коаксиальной фурмы с завихрителями процесс обновления реакционной поверхности зависит от частоты пульсации дутья и радиальной скорости вращения погруженной струи относительно вертикальной оси. Получены уравнения, позволяющие количественно оценить интегральную величину контактной поверхности.

6. Показана возможность применения фото- и видеосъемки прозрачных модельных жидкостей и соответствующих прикладных программ для обработки изображений для определения геометрических параметров затопленных струй при высоких значениях динамического критерия Архимеда;

7. Установлена взаимосвязь между дутьевым режимом в процессе плавки и последующим отстаиванием расплава в печи-миксере. Обнаружено, что экстремальные дутьевые режимы являются причиной переизмельчения сульфидных капель в расплаве, что приводит к снижению полноты разделения фаз и увеличению механических потерь меди со шлаком. Получены новые сведения о гидродинамической обстановке барботируемой ванны при продувке через вертикальную фурму с закручиванием газового потока;

8. Впервые предложена математическая модель, описывающая технологические параметры плавки во взаимосвязи с количественными характеристиками диффузионной кинетики на границе раздела «затопленная струя-расплав в агрегатах типа TSL.

Практическая значимость работы:

1. Найдены предельные режимы дутья ($Ar < 50.2$), при которых не происходит переизмельчения штейновой фазы и отстаивание протекает в оптимальном режиме;
2. Поскольку лимитирующей стадией плавки является массоотдача серы сульфидов к реакционной поверхности, то с целью интенсификации процесса окисления и плавления сульфидов рекомендован ввод серусодержащего материала непосредственно в реакционную зону;
3. С учетом выявленных закономерностей диффузионной кинетики разработана общая технологическая модель плавки, позволяющая в зависимости от состава сырья, заданной производительности определять необходимый объем дутья и может быть использована в качестве элемента системы АСУТП.
4. Определен резерв в увеличении производительности плавки при сохранении плановых показателей извлечения меди в штейн.

Методология и методы исследования

Методологической основой работы являются исследования ведущих отечественных и зарубежных ученых, посвященные автогенным процессам и изучению продувки металлургических расплавов. Используются широко применяемые пакеты прикладных программ (MS OFFICE, STATISTICA, HSC Chemistry), физические методы исследований (вискозиметрия, электронная микроскопия, оптическая микроскопия, рентгенофазовый анализ), методы физического и математического моделирования и специализированные программы для обработки результатов (“ImageJ” и “Neuroph” для обработки фотографий, “WavePad” для обработки звуковых файлов).

Основные положения диссертационной работы, выносимые на защиту:

1. Особенности гидрогазодинамической обстановки в реакционной зоне печи с погружной фурмой, полученные на холодной модели;
2. Результаты изучения образцов шлака и штейна, полученных при работе промышленного агрегата на различных дутьевых режимах;
3. Физико-химическая модель взаимодействия погруженной струи с расплавом, учитывающая обновление реакционной поверхности в режиме нестационарной диффузии.

Личный вклад автора

Теоретическое обоснование, формирование цели и направлений исследований, непосредственное участие в них, анализ и обобщение полученных результатов, сопоставление их с производственными данными, подготовка научных публикаций, представление результатов на конференциях, оценка эффективности предложенных решений и формирование предложений по изменению технологического режима.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов обеспечивается их воспроизводимостью при использовании ряда независимых современных средств и методик эксперимента, аттестованных методик выполнения измерений, а также приемами математической статистики при обработке опытных данных и сопоставлением модельных и экспериментальных данных с данными реальной заводской практики.

Основные результаты работы доложены на четырех всероссийских и международных научно-технических конференциях. По теме диссертации

опубликовано 9 научных работ, из них 4 работы в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК.

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору технических наук, профессору Жукову Владимиру Петровичу, кандидату технических наук, доценту Агееву Никифору Георгиевичу, ведущему инженеру кафедры МЦМ Меньщикову Викентию Алексеевичу, коллективу кафедры «МЦМ» УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, специалистам металлургического цеха ЗАО “Карабашмедь” и руководству предприятия за помощь в работе над диссертацией.

1 Литературный обзор

1.1 Сырьевая база уральских предприятий

Основным природным сырьем, вовлекаемым в переработку для производства меди, являются сульфидные руды, содержащие, помимо меди, такие элементы как железо, свинец, цинк, никель, золото, серебро, сурьму и мышьяк. Среднее содержание меди в различных типах руд основных геолого-промышленных типов месторождений меди варьируется в пределах 0.3-5% [1].

Крупнейшими горно-обогатительными комбинатами, поставляющими медные концентраты на предприятия Уральского региона являются Гайский ГОК (годовая производительность - 9 млн. тонн руды в год с выпуском 60-65 тыс. тонн меди в концентрате) и Михеевский ГОК (годовая производительность - 18 млн тонн руды с производительностью 65-70 тыс. тонн меди в концентрате) [2, 3].

Сульфидные руды России и ближнего зарубежья в основном являются тонко вкрапленными и их обогащение ведут с применением методов селективной и коллективно-селективной флотации с получением медных, цинковых, пиритных концентратов и отвальных хвостов [4].

Получаемые концентраты содержат 15-21% Cu, 0.01 - 1.5% Zn, 13-20% SiO₂, 20-23% Fe, 22-30% S, 0.01-1% Pb, 1-3% CaO, 5-12% H₂O. Концентрация сурьмы, мышьяка, олова и висмута может изменяться от тысячных до десятых долей процента [4].

1.2 Особенности и область применения печей с погружными фурмами

Для переработки сульфидных медных концентратов в цветной металлургии нашли широкое применение автогенные пирометаллургические процессы, среди которых одно из ведущих мест занимает технология плавки в печи с погружной вертикальной фурмой. Альтернативными способами являются такие процессы, как плавка Ванюкова, плавка во взвешенном

состоянии, процесс “Мицубиси”, плавка в реакторах типа “Норанда” и плавка в печи с донным дутьём [6, 7, 8].

Плавка в печах с погружной фурмой (англ. TSL - Top submerged lance) – пиromеталлургический процесс, применяемый к широкому спектру сырья. Изначально разработан для переработки оловянных руд австралийским ученым Джоном Флойдом [9] и получил широкое распространение в цинковой, никелевой, свинцовой и медной промышленности, а также используется для переработки различных видов отходов [10, 11].

Конструктивно печи данного типа представляют собой вертикально-ориентированные агрегаты, диаметром от 3 до 6 метров, выполненные из стали с футеровкой огнеупорным кирпичом. Охлаждение стен и свода печи обеспечивается кессонами, через которые циркулирует техническая вода. Высота расплава в ванне составляет 1.5-2 метра при общей высоте печи 8-11 метров [12].

Главной технологической особенностью печей является многоцелевая фурма, представляющая собой конструкцию типа «труба в трубе» и обеспечивающая возможность подачи кислородно-воздушной смеси (КВС) или смешение КВС совместно с топливом [9, 12]. В качестве топлива может быть использован природный газ, мазут, либо мелкодисперсный уголь. Фурма выполнена из нержавеющей стали, количество труб варьируется от двух до четырех в зависимости от условий плавки. Внешний диаметр фурмы составляет 30-50 сантиметров.

Схема печи представлена на рисунке 1.2.1, официальное описание фурмы от компании Outotec - на рисунке 1.2.2.

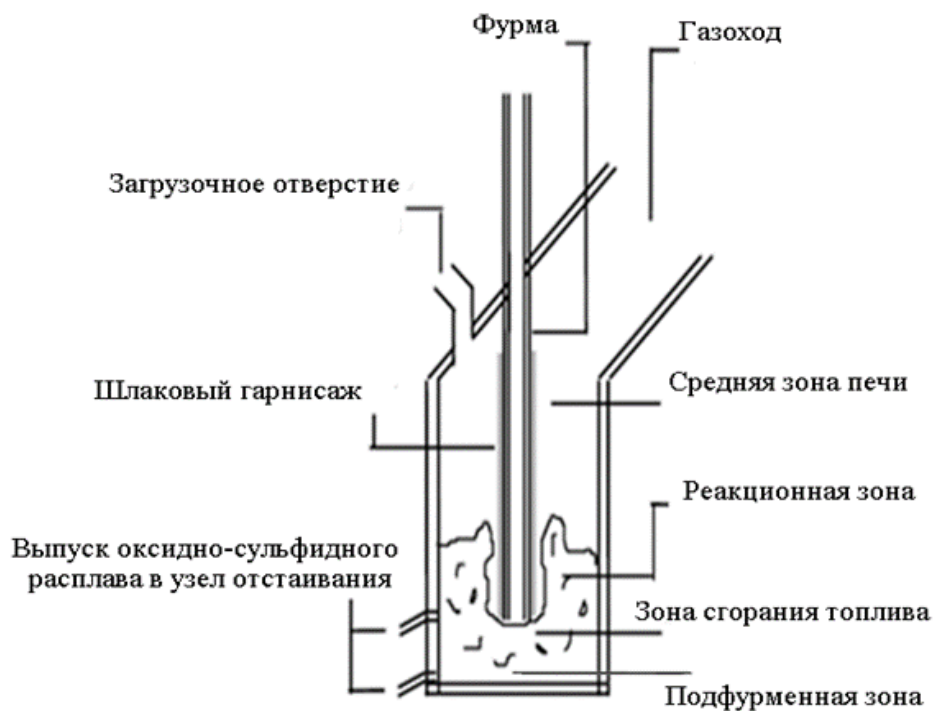


Рисунок 1.2.1 - Принципиальная схема и основные зоны печи "Ausmelt" [13]

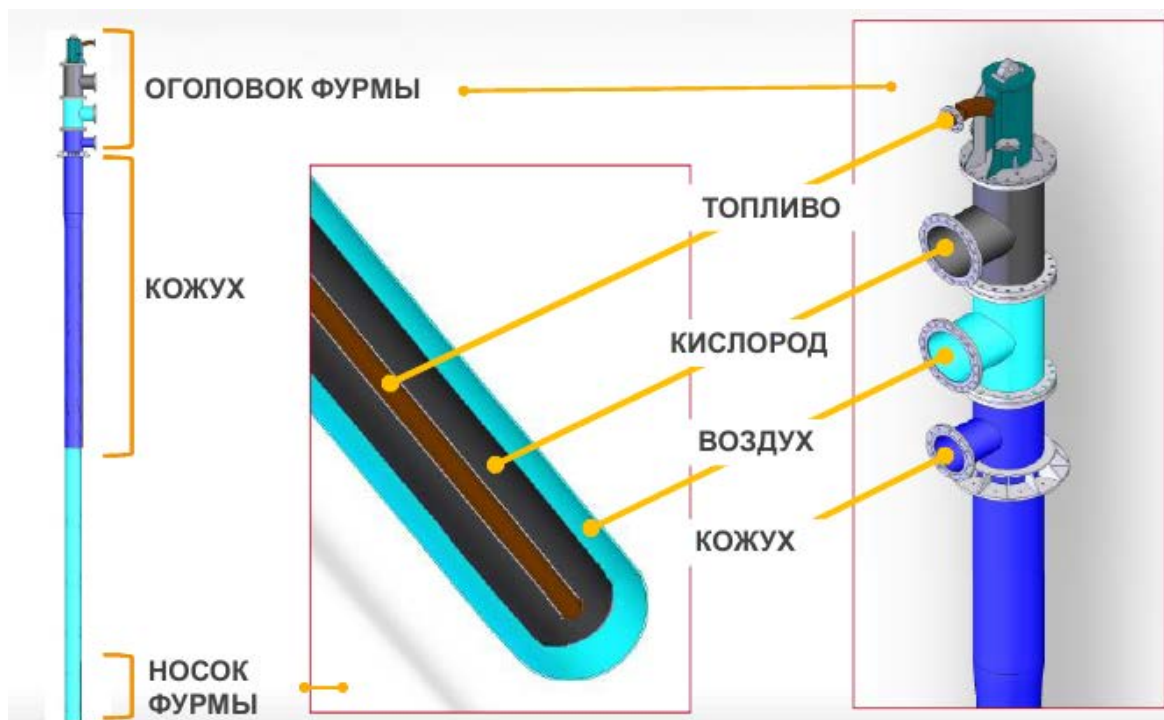


Рисунок 1.2.2 – Конструкция фурмы печи типа TSL

В фурме применяются спиральные завихрители в межтрубном пространстве, служащие для повышения эффективности охлаждения внешнего корпуса и создания эффекта тангенциального ввода дутья. За счет

использования завихрителей удастся увеличить объем факела дутья и его распространение в горизонтальной плоскости ванны, как показано в работе [14]. Однако детального анализа влияния геометрии зоны завихрителей (угла наклона, высоты расположения завихрителей) на гидродинамику ванны не приводится.

За счет подачи дутья непосредственно в расплав удастся достигнуть высокой (до 97%) степени усвоения кислорода [15] расплавом. Заглубление фурмы в расплав составляет 30-40 см при общей длине фурмы около 15 метров. Кампания фурмы составляет 7-19 суток, в зависимости от состава перерабатываемых материалов и интенсивности дутья [16].

Особенностью работы фурмы является то, что она работает в устойчивом гарниссажном режиме.

Защиту погруженной части фурмы обеспечивает образующийся слой шлакового гарнисажа, основу которого составляет магнетит (20-30%). Из-за постепенного сгорания нижней части фурмы, усложнение ее дополнительными аэродинамическими элементами (обычно в этом качестве выступает «головка», устанавливаемая на нижний конец фурмы) нецелесообразно, т.к. используемая конфигурация позволяет восстанавливать фурмы в условиях ремонтно-механического цеха предприятия за счет сварки.

Свод печи с погружной фурмой может иметь различную форму. Наклонная форма [17] свода повышает эффективность отвода газов, однако подтверждений этому факту на основе реальных производственных данных не найдено. В стандартном исполнении за аптейком печи устанавливается котел-утилизатор для охлаждения отходящих газов.

Шлак и штейн выпускают из печи через сифон во внешний отстойник (стандартная схема), либо во вторую плавильную печь (схема непрерывного конвертирования). Малый объем жидкой ванны печи не позволяют производить отстаивание шлака от штейна непосредственно в её пространстве

без остановки процесса продувки, что и приводит к необходимости использования внешнего агрегата для разделения шлака и штейна.

Наиболее распространены два типа агрегатов-отстойников: наклоняющиеся печи-миксеры и электротермические печи с погружными электродами. Отстаивание в электротермических печах позволяет достичь высокой эффективности разделения с использованием сравнительно компактных агрегатов [18], однако сопряжено с высоким расходом электроэнергии и расходом дорогостоящих электродов. Печи-миксеры, отапливаемые природным газом, подаваемым через длиннофакельную горелку, являются стандартным вариантом агрегата-отстойника, предлагаемым компанией Xstrata [19]. На Уральских предприятиях накоплен определенный опыт использования миксеров в качестве накопителей штейна и шлака (ОАО «СУМЗ»), выпускаемых ОАО «Южуралмаш».г.Орск, поэтому организация отстаивания в миксере для уральских медеплавильных предприятий представляется наиболее целесообразным технико-экономическим решением.

Отстаивание в печах-миксерах происходит за счет разницы в плотностях шлака и штейна. Подбор оптимальных условий отстаивания оказывает значительное влияние на общую производительность системы «плавильный агрегат-отстойник», что наглядно демонстрирует работа группы ученых на предприятии Mount Isa [20]. В рамках работы проводился поиск способов уменьшения потерь меди со шлаками. Были опробованы различные решения, в том числе – использование дополнительных агрегатов для отстаивания расплава с его розливом из плавильной печи в два, а затем и в три параллельно работающих миксера. Однако такая компоновка не приводила к повышению качества разделения фаз.

На ЗАО «Карабашмедь», единственном на сегодняшний день предприятии в России, использующем печь с вертикальной погружной фурмой как плавильный агрегат, в качестве отстойника применяется миксер

компании «Кумера», отапливаемый природным газом, подаваемым через три горелки. Емкость миксера по расплаву составляет 300 тонн. Технологическая схема предприятия представлена на рисунке 1.2.3

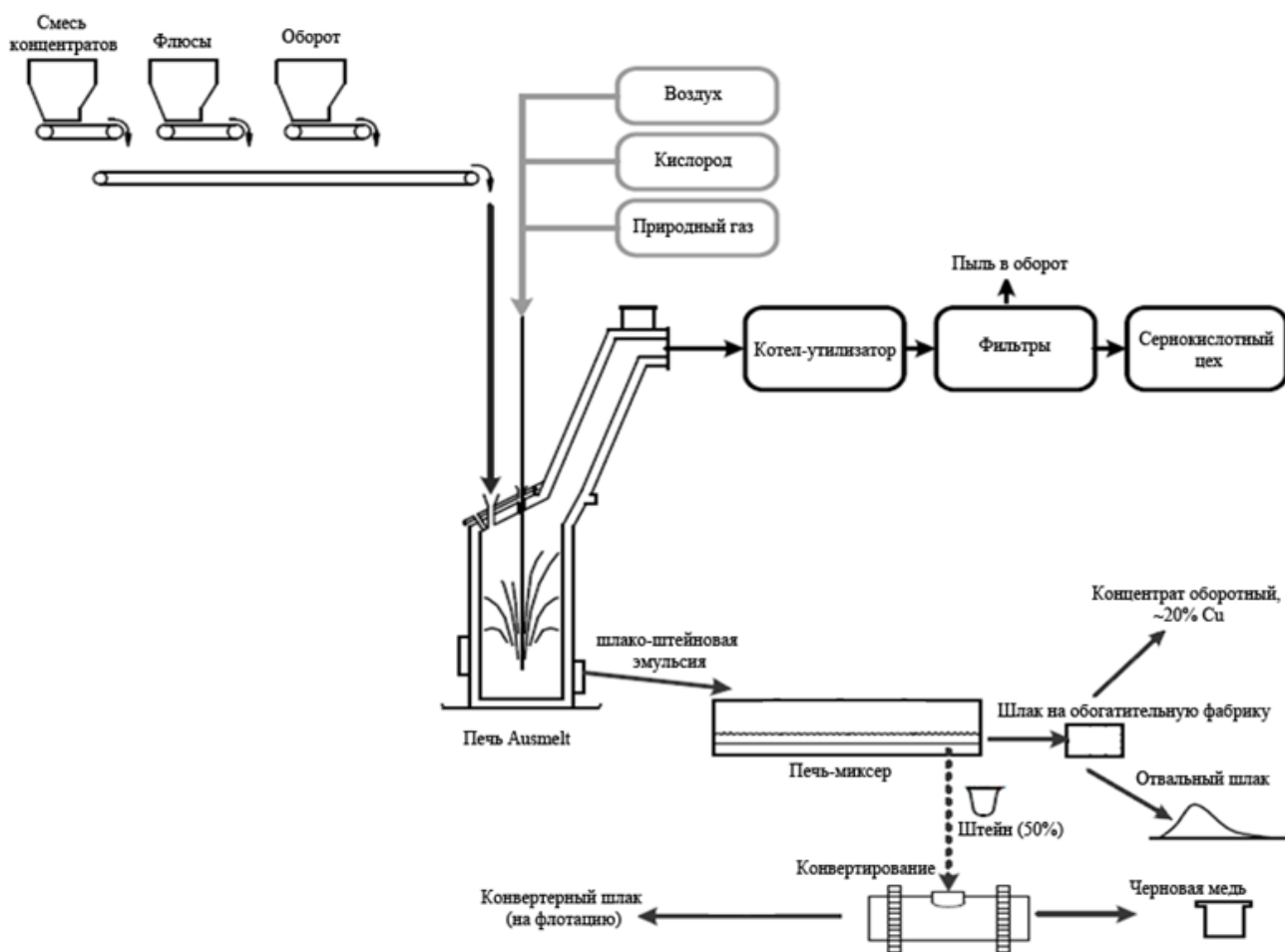


Рисунок 1.2.3 – Технологическая схема ЗАО «Карабашмедь»

Примеры предприятий, использующих агрегаты с погружной фурмой, с указанием типов сырья и производительности приведены в таблице 1.2.1.

Таблица 1.2.1 – Предприятия, использующие печи Ausmelt [9]

Клиент	Расположение	Год запуска	Тип шихты	Шихты в год	Продукт	Рабочие температуры	Топливо
ЗАО “Карабашмедь”	Карабаш, Россия	2004	Си к-т	500 000	Си штейн	1200 - 1250	Природный газ
Hindustan Zinc Limited	Чандерия, Индия	2004	Pb к-т	85 000	Pb слиток	1050 - 1180	Мазут
Korea Zinc	Онсан, Ю. Корея	2004	Си втор. сырье	70 000	Си штейн	1180	Уголь
МАРО Project	Сеул, Ю. Корея	2004	Бытовые отходы	10 000	Zn пары	1200	Уголь
Birla Copper (2 печи)	Дахей, Индия	200, 2003	Си к-т, Си штейн	350 000, 160 000	Си штейн	1180	Уголь
Anhui Tongdu Copper	Тонглинг, Китай	2003	Си к-т	330 000	Си штейн	1180	Мазут/уголь
Amplats (2 печи)	Растенбург, Ю. Африка	2002, 2004	Гранулированные Ni/Cu/МППГ	213 000	Высокой чистоты Ni/Cu штейн	1300	Уголь

Продолжение таблицы 1.2.1

Korea Zinc (2 печи)	Онсан, Ю. Корея	2003, 2003	Pb хвосты, шлаки	100 000, 80 000	Пары Pb	1200 - 1250	Уголь
Yunnan Tin Corporation	Гейджу, Китай	2002	Sn к-т	50 000	Sn металл	1150	Уголь
Zhong Tiao (2 печи)	Хоума, Китай	1999, 1999	Cu к-т, Cu штейн	200 000, 60 000	Cu штейн, черновая Cu	1180 - 1250	Уголь
Portland Aluminium/Alcoa	Портланд, Австралия	1997	Отработавшая футеровка	12 000	Al	1250	Природный газ
Minsur	Писко, Перу	1996	Sn к-т	70 000	Sn металл	1150	Мазут
Metaleurop	Норденхам, Германия	1996	Аккумуляторы/ Pb	200 000	Слитки Pb	950 - 1250	Природный газ
Korea Zinc (2 печи)	Онсан, Ю. Корея	1995, 1995	Остаток выщелачивания Zn	120 000	Zn/Pb пары	1250	Уголь
Mitsui (2 печи)	Хачинохе, Япония	1992, 2002	Шлак ISF	80 000, 80 000	Пары Zn	1250 - 1300	Уголь, мазут

Продолжение таблицы 1.2.1

Korea Zinc (2 печи)	Онсан, Ю. Корея	1992, 2001	Шлак печи QSL	80 000, 100 000	Пары Zn/Pb	1300	Мазут, уголь
Rio Tinto Zimbabwe	Эйффел Флэтс, Зимбабве	1992	Остаток после выщелачивания	7 700	Богатый Cu/Ni штейн	1250	Уголь

Комплекс «печь с погружной фурмой – агрегат-отстойник» может перерабатывать до 1 млн тонн концентрата в год при использовании сырья, сходного по составу с перерабатываемым на ЗАО «Карабашмедь» – 18-20% меди, 4-5% цинка, 27-31% железа, 25-30% серы, около 1% свинца и незначительное содержание мышьяка и сурьмы, как видно из опыта работы предприятия Тонлинг Джинчанг (Китай, провинция Анхуй) [18], однако при этом у предприятия возникают проблемы с расходом электродов в печи-отстойнике. Изначально предприятие было спроектировано под производительность в 90 000 тонн по черновой меди в год, однако уже спустя два года после запуска в эксплуатацию этот показатель был превышен, а на сегодняшний день завод производит 190 000 тонн черновой меди в год, используя один агрегат с погружной фурмой и одну печь-отстойник с электрическим обогревом. Возникшие проблемы с расходом электродов объясняются использованием большей степени заглубления электродов, чем была заложена в конструкцию печи изначально, и большего напряжения на них.

С точки зрения конструкции печи, интерес представляет изучение влияния ее геометрических параметров – высоты заглубления фурмы, диаметра фурмы, формы завихрителей – на процессы перемешивания и последующего отстаивания расплава во внешнем агрегате.

1.3 Физико-химические основы процесса

Плавка в печи TSL является типичным автогенным барботажным процессом, физико-химические принципы технологии во многом аналогичны плавке Ванюкова (ПВ), поэтому наиболее общие закономерности могут быть в определенной степени характерны и для печи TSL.

Окисление сульфидов железа в печи «Ausmelt» происходит по аналогии с ПВ в шлако-штейновой эмульсии и состоит из параллельно протекающих процессов:

- непосредственное окисление газообразным кислородом корольков сульфидов, в барботажной зоне;
- взаимодействие сульфида железа и цветных металлов с магнетитом шлака, образующимся в качестве промежуточного продукта или накопившегося в расплаве.

Очевидно, что в основном процесс десульфуризации в плавильной печи протекает за счет взаимодействия сульфидов, растворенных в шлаке, с кислородом дутья, а роль высших оксидов в разрушении магнетита в большей степени проявляется при электротермии шлака в отстойнике. Этому способствует перемешивание ванны за счет конвективных тепловых потоков в расплаве, обеспечивающее благоприятные термодинамические и кинетические условия для протекания реакций окисления сульфидов [21].

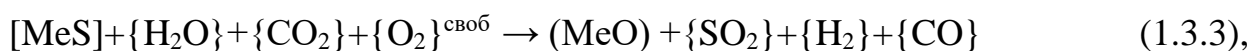
При факультативном сжигании в фурме природного газа с целью замыкания теплового баланса печи ($\alpha \geq 1.0$), основными продуктами сгорания являются водяной пар и диоксид углерода



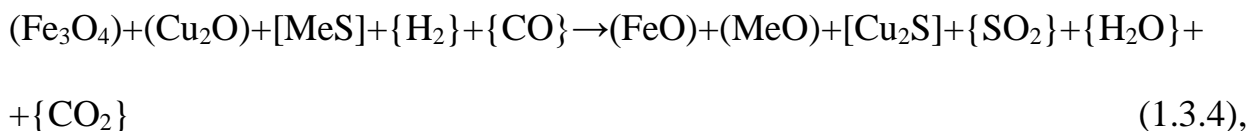
а для возможной организации обеднения шлака эффективными реagenтами являются монооксид углерода и водород ($\alpha < 1.0$)



В первом случае продукты полного сгорания природного газа и свободный кислород ($\alpha > 1.0$) принимают участие в процессе десульфуризации расплава по схеме



а во втором за счет восстановления магнетита сульфидами, водородом, монооксидом углерода, сульфидирования и восстановления оксида меди (1) шлака осуществляется его обеднение по совокупности реакций



где скобками [, (, { обозначены штейновая, шлаковая, газовая фазы, соответственно.

Восстановительные процессы с участием природного газа могут получить развитие при организации внепечного обеднения шлака в миксере.

Известно, что при сжигании природного газа с коэффициентом избытка окислителя близким к единице ($\alpha=1,03-1,05$) основным окислителем являются пары воды (в гидроксильной форме) и за счет оперативного перехода окислительного процесса в объем расплава можно достигать высокой степени десульфуризации. В этом случае следует ожидать развития процессов массоотдачи новых слоев реагентов, вовлекаемых в подфурменную зону объема расплава. Показано, что скорость процесса окисления в частности сульфида железа водяным паром, восстановления магнетита FeS лимитируется массоотдачей серы в жидкой фазе [22]. Необходимо отметить, что в данной работе показано, что получение объективной информации о возможной контролирующей стадии окислительного процесса в барботажных условиях можно получить на основании количественного описания массопередачи с использованием метода математического моделирования.

Одной из главных задач при поиске оптимальных режимов окислительной продувки расплава является работа на шлаки с требуемыми физическими свойствами – плотностью и вязкостью.

В основном процессы окисления осуществляют с получением силикатных шлаков с содержанием SiO_2 на уровне 30-35% [23], при этом, согласно данным [24, 25] соотношение плотностей шлака и штейна составляет приблизительно 1:1.6, а вязкость шлака находится на уровне 3.8-4.4 Па*с.

Исследования по изменению состава и, как следствие, физических свойств шлака с целью совершенствования процесса отстаивания проводились [26, 27] на базе предприятия Ило в Южном Перу.

Предприятие запустило печь типа TSL в эксплуатацию в 2007 году, используя две печи-миксера для отстаивания расплава. Заложенные изначально параметры подразумевали использование отношения Si:Fe 0,88:1 и Si:Ca 7:1, работу на штейн с 62% меди и поддержание температуры процесса на уровне 1180°C.

В рамках серии экспериментов по снижению вязкости шлаков предприятие применяло в качестве одного из компонентов флюсов морские раковины, содержащие большое количество CaCO_3 .

Выбор химического состава шлаков производили на основе диаграммы, показанной на рисунке 1.2.1 На этой диаграмме температура плавления шлака может быть аппроксимирована для парциальных давлений кислорода $10^{-8,4}$ атм. и при фиксированном содержании Al_2O_3 на уровне 6 массовых процентов с целью получения концентраций SiO_2 на уровне 30-50 %. Оксид железа полностью пересчитан на FeO и, для наглядности, соединения на диаграмме представлены в молекулярной форме с использованием весовых отношений $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{FeO}+\text{SiO}_2)$, $\text{FeO}/(\text{CaO}+\text{FeO}+\text{SiO}_2)$ и $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{FeO}+\text{SiO}_2)$. CaO/SiO_2 и SiO_2/Fe .

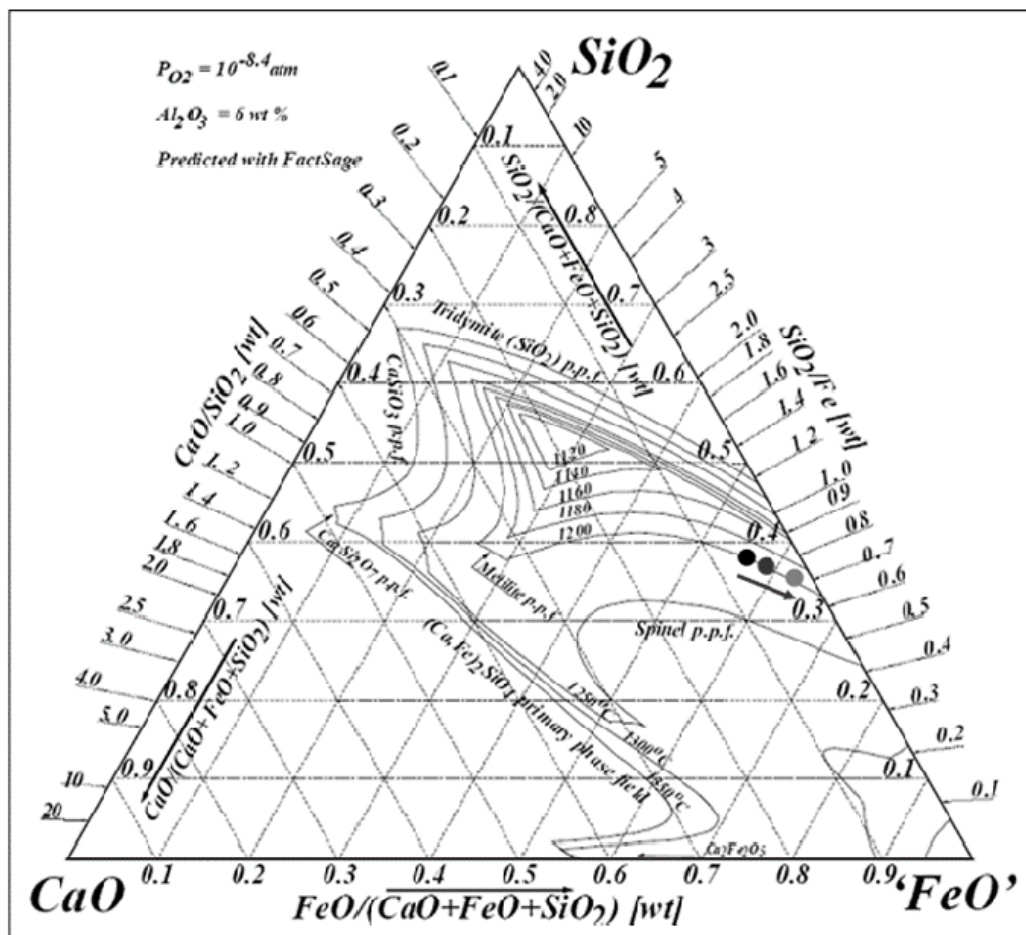


Рисунок 1.3.1 – Ликвидус в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO-SiO}_2$ при $P_{\text{O}_2} = 10^{-8.4}$ атм. и $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6\%$ массовых [28]

Диаграмма (рисунок 1.3.1) позволяет наиболее просто фиксировать изменения в результате использования флюсов нового состава, так, например: черная точка показывает исходный состав ($\text{SiO}_2/\text{Fe} = 0.88$, $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 7$), темно-серая точка - измененный ($\text{SiO}_2/\text{Fe} = 0.82$, $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 7.5$). После внесения изменений содержание меди в шлаке осталось прежним ($0.83 \pm 0.4\%$), однако выход шлака снизился (на 5-7%).

Известно [29], что CaO увеличивает жидкотекучесть шлака при низких температурах и таким образом потенциально содействует механизмам массопереноса кислорода в печи.

Отмечено также незначительное снижение вязкости шлака, которое, вероятно, связано с уменьшением количества магнетита, что не оказало существенного влияния на механические потери меди.

При этом не происходит заметных изменений в темпе износа футеровки в зависимости от состава шлаков. Эффективность использования кислорода, которую оценивали по объему кислорода в отходящих газах, также осталась практически неизменной.

После завершения испытаний по изменению состава шлаков было принято решение по использованию печи с большей высотой ванны, что привело к заметному повышению эффективности использования кислорода, что и позволило снизить расход дутья на тонну продукции. Отмеченные закономерности явились основанием для применения кальциевых флюсов на предприятии [28].

1.4. Исследование процесса методами физического и математического моделирования

Исследования, посвященные оптимизации процессов отстаивания с активным использованием методов математического моделирования, были выполнены на предприятии Mount Isa [20].

Проблемой, решаемой авторами, явилось резкое увеличение потерь меди со шлаком в результате роста производительности плавильного агрегата. Медь, потерянная со шлаком миксеров это в основном увлекаемые со шлаком сульфидные капли. Механический захват штейна обычно связан с вовлечением вместе со шлаком свежей массы из плавильного агрегата в чашу в ходе снятия шлака, либо с недостаточным временем отстаивания, которого не хватает для отделения штейновой фазы из-за ограниченности объема миксера, что находится в соответствии с известными исследованиями [30]. Анализировали несколько вариантов [31, 32] снижения потерь меди в шлаке миксеров: как в рамках плавильного цеха, так и на стадии обеднения шлаков. Для завода рассматривали возможность установки электропечи или второго миксера и медленное охлаждение шлака в чашах. Было принято решение об установке второго миксера в 2005 году. Но и после ввода в эксплуатацию

второго миксера в октябре 2006, потери меди со шлаками все еще оставались высокими ~ 3%, что являлось наибольшей проблемой для предприятия.

В общем случае отделение штейна от шлака можно разделить на три этапа:

- 1) Первое – быстрое отделение и отстаивание капель штейна от шлаковой фазы, длительностью в 10-15 минут, за счет разницы плотностей между штейном и шлаком. На первом этапе содержание меди в шлаке миксеров падает с 4% до 1%.
- 2) Далее, скорость разделения снижается, так как скорость определяется уже иными физическими величинами, такими как вязкость или поверхностное натяжение. Небольшие капли штейна должны объединиться в достаточно крупные гранулы, чтобы отделиться от шлака. На втором этапе содержание меди медленно падает с 1% до 0.5% и это занимает 15-20 минут.
- 3) Химические потери меди со шлаком миксеров достигают уровня, соответствующего максимуму растворимости меди в шлаке. На третьем этапе, содержание меди в шлаке снижается медленно. Падение с 0.6% до 0.5% продолжается еще 30 минут. Химические потери меди со шлаком – около 0.2%.

Вполне очевидно, что в результате интенсивного перемешивания в печи Isasmelt, штейн и шлак не имеют достаточного времени для разделения внутри самого агрегата. Если из миксера сливают шлак, когда летка Isasmelt открыта, тогда шлако-штейновая эмульсия может обойти объем миксера и напрямую вытечь из шлаковой летки, или произойдет т.н. «проскальзывание» шлака. В этом случае, время отстаивания шлака в миксере недостаточно для отделения вовлеченных капель штейна. Данное обстоятельство приводит к высоким потерям меди со шлаком, так как неотделенные капли переходят в шлаковую чашу.

На основании нескольких отборов проб (в конце мая 2007) и анализа статистики работы предприятия за несколько лет, авторами было предложено

частное применение концепции KPI – Key Performance Indicators, Ключевых Индикаторов Производительности [20], для конкретного случая. КИП используются для мониторинга качества работы и определения причин, по которым качество не может быть достигнуто. В случае с Isasmelt и миксерами под качественной работой подразумевается снижение потерь меди со шлаками с целью увеличения выхода продукта. Это приведет к росту общей производительности и, в конечном счете, будет означать снижение себестоимости меди и увеличение общего извлечения по предприятию.

Физико-химические закономерности процесса перетекания жидких фаз над перегородкой приобретают значение для трактовки макромеханизма увлечения штейна в шлак в ходе его извлечения из миксера. Рисунок 1.4.1 показывает сравнение между физическим моделированием и CFD-моделированием (Computational Fluid Dynamics, вычислительная гидродинамика) многофазного потока через заслонку. По результатам физического и CFD-моделированию, даже не смотря на то, что слой штейна находится ниже шлаковой летки, штейн все еще может быть увлечен со шлаком в ходе съема шлака из-за межфазного натяжения на границе раздела между штейном и шлаком.

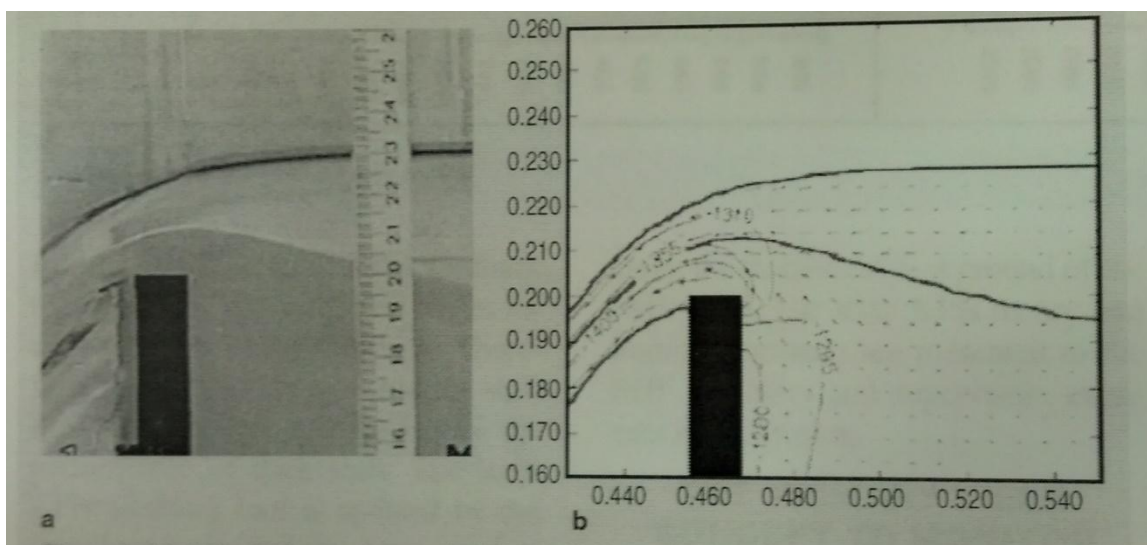


Рисунок 1.4.1 – Многофазный поток через заслонку: (a) физическое моделирование, (b) CFD-моделирование

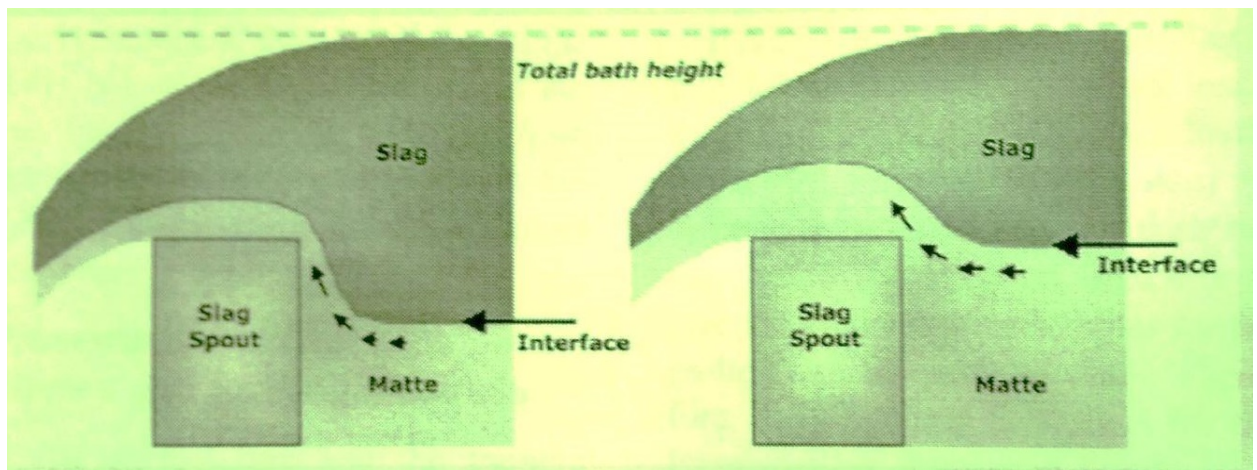


Рисунок 1.4.2 – Демонстрационный граф влияния толщины слоя шлака на увлечение выхода штейна через летку

Рисунок 1.4.2 показывает демонстрационный граф влияния толщины слоя шлака на увлечение штейна через летку. Большая толщина шлакового слоя означает, что штейновый слой более удален от шлаковой летки при той же общей высоте ванны и, таким образом, вероятность перетекания штейна вместе со шлаком уменьшается. Необходимо отметить, что при этом шлаковый слой должен иметь сравнительно небольшую высоту, так как чрезмерная толщина слоя может привести к увлечению шлака со штейном на конвертирование, а также снизить вместимость миксера по штейну.

Требуется минимум 10 минут отстаивания для достижения содержания меди в шлаке миксеров менее 1%. Чтобы убедиться, что капли штейна выделились в штейновый слой, необходимо значительное время отстаивания перед снятием шлака. Потери меди в шлаке можно значительно снизить путем увеличения времени отстаивания. Когда Isasmelt работает с производительностью 170 т/ч, операторы должны всегда задавать время отстаивания не менее 10 минут. При меньшей производительности время отстаивания следует максимизировать.

Теория КИП (ключевых индикаторов производительности) миксеров была применена на предприятии Xstrata Copper Smelter в Австралии. Потери

меди в шлаке миксеров снизились с 3.1% в 2007 до 0.76% в апреле 2009. Средние потери меди в 2009-2010 году составили около 0.9%.

Таким образом, оптимизационные подходы, основанные на методах моделирования, примененные комплексно и интегрированные в схему автоматизации, в состоянии обеспечить рост технико-экономических показателей производства.

Понятие «моделирование» включает в себя построение и/или выбор модели, максимально соответствующей сложному оригиналу, её расчет, а также её исследование с перенесением данных на оригинал.

Использование модели оправдано при сложных исходных объектах, проведении испытаний и/или измерений на которых не представляется возможным ввиду высоких температур, чрезмерно больших размеров, труднодоступности необходимых узлов и т.п. Главным требованием к физической модели является соответствие физической природы процессов, протекающих в ней, таковой в оригинальной системе.

Важным достоинством физической модели является тот факт, что она позволяет ограничиться на начальном этапе малым количеством информации об объекте – основными физическими параметрами и общим пониманием протекающих в моделируемой системе процессов.

Для систем со сложной геометрией создание физических моделей, удовлетворяющих требованиям критериев подобия, является одним из основных методов исследования. В случае с металлургическими процессами можно выделить такие области, как взаимодействие газовых струй с расплавами, процессы перемешивания и отстаивания неоднородных эмульсий, горение газа в пространстве металлургических агрегатов и т.п.

Для установления подобия между двумя движущимися потоками может быть использовано уравнение Навье-Стокса для плоского случая [33] в безразмерном виде. При этом в качестве геометрического масштаба

выбирается характерный размер - диаметр фурмы либо ее длина - а в качестве масштабов для скоростей, давлений, плотностей, температур и т.п. - их характерные значения (средние по объемным расходам, массовым расходам и др.). Начальные и граничные условия при этом не рассматриваются, так как, в отличие от усредненных, не дают критериев, представляя произвольно выбираемые масштабы.

При соблюдении этих условий мы получаем систему, характеризующую два подобных потока, то есть определяемых одинаковыми уравнениями и одинаковыми граничными и начальными условиями, представленными в безразмерном виде. Для них будут одинаковы безразмерные комплексы величин, каждый из которых имеет собственное название:

$$\frac{l}{wt} = Sh \text{ (число Струхали)}$$

$$\frac{w^2}{gl} = Fr \text{ (число Фруда)}$$

$$\frac{p}{\rho w^2} = Eu \text{ (число Эйлера)}$$

$$\frac{wl}{v} = Re \text{ (число Рейнольдса)}$$

Равенство чисел между образцом и моделью обозначается словом *idem*, к примеру $Re = idem$.

Физический смысл чисел подобия можно легко установить из рассмотрения физического содержания каждого слагаемого уравнения движения. Из этого анализа следует, что число Рейнольдса выражает отношение сил инерции к силам вязкости. Число Фруда выражает отношение сил инерции к силам тяжести или гравитационным силам. Число Эйлера характеризует отношение нормальных сил давления к силам инерции, а число Струхали есть отношение локальной составляющей сил инерции к конвективной составляющей тех же сил, доля молекулярного переноса по сравнению с конвективным.

Если бы не было уравнений движения, то указанные числа подобия так же, как и числа подобия любых физических явлений, можно получить, пользуясь теорией размерности.

Размерность данной физической величины определяется соотношением между ней и теми физическими величинами, которые приняты за основные. В каждой системе единиц имеются свои основные единицы.

Размерность остальных физических величин, так называемых производных единиц, принимается на основании физических законов, устанавливающих связь между ними. Эта связь может быть представлена в виде формулы, называемой формулой размерности. Теория размерностей основана на двух положениях:

1) отношение двух численных значений какой-нибудь производной величины не зависит от выбора масштабов для основных единиц измерения. Например, отношение двух площадей не зависит от того, в каких единицах будут измеряться площади;

2) всякое физическое соотношение между размерными величинами можно сформулировать как соотношение между безразмерными величинами. Это положение в теории размерности называют π -теоремой.

Вследствие турбулентности свободная струя частично смешивается с окружающей ее неподвижной средой и увлекает прилегающие слои ее за собой. Поэтому расход через поперечное сечение струи по мере удаления от источника возрастает. Так как во всей области затопленной струи давление всюду практически одинаково, то количество движения по длине свободной струи остается постоянной величиной. Схема движения в затопленной струе приведена на рисунке 1.4.3.

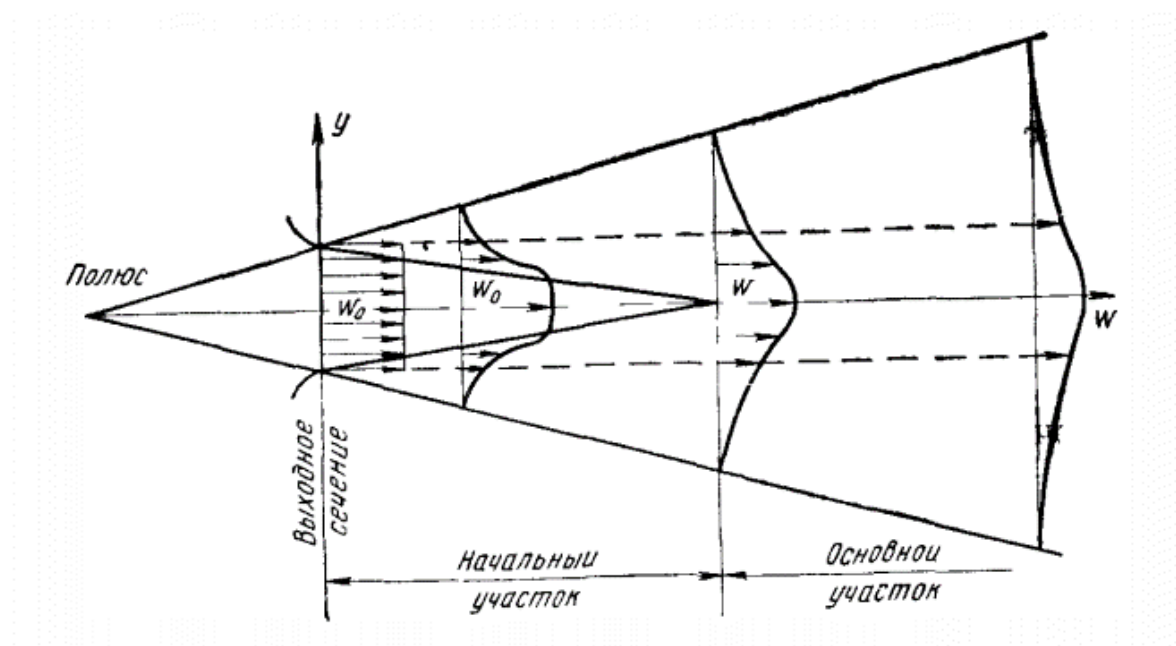


Рисунок 1.4.3 – Схема жидкости в затопленной струе

При продувке расплава в печи типа TSL мы имеем дело с затопленной струей, особенностью которой является тангенциальный ввод дутья за счет имеющихся в конструкции фурмы завихрителей. Их задачей является увеличение горизонтального размера факела [34].

Ранние исследования гидрогазодинамики процесса плавки в печи с погружной фурмой, проводившиеся специалистами университета Мельбурна [35], были направлены на изучение влияния геометрических параметров завихрителей на процесс перемешивания расплава. Авторы использовали модельную систему с раствором глицерина в качестве жидкости и подачей сжатого воздуха. Расчеты выполнялись на основе фотосъемки с последующим ручным созданием полей векторов скорости.

Исследователи из группы профессора Игучи [36-40] рассматривали образование пузырьков и их поведение в ходе перемешивания ванны. Они установили, что пузырьки вращаются вокруг оси фурмы в направлении, противоположном направленности завихрителей внутри фурмы.

Результаты показали, что влияние на характер перемешивания и степень вовлечения расплава оказывает высота расположения завихрителей в фурме, в

то время как угол закручивания не оказывает заметного влияния на ход процесса.

Численные методы моделирования подразумевают использование компьютерных программ и математических подходов для имитации процесса и визуализации результатов.

Условно можно выделить несколько возможных подходов к моделированию плавки в печи с погружной фурмой численными методами:

- Составление материального баланса процесса. Необходимо в качестве основы для всех последующих этапов компьютерного моделирования. Может быть выполнено при помощи программного пакета Microsoft Excel;
- Моделирование физико-химической стороны процесса (изучение возможности протекания реакций, тепловых эффектов, величин энергии активации). Для этих задач можно использовать приложение HSC Chemistry, разработанное компанией Outokumpu. Модули, входящие в состав данного приложения, позволяют рассчитывать тепловые эффекты реакций и потери тепла через слои футеровки агрегата с использованием данных о соединениях и материалах из встроенной базы данных пакета;
- Моделирование гидродинамических параметров процесса. Позволяет оценить движение потоков дутья и/или расплава внутри агрегата, основываясь на их физических свойствах. Данные методы не учитывают химического взаимодействия внутри агрегата. Примером ПО для проведения данного вида моделирования являются пакеты ANSYS FLUENT и openFOAM. Известны примеры [41, 42] применения гидродинамических моделей для оптимизации дутьевых режимов реальных агрегатов, а так же для анализа и экстраполяции данных, полученных в результате лабораторных испытаний [43].

1.5 Выводы по главе и постановка задач исследования

1. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что известные работы в основном содержат сведения о влиянии химического состава шлаков на процессы плавления, перемешивания и отстаивания. При этом существенно повысить эффективность разделения фаз за счет изменения состава флюсов и, как следствие, получаемого шлака в настоящее время не представляется возможным. Отмечено положительное влияние оптимизации физических параметров плавильного агрегата (высоты слоя расплава, степени заглубления фурмы) на технико-экономические показатели плавки.

2. Не содержится сведений о влиянии гидродинамики барботируемой ванны в плавильной печи на полноту разделения фаз в отстойнике и технологические процессы рассматриваются отдельно для каждого агрегата, а не во взаимосвязи работы общей системы аппаратов «печь-отстойник».

3. Малоизученной остается также стадия отстаивания расплава, не смотря на наличие мирового опыта использования соответствующих агрегатов - печей-миксеров и печей с электрическим обогревом. В основном улучшение параметров разделения достигается за счет увеличения температуры шлакового слоя путем его подогрева с помощью погружных электродов и длиннофакельных горелок, либо за счет улучшения синхронности работы плавильной печи и печи-отстойника (время съема шлака, слива штейна и выпуска расплава).

Таким образом, основными задачами настоящего исследования являются:

1. Создание материального и теплового баланса процесса для использования в качестве исходных данных для последующего моделирования;
2. Создание модельного комплекса для изучения процессов перемешивания расплава и отстаивания и установления принципиальных взаимосвязей между ними;

3. Разработка математической модели диффузионной кинетики окисления сульфида железа с учетом гидродинамической обстановки в объеме расплава и создание общей технологической модели плавки в печи «Аусмелт»;
4. Выявление лимитирующей стадии процесса окисления основных компонентов сульфидного сырья кислородом дутья в условиях переменных значений динамического критерия Архимеда;
5. Формулировка рекомендаций по возможным путям увеличения производительности и совершенствования процесса оттаивания.

2 Физико-химические свойства и параметры процесса

Для выбора начальных условий моделирования были собраны данные по работе предприятий ЗАО “Карабашмедь” (Россия, г. Карабаш), Tongling Jinchang (г. Тонлинг, провинция Анхуй, Китай) и Mount Isa (Австралия).

Исходные данные включали в себя:

- Состав концентратов, шлаков и штейнов;
- Используемые дутьевые режимы;
- Геометрические параметры применяемых агрегатов.

2.1 Термодинамика и кинетика физико-химических процессов

В работе выполнен термодинамический анализ возможных химических реакций между компонентами шихты, протекающих в плавильной печи TSL, электрообогреваемом отстойнике и печи-миксере. Расчеты осуществляли с использованием пакета прикладных программ HSC 4.0. Полученные величины изменения свободной энергии Гиббса (ΔG^0_T), константы равновесия реакций (K) представлены в таблицах 2.1.1 и 2.1.2.

Таблица 2.1.1 – Основные реакции и их свойства в плавильном агрегате TSL при температуре 1300°C (реакции были выбраны в соответствие с литературными данными [21, 22, 44, 45, 46])

№ р-ции	Реакция	ΔG , кДж/моль	lgK
2.1.1	$2\text{FeS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO} + 2\text{SO}_2$	-684.4	22.7
2.1.2	$3\text{FeS} + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2$	-1163.7	38.6
2.1.3	$4\text{FeO} + 1/2\text{S}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{Fe}_3\text{O}_4$	-79.633	2.644
2.1.4	$4\text{CuFeS}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{FeS} + \text{S}_2$	-9.921	0.329
2.1.5	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2\text{S}_2 \rightarrow 6\text{FeO} + \text{SO}_2$	22.192	-0.737

Продолжение таблицы 2.1.1

2.1.6	$2\text{Cu}_2\text{O} + 3/2\text{S}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_2$	-312.604	10.38
2.1.7	$2\text{ZnO} + 3/2\text{S}_2 \rightarrow 2\text{ZnS} + \text{SO}_2$	-97.525	3.238
2.1.8	$2\text{FeS} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{SiO}_2 \rightarrow 5\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SO}_2$	5.0	-0.16
2.1.9	$6\text{FeO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	-269.757	8.958
2.1.10	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-798.976	26.531
2.1.11	$2\text{FeS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeO} + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{S}_2$	116.613	-3.872
2.1.12	$2\text{Cu}_2\text{S} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CuO} + \text{CO} + 3\text{H}_2 + \text{S}_2$	721.284	-23.951
2.1.13	$2\text{ZnS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{ZnO} + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{S}_2$	156.697	-5.203
2.1.14	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow 6\text{FeO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-36.980	1.228

Таблица 2.1.2 – Основные реакции и их свойства в агрегате-отстойнике при температуре 1200°C (в соответствии с литературными данными [22])

№ р-ции	Реакция	ΔG , кДж/моль	lgK
2.1.15	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-799.418	28.348
2.1.16	$2\text{FeS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{FeO} + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{S}_2$	124.842	-4.427
2.1.17	$2\text{Cu}_2\text{S} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 4\text{CuO} + \text{CO} + 3\text{H}_2 + \text{S}_2$	727.413	-25.795
2.1.18	$2\text{ZnS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{ZnO} + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{S}_2$	169.740	-6.019
2.1.19	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow 6\text{FeO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-30.808	1.092

Основными химическими реакциями, определяющими окисление сульфида железа в расплаве с одновременным шлакообразованием, являются реакции 2.1.1, 2.1.2, 2.18, 2.1.11.

Сульфиды флотационных концентратов преимущественно представлены пиритом и халькопиритом. Попадая в барботируемую шлако–штейновую эмульсию, высшие сульфиды нагреваются и диссоциируют в расплаве по реакции 2.1.4.

Образующаяся при диссоциации сера прежде всего сульфидирует оксиды железа и цветных металлов шлака по реакциям 2.1.5-2.1.7

Низшие сульфиды шихты и сульфиды, образующиеся в результате реакций, формируют первичный штейн. Получающийся в результате окисления сульфида железа фаялит ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) составляет основу шлака. Кроме того, при взаимодействии оксида железа FeO с кислородом дутья происходит образование магнетита по реакции 2.1.9

При недостаточном количестве сульфидов в шихте поддержание теплового баланса плавки становится возможным в результате подачи на плавку природного газа с выделением тепла по реакции 2.1.10

При подаче топлива в технологических газах появляется оксид углерода, диоксид углерода. Поэтому возможно окисление сульфидов диоксидом углерода и парами воды по реакциям 2.1.11-2.1.13 (для плавильного агрегата) и 2.1.16-2.1.18 для агрегата разделения.

Подфурменную зону расплава представляет сформированный шлак, пронизываемый каплями штейна, оседающими в донную штейновую часть ванны расплава. Основной реакцией, протекающей в подфурменной зоне, является эндотермическое восстановление магнетита шлакового расплава сульфидом железа (2.1.8).

По аналогичной реакции восстанавливается магнетит конвертерного шлака в случае его внутриванного обеднения. Высокая температура расплава и непрерывная промывка шлака штейном, имеющим большую суммарную поверхность, благоприятствует протеканию этой реакции. При этом нижние слои шлака имеют ограниченный контакт с кислородсодержащим дутьем и

образования свежих порций магнетита не происходит. Уменьшение концентрации магнетита в отвальном шлаке приводит к уменьшению потерь меди со шлаком и к увеличению извлечения меди в штейн.

Кинетические закономерности процесса окисления сульфидов кислородом высших оксидов железа приобретает особое значение в автогенных барботажных технологиях в связи с решением проблемы снижения потерь меди со шлаками медеплавильного производства.

При этом продолжительность контакта элементов расплава с окислительной газовой фазой представляет столь малую величину, что стационарное распределение концентраций во взаимодействующих фазах не успевает установиться. В этом случае массопередача кислорода описывается уравнением нестационарной диффузии:

$$D_{[O]} = \frac{\partial^2 [O]_j}{\partial x^2} = \frac{\partial [O]_j}{\partial \tau} + R_0(x, \tau), \quad (2.1.20)$$

, где $D_{[O]}$ - коэффициент молекулярной диффузии кислорода; $[O]_j$ - текущая концентрация кислорода в расплаве; $R_0(x, t)$ - скорость расходования кислорода по реакции окисления серы и железа в единице объема расплава в момент времени t на расстоянии x от поверхности.

Уравнение потока в расплаве кислорода, расходуемого на окисление серы и железа, содержит множитель E_i , учитывающий фактор ускорения массоотдачи кислорода в жидкой фазе за счет протекания там химической реакции:

$$J = C_O^s \sqrt{\frac{D_{[O]_j}}{\pi \cdot \tau \cdot E_i}}. \quad (2.1.21)$$

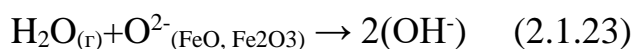
Коэффициент E_i , показывающий во сколько раз в результате реакции кислорода с окисляемой примесью (серой, железом и пр.) в расплаве

увеличивается количество абсорбированного кислорода по сравнению с его поглощением в отсутствие этой реакции, может быть определен по формуле:

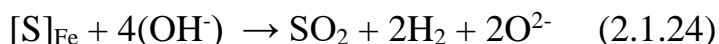
$$E_i = \frac{D_{[O]}}{D_{[S], [Fe]}} + \frac{[S], [Fe]}{z[O]} \sqrt{\frac{D_{[S], [Fe]}}{D_{[O]}}} \quad (2.1.22)$$

где z - стехиометрический коэффициент реакции окисления примесей; $D_{[S], [Fe]}$ - коэффициенты диффузии.

При анализе взаимодействий газообразных окислителей с сульфидно-оксидными системами необходимо учитывать их растворимость в этих системах, от которой зависит полнота процесса десульфуризации в объеме расплавов. Это положение следует учитывать при анализе кинетики окисления сульфидов парами воды (одним из продуктов сгорания природного газа). Согласно данным [47, 48] высокая растворимость $H_2O_{(r)}$ в оксидах железа объясняется образованием агрегатов гидроксила OH по схеме



который эффективно абсорбируется и участвует в объеме расплава в реакциях окисления серы:



поэтому следует ожидать в агрегатах TSL более эффективного участия продуктов полного сгорания природного газа в процессах десульфуризации расплава при вводе топлива в фурму [49].

2.2 Материальный и тепловой балансы процесса

Материальный баланс рассчитывался при помощи специально созданной модели по основным реакциям, перечисленным ранее. Объем флюсов определялся исходя из целевого содержания SiO_2 в шлаке 35%.

Основные реакции, учтенные при составлении материального баланса, приведены в разделе 2.1 диссертации.

Состав исходных материалов и продуктов плавки представлены в таблицах 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3. Результаты расчета теплового баланса представлены в таблице 2.2.4.

Таблица 2.2.1–Состав исходной шихты

№ п/п	Наименование материала	Кол-во, тонн в час (влажный вес)	Кол-во, тонн в час (сухого вес)	Содержание, %									Влажн. %
				Cu	Pb	Zn	Fe	O ₂	S	SiO ₂	CaO	Прочие	
1	Концентрат 1	12.09	10.88	17.60	0.06	1.60	35.00		40.10	2.20	0.60	2.84	10.00
3	Концентрат 2	62.69	57.05	17.20	0.03	0.10	24.40		26.50	17.00	1.80	12.97	9.00
4	Концентрат 3	28.49	25.64	19.80	0.04	1.72	32.20		37.00	4.50	0.70	4.04	10.00
5	Концентрат 4	3.80	3.27	10.20	1.07	8.67	29.50		40.70	3.60	0.90	5.36	14.00
6	Концентрат оборотный	9.23	8.77	20.00			32.00		12.50	13.50	0.50	21.50	5.00
7	Известняк и гипсовый кек	1.30	1.17			0	0.42	0.60	0		53.76	45.22	10.00
8	Кварцевый флюс	10.00	9.08				2.00	0.57		94.00	0.50	2.93	9.17
	Шихта	127.60	115.86	16.31	0.06	0.82	25.84	0.05	27.10	18.07	1.74	10.01	9.18

Таблица 2.2.2–Состав продуктов (после отстаивания)

№ п/п	Продукт	Кол- во, т	Содержание, %								
			Cu	Pb	Zn	Fe	O ₂	S	SiO ₂	CaO	Прочие
1	Штейн	35,48	47,72	0,54	1,99	21,00	0,00	21,50	1,50	0,30	5,45
2	Шлак	65,36	3,00		0,38	34,41	9,83	2,00	31,21	2,93	16,24
3	Газы	44,92	0,00			0,00	50,00	50,00	0,00	0,00	0,00
4	Пыль	0,98	10,00					13,50	54,56	4,03	17,91
	<i>Всего, т</i>	145,76	16,31	0,06	0,82	25.84	28,88	27,1	18,07	2,06	11,74

Таблица 2.2.3 – Состав газов

№ п/п	Тип газов	Кол-во, 10 ³ м ³	Состав, % объемных				
			SO ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O	CO ₂
1	Сухие газы	36,11	43,54	5,25	45,93	3,06	2,23
2	Влажные газы	50,63	31,05	3,75	32,76	30,85	1,59
3	КВС на технологию	37,93		56,00	43,48		
4	КВС на сжигание топлива	1,20		92,00	7,91		
5	Всего КВС	39,13		57,10	42,39		

Таблица 2.2.4 – Тепловой баланс процесса

№ п/п	Приход	Мкал	%	Расход	Мкал	%
1	Тепло шихты	196	0.25	Тепло штейна медного	8873	11.20
2	Тепло дутья	243	0.31	Тепло шлака отв.	24430	30.83
4	Тепло влаги шихты	117	0.15	Тепло на удаление влаги из шихты	14680	18.53
5	Тепло от сгорания топлива	5175	6.53	Тепло, уносимое газами	20571	25.96
6	Экзотермический эффект	73508	92.77	Потери тепла в окружающую среду	10450	13.19
7		0	0.00	Избыток тепла	235	0.296182
	ВСЕГО:	79238	100.00	ВСЕГО:	79238	100.00

Основное назначение материального баланса – формирование исходных данных об объемах и соотношениях шлака и штейна для дальнейшего физического моделирования

3 Исследование процессов перемешивания и отстаивания методом холодного моделирования

Основными задачами, поставленными в данной части работы, являются:

1. Нахождение основных геометрических и дутьевых параметров агрегата с погружной фурмой, влияющих на процессы перемешивания расплава дутьем и последующего отстаивания;
2. Определение оптимальных параметров для повышения производительности при сохранении приемлемого времени разделения получаемой шлако-штейновой массы;
3. Поиск возможных путей повышения скорости отстаивания расплава, содержащего мелкодисперсные взвешенные частицы (капли).

Для решения поставленных задач применяли методы математического моделирования, а так же проводили эксперименты на лабораторных печах с силитовыми нагревателями.

Результаты холодного моделирования подвергались математической и компьютерной обработке при помощи пакетов прикладных программ MS Excel, STATSOFT Statistica, ImageJ и openFOAM.

3.1 Холодное моделирование плавильного агрегата

3.1.1 Выбор критериев моделирования

Целью предварительного этапа исследований являлось изучение принципиальной возможности применения методологии холодного моделирования для оценки влияния интенсивности перемешивания двух фаз в плавильной печи и скорости (полноты) последующего отстаивания фаз во внешнем агрегате общей системы "печь TSL-отстойник" на общую производительность работы комплекса.

Выбор геометрического масштаба моделирования принят 1:50 по отношению к размерам образца, как наиболее просто реализуемого в технике эксперимента. Также были созданы модели в масштабах 1:20 и 1:10 - для

проведения укрупненных опытов с большим объемом модельных жидкостей и для проведения укрупненной съемки отдельных зон агрегата.

В качестве модельных жидкостей для предварительных опытов избраны техническое масло и соленая вода. При выборе жидкостей основным критерием было соответствие отношения плотностей между модельными жидкостями и в реальной системе, т.е.

$$(\rho_{\text{шл}}/\rho_{\text{шт}})\text{-idem} \quad (3.1.1),$$

где: $\rho_{\text{шл}}$, $\rho_{\text{шт}}$ - соответственно плотность шлака и штейна, кг/м³.

Для соблюдения данного соотношения в воде растворяли соль NaCl до предела растворимости, получая в результате раствор плотностью 1197 кг/м³.

Известно применение в качестве модельной жидкости шлака водных растворов глицерина, но в этом случае условие 3.1.1 не выполняется [].

Вода использовалась в качестве модельного штейна, а техническое масло (плотность 770 кг/м³), что удовлетворяет требованию формулы (3.1.1).

Параметры дутьевого режима подбирали, основываясь на расчете критериев подобия: критерия Рейнольдса и Архимеда. Расчет выполнялся с учетом данных о работе реального агрегата типа TSL на ЗАО “Карабашмедь”, включавших такие параметры, как расход дутья, давление на входе в фурму, состав шлака и штейна (и соответствующие составу физические параметры). Использовалась следующая формула для определения критерия Архимеда, где диаметр фурмы выступал в роли линейного размера:

$$Ar = (w^2 \cdot \rho_{\text{г}}) / (d \cdot g \cdot \rho_{\text{ж}}) \quad (3.1.2),$$

где w – скорость газового потока, $\rho_{\text{г}}$ – плотность газа, d – диаметр фурмы, g – ускорение свободного падения, $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкой фазы.

Был рассчитан критерий Рейнольдса по формуле

$$Re = \frac{v \cdot D \cdot \rho}{\mu} \quad (3.1.3),$$

где v – скорость потока, D – диаметр фурмы, ρ – плотность воздуха, μ – вязкость среды

Диаметр фурмы составлял 0.005 м, кинематическая вязкость среды была равна $1.34 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

Таблица 3.1.1 – Результаты расчетов критерия Рейнольдса

Расход воздуха, $\text{м}^3/\text{с}$	скорость потока, $\text{м}/\text{с}$	Плотность воздуха $\text{кг}/\text{м}^3$	Re
0.0010	52.9	1.22	17605.11
0.0014	73.9	1.24	24684.49
0.0018	94.2	1.26	32372.03
0.0023	115.2	1.29	40508.78
0.0027	135.5	1.34	49343.07
0.0031	155.7	1.39	59085.66
0.0034	174.1	1.48	70042.8
0.0038	192.5	1.57	82328.28
0.0042	211.6	1.68	96874.19
0.0045	230.7	1.85	116228.6

Полученные значения использовались для сопоставления с данными из практики реального агрегата с погружной фурмой, чтобы убедиться в корректности выбранных режимов и условий моделирования. Допускали отклонение критерия Рейнольдса в пределах 15% при полном совпадении критерия Архимеда. Сопоставление показало, что диапазон от $0.0018 \text{ м}^3/\text{с}$ до $0.0027 \text{ м}^3/\text{с}$ на модельной установке соответствует встречающимся на практике режимам работы агрегатов с погружными фурмами, более высокие

и низкие скорости же исследовались только в лабораторных условиях [52, 14, 35].

Принимали следующие условия адекватности модельных экспериментов реальному агрегату:

Ar - idem

Re – idem с отклонением до 15% при Ar = idem

3.1.2 Лабораторная техника холодного моделирования

Установки были выполнены из плексигласа, пластика и дерева, с гибкими шлангами для подачи дутья. Выбор материалов объясняется доступностью и легкостью обработки. Плексиглас обеспечивает необходимую степень прозрачности, при этом внося меньшие искажения при съемке в сравнении со стеклом и обладает достаточной прочностью в сочетании с легкостью изгибания для придания необходимой цилиндрической формы.

Преимуществом избранного подхода к созданию данной модели является возможность изменения геометрических параметров различных элементов без необходимости полного её демонтажа - фурма может быть удлинена либо укорочена за счет использования штатных соединений пластиковых труб, завихритель представляет из себя металлическую спираль, закрепленную на внешней поверхности внутренней трубы фурмы.

Общий вид модели и принципиальная схема установки представлены на рисунках 3.1.1 и 3.1.2.



Рисунок 3.1.1 – Общий вид модели в масштабе 1:20

Для улучшения качества получаемых изображений применялась дополнительная равномерная подсветка модельной установки встроенными в стенд галогеновыми лампами.

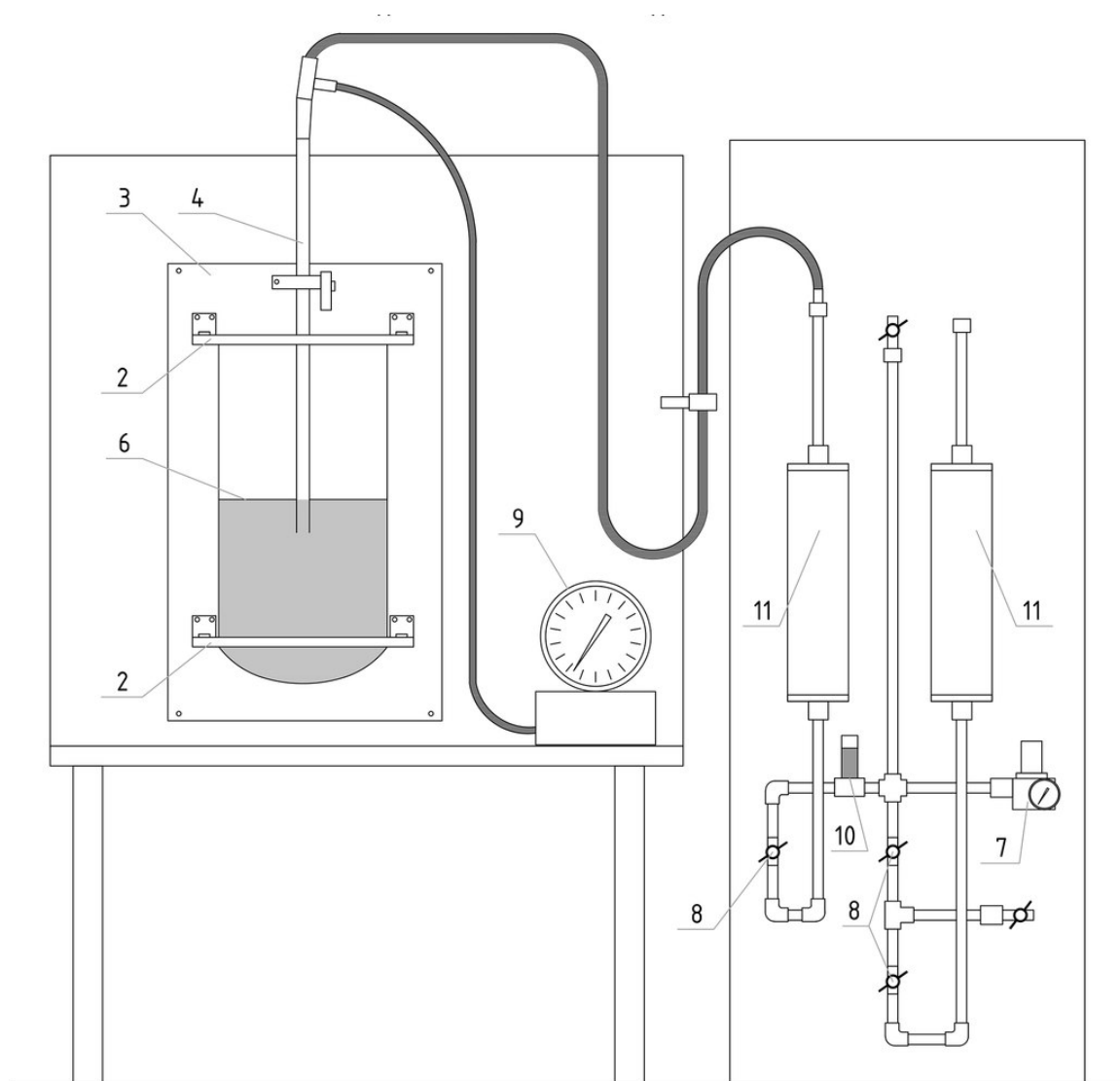


Рисунок 3.1.2 – Принципиальная схема модели в масштабе 1:20:

1 - колба, 2 - бандаж, 3 - подвижная основа, 4 - фурма, 5 - ролики, 6 - модельная жидкость, 7 - редуктор, 8 - кран, 9 - манометр, 10 - аварийный клапан, 11 – ротаметр.

Два градуированных ротаметра использовались для фиксации объема дутья, проходящего через внешнюю и внутреннюю части фурмы. Система редукторов обеспечивала возможность дополнительного регулирования интенсивности продувки. Давление на входе в фурму фиксировалось при помощи аналогового манометра, подключенного через гибкий шланг в тройник у входа в фурму.

В качестве источника дутья выбран компрессор производительностью до 300 л/мин с возможностью регулировки объема дутья, согласно поставленной задаче моделирования.

3.1.3 Полученные результаты

Эксперименты по холодному моделированию фиксировали при помощи видеосъемки с частотой 60 и 100 к/с и фотосъемки частотой 10 к/с на цифровые камеры SONY NEX-5 и SONY CYBERSHOT RX100. Фотографии снимали без сжатия для сохранения исходного качества (RAW) и обрабатывали при помощи специализированного программного обеспечения.

Каждый опыт в серии фиксировался трижды: три серии по 10 кадров в случае с фотографической фиксацией либо три отрезка видео по 60 секунд в случае с видеофиксацией. Разрешение фотографий составляло 4592x3056 точек. Видеозапись велась с разрешением 1920x1080 точек.

Серии снимков при различной интенсивности продувки на модели в масштабе 1:25 (Рисунки 3.1.3 – 3.1.8):

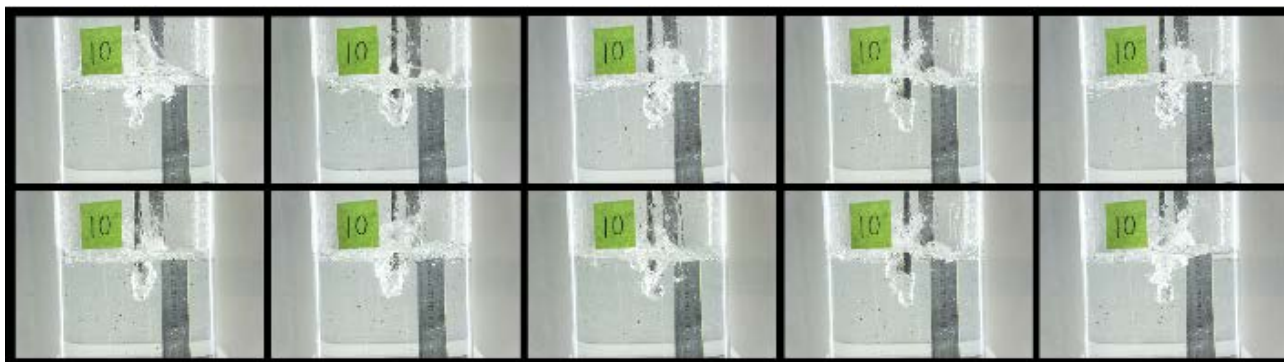


Рисунок 3.1.3 – Серия из 10 снимков, сделанных при расходе воздуха 2.31 м³/ч с заглублением фурмы 12 мм.

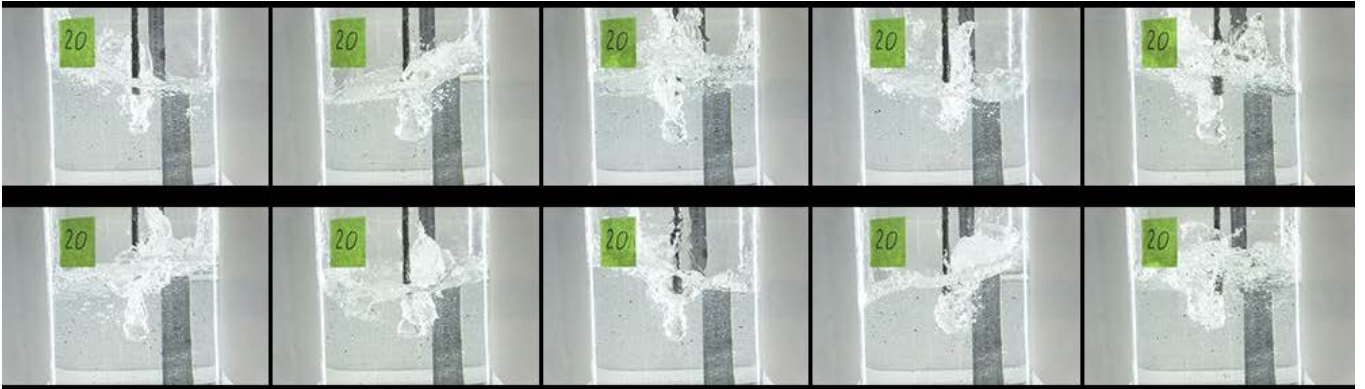


Рисунок 3.1.4 – Серия из 10 снимков, сделанных при расходе воздуха $3.74 \text{ м}^3/\text{ч}$ с заглублением 12 мм.

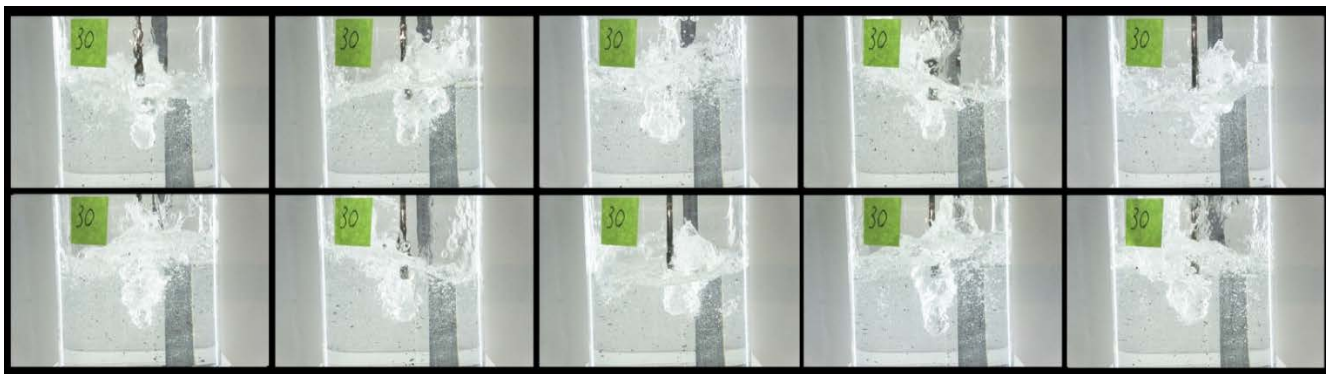


Рисунок 3.1.5 – Серия из 10 снимков, сделанных при расходе воздуха $5.17 \text{ м}^3/\text{ч}$ с заглублением 12 мм.

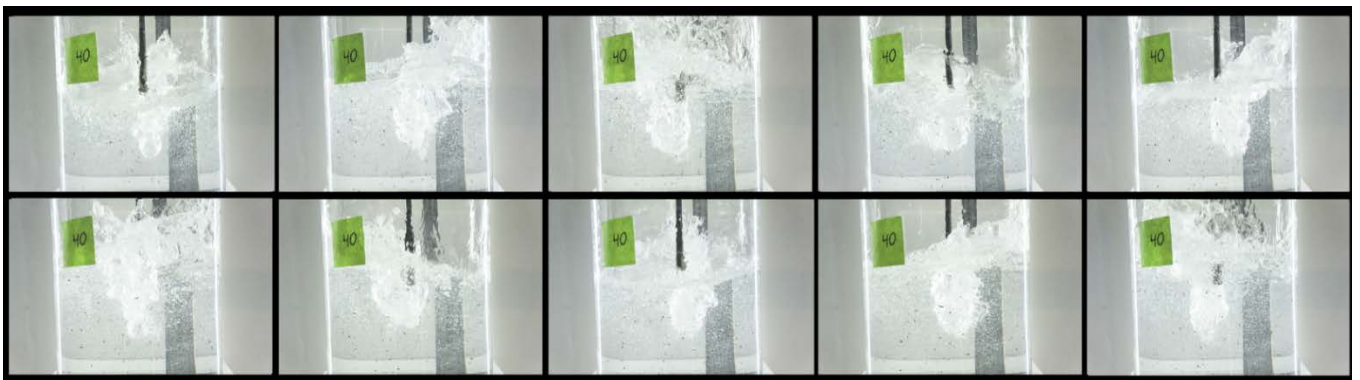


Рисунок 3.1.6 – Серия из 10 снимков, сделанных при расходе воздуха $6.65 \text{ м}^3/\text{ч}$ с заглублением 12 мм.

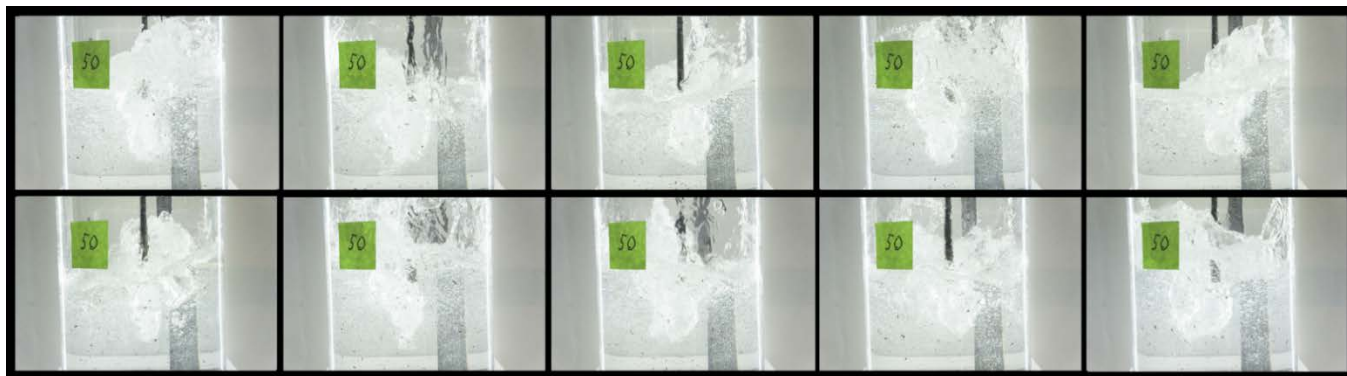


Рисунок 3.1.7 – Серия из 10 снимков, сделанных при расходе воздуха $8.14 \text{ м}^3/\text{ч}$ с заглублением 12 мм.

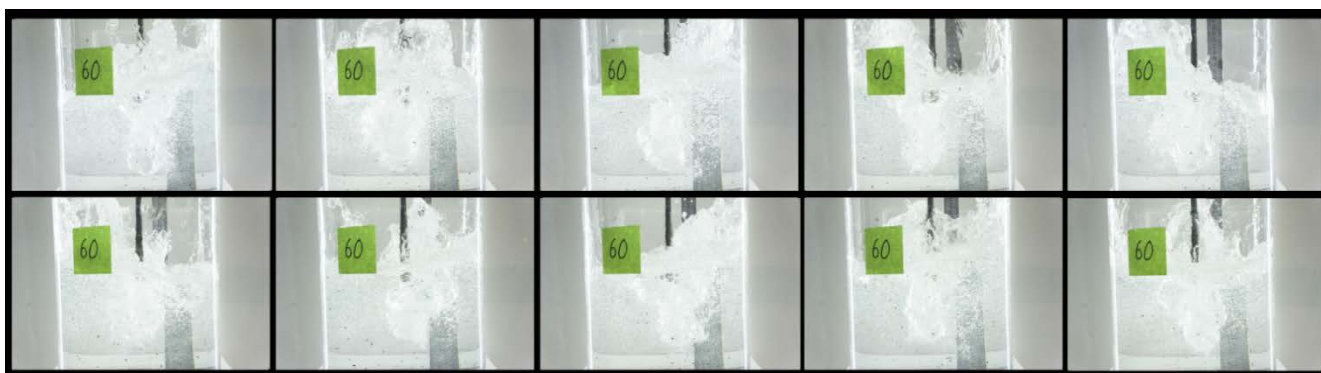


Рисунок 3.1.8 – Серия из 10 снимков, сделанных при расходе воздуха $9.57 \text{ м}^3/\text{ч}$ с заглублением 12 мм.

Изучение полученных фотографий показало, что при продувке через фурму с завихрителем формируется стабильная фигура вращения при интенсивностях до $8.14 \text{ м}^3/\text{ч}$. При дальнейшем увеличении объема дутья наблюдается резкое повышение брызгообразования.

3.2. Разработка математической модели окислительного процесса

3.2.1. Исследование аэрогидродинамических особенностей внедрения струи в жидкость методом холодного моделирования

При вдувании газа в расплав в его объеме образуется локальная реакционная зона (РЗ) с характерным распределением температур, скоростей и концентраций. На межфазной поверхности РЗ развиваются процессы окисления сульфидов расплава, прежде всего FeS и образующиеся оксиды железа диффузионно-конвективными потоками распределяются в

дальнейшем по всему объему ванны. Поэтому одним из важных параметров РЗ с точки зрения интенсивности тепло-массообменных процессов является ее геометрическая форма, размеры и скорость циркуляции расплава вблизи поверхности контакта фаз.

Движение газов в жидкости большинство исследователей рассматривают как самостоятельный процесс [34, 53, 54], не связанный с тепловыми и физико-химическими явлениями в связи со сложностью его изучения. В этом случае наиболее эффективным методом является холодное моделирование, которое позволяет получить информацию о движении расплава, геометрии РЗ и может являться основой для разработки комплексной модели окислительного процесса. Описание модельного лабораторного комплекса и методология холодных экспериментов были даны ранее.

Серии снимков, представленные в разделе 3.1.1, обрабатывались в графическом редакторе с наложением кадров друг на друга и последующим наложением координатной сетки. Использовались снимки, сделанные с заглублением фурмы, соответствующим таковому у реального плавильного агрегата.

Геометрическая форма затопленной струи, и ее размеры представлены на рисунке 3.2.1

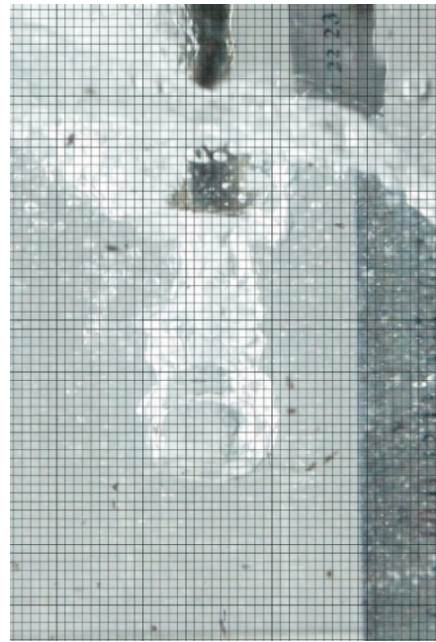
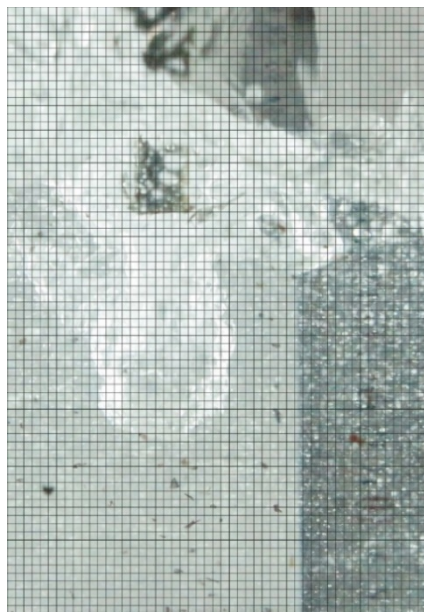
*a**б**с**д*

Рисунок 3.2.1 – Геометрическая форма и размеры затопленной струи при критериях Архимеда: 10.0 (*a*); 26.3 (*б*); 50.2 (*с*); 94.0 (*д*)

В дальнейшем данные рисунка 3.2.1. использовали для построения условных контуров струи, представляя ее форму как элементы цилиндра и поверхностей вращения симметричных кривых относительно вертикальных осей. На рисунках 3.2.2, *a-e* показана конфигурация реакционной зоны,

внешняя поверхность которой складывается из поверхности вращения кривой ab относительно оси Y и усеченного цилиндра, обозначаемого траекторией $cdeb$, для удобства количественной интерпретации дополнительно помещена координатная сетка. При расчете размеров РЗ на модели учитывали коэффициент оптического увеличения.

Для выявления стабильно существующих форм факела дутья использовалось взаимное наложение 10 кадров серии с обработкой их через пакет ImageJ.

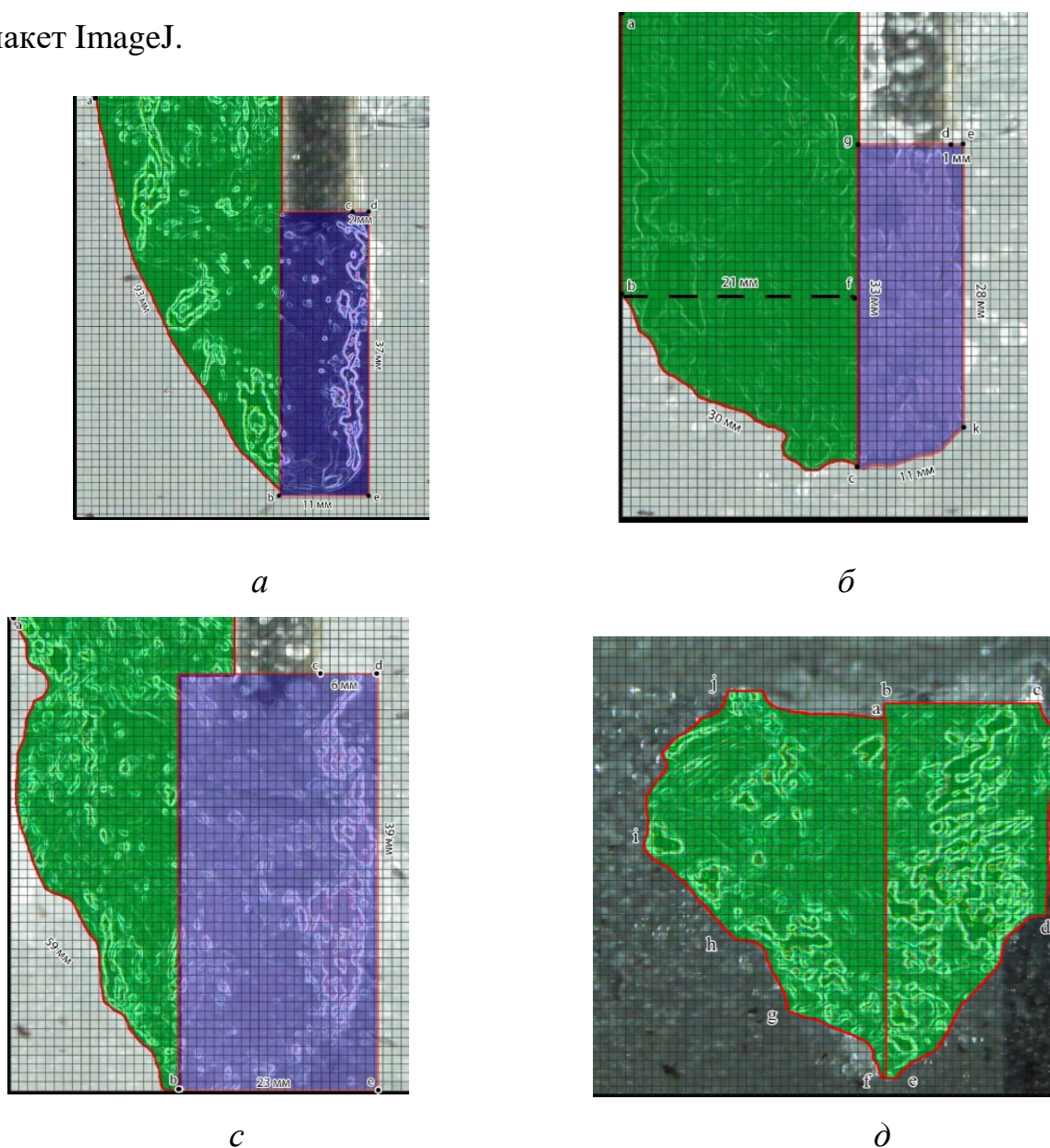


Рисунок 3.2.2 – Схемы реакционных зон к расчету контактной поверхности в зависимости от критерия Архимеда: $Ar=10,0$ (a); $Ar=26,3$ (б); $Ar=50,2$ (c); $Ar=94,0$ (д).

Поверхность участков, полученных вращением кривых ab (рисунок 3.2.2 a); bc и ck (рисунок 3.2.2 $б$); ab (рисунок 3.2.2 $с$); ai , ib , bk (рисунок 3.2.2. $д$) относительно оси Y рассматривали как поверхность тел вращения, боковую площадь которых определяли по уравнению

$$S_1 = 2\pi \int_m^n f(Y) \cdot \sqrt{1 + [f'(Y)]^2} dY, \quad (3.1)$$

где: $f(Y)$ —функция кривых вращения, имеющая соответственно обозначениям и координатам, принятыми на рисунок 3.2.2 ($a-d$), вид

<i>Наименование рисунка</i>	<i>Уравнение кривой</i>	
Рисунок 3.2.2 a	$f_{ab}(Y) = -0.0008Y^2 + 0.9Y + 6.25$	(3.2)
Рисунок 3.2.2 $б$	$f_{bc}(Y) = 0.029Y^2 + 0.12Y - 0.5$	(3.3)
	$f_{ck}(Y) = 0.017Y^2 - 0.65Y + 4.93$	(3.4)
Рисунок 3.2.2 $с$	$f_{ab}(Y) = -0.0077Y^2 + 0.68Y + 0.68$	(3.5)
Рисунок 3.2.2 $д$	$f_{aib}(Y) = -0.118Y^2 + 0.96Y - 0.29$	(3.6)
	$f_{ck}(Y) = -0.0186Y^2 - 0.52Y + 1.56$	(3.7)

m и n – пределы интегрирования, численно равные координатам точек a , b , c , k (рисунок 3.2.2 $a-d$).

Реакционную поверхность различных участков цилиндрической части воронки S_2 рассчитывали по общеизвестным из элементарной геометрии соотношениям. Тогда, полная поверхность по результатам холодного моделирования составляет $S = S_1 + S_2$.

Расчет пределов интегрирования и соответственно поверхности S_{1T} осуществляли с учетом теплового расширения реакционной зоны в условиях ведения реального процесса (при 1300 °C), в первом приближении принимая, что она имеет форму конуса. Тогда объем газа, заключенного в этой части струи составляет

$$V_T = V_o T_p / T_o P_r , \quad (3.11)$$

где: V_T – объем газа с учетом его нагрева до температуры расплава T_p , м³; V_o – объем газа на холодной модели, м³; T_o – исходная температура газа, 493 К; P_r – общее давление с учетом избыточного. 1.5 атм. (0,25 МПа). С другой стороны объем половины конуса равен

$$V_{\text{кнс}} = \pi R^2 H / 2 , \quad (3.12)$$

где высота конуса H численно определяет пределы интегрирования по оси Y .

Из условия $V_T = V_{\text{кнс}}$ находим

$$H = 2 V_o T_p / \pi T_o P_r R^2 . \quad (3.13.)$$

Аналогично рассчитываем контактную поверхность цилиндрической части струи $S_{2(T)}$. Полная внешняя поверхность вращения воронки с учетом температурного ее расширения равна

$$S_{T(\text{вращ})} = S_{1(T)} + S_{2(T)} . \quad (3.14)$$

Аналогично рассчитывали поверхность затопленной струи в процессе ее пульсации вдоль оси Y , при этом из полученных данных вычитали площадь основания цилиндра (по оси X), полагая, что данный участок не участвует в процессе массоотдачи, т.к. здесь отсутствует ее обтекание расплавом и происходит «останов» потока. В этом случае поверхность пульсирующей струи составляет

$$S_{T(\text{пульс})} = S_{1(T)} + S_{2(T)} - S_{2(T)\text{осн}} . \quad (3.15)$$

Данные о величинах $S_{T(\text{вращ})}$ и $S_{T(\text{пульс})}$ в зависимости от числа Ar помещены в таблице 3.2.1.

Целью последующего этапа работы являлась разработка математической модели процесса окисления сульфидов в условиях продувки расплава различными газовыми средами переменного состава и определение на ее основе возможных оптимальных режимов дутья. При этом исследовали

макрокинетические закономерности процесса окисления сульфидов во взаимосвязи с результатами холодного моделирования и типичными показателями работы комплекса аппаратов «Аусмелт» ЗАО «Карабашмедь».

В модели приняты следующие допущения:

1. Рассматривается только один цикл, связанный с образованием расплава и физико-химическими процессами, протекающими в нем из отдельной загруженной массы расплава, а при непрерывной ее дальнейшей подаче, предполагается аддитивная совокупность циклов;

2. Физико-химические процессы окисления сульфидов протекают на поверхности контакта фаз «струя-расплав», а роль пузырьков газа, образующихся после распада струи, образования SO_2 заключается в перемешивании жидкой фазы и выравниванию концентрации реагентов в объеме расплава. Таким образом становится возможной оценка минимально возможной интенсивности протекания процесса окисления при заданных дутьевых условиях без учета реакций на поверхности пузырьков газа;

3. Продолжительность существования единичной поверхности контакта, например, близкой к конической части струи с расплавом ($S_{T(вращ)}$), а следовательно и время ее обновления соответствует одному обороту (τ_1) и времени образования нового элемента жидкости (τ_2) площадью $S_{T(пульс)}$ за одну фазу перемещения воронки по вертикали в процессе пульсации (рисунок 3.2.3);

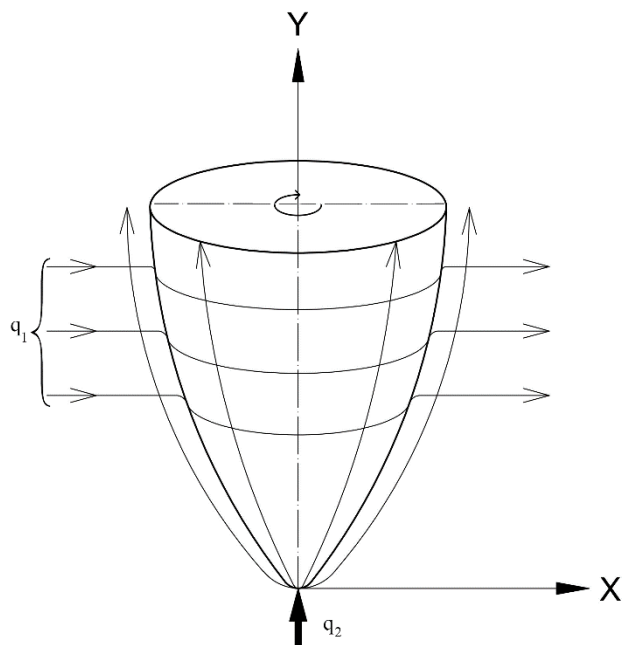


Рисунок 3.2.3 – Линии потоков и система координат для двухмерного течения потоков жидкости при скольжении пленки расплава в поперечном (q_1) и продольном (q_2) сечениях РЗ

4. В любой момент времени на поверхности струи существует слой жидкой пленки шлако-штейнового расплава, с внутренней поверхности которой вязкое течение отсутствует, а с внешней - контактирует со свежими элементами расплава;

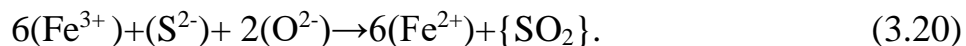
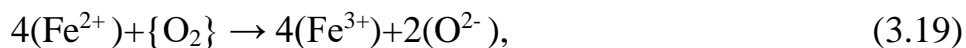
5. Процесс десульфуризации происходит по брутто-реакции:



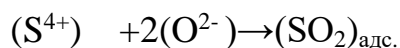
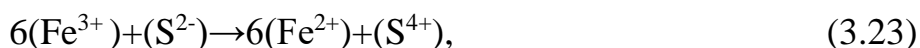
что предполагает также протекание взаимодействий



Причем, окисление сульфидов газообразным кислородом происходит как растворенных, так и взвешенных в шлаке капель. С учетом электрохимической природы расплавов реакции 3.17, 3.18 могут быть схематично записаны следующим образом



В свою очередь механизм электрохимической реакции 3.20. складывается из различных стадий, протекающих с обменом зарядов [55]:



Поэтому в последующем процессы массоотдачи в расплаве рассматривали исходя из диффузии частиц железа в форме Fe^{2+} , Fe^{3+} , серы (S^{2-}) и в газовой фазе молекулярного кислорода $\{\text{O}_2\}$, принимая соответствующие значения коэффициентов диффузии;

6. Скорость массоотдачи отдельных реагентов в расплаве и в газовой фазе описывается законом нестационарной диффузии и в общем случае подчиняется уравнению

$$\frac{dM_{j(p),j(z,\phi)}}{dt} = \sqrt{\frac{D_{j(p),J(z,\phi)}}{\pi\tau}} S \frac{m_{j(p)^v,j(z,\phi)^v}}{V}, \quad (3.24)$$

где $M_{J(p),J(z,\phi)}$ - масса j -ого реагента, диффундирующего из объема расплава или газовой фазы к реакционной поверхности, кг;

$m_{j(p)^v,j(z,\phi)^v}$ - масса реагента в объеме расплава, газовой фазе, кг;

$D_{J(p),J(z,\phi)}$ - коэффициент диффузии реагента, $\text{м}^2/\text{с}$;

S -поверхность контакта, равная $S_{T(\text{вращ})}$, $S_{T(\text{пульс})}$, м^2

τ - время существования поверхности с площадью $S_{T(\text{вращ})}$, $S_{T(\text{пульс})}$, τ_1 и τ_2 , соответственно;

τ – продолжительность, τ_1 и τ_2 с;

V -объем расплава в плавильной печи, м^3 , принимаемый равным объему цилиндра

$$V = \pi R^2 h_p, \quad (3.25)$$

где: R - радиус печи, м; h_p - высота расплава в печи, м;

7. Газ в струе нагревается мгновенно до температуры расплава, которая равна температуре реакционной поверхности.

Проанализируем следующие возможные лимитирующие стадии процесса окисления сульфида железа.

Массоотдача кислорода из струи газа к поверхности контакта фаз. Полагаем, что процесс окисления FeS на границе раздела фаз подчиняется закону нестационарной диффузии, и основное сопротивление массоотдачи сосредоточено в пограничном слое, примыкающем к контактной поверхности со стороны газовой фазы. Поскольку с помощью фурмы в газовую фазу непрерывно подводятся свежие порции кислорода, допускаем, что его концентрация в струе постоянна, а образующийся SO_2 формирует в расплаве собственный массив пузырьков. В этом случае скорость процесса описывается уравнением

$$\frac{dM_{\{O_2\}\text{вращ.}}}{d\tau} = \sqrt{\frac{D_{\{O_2\}}}{\pi \tau_1}} S_{T(\text{вращ.})} (C_{\{O_2\}}^V - C_{\{O_2\}}^F), \quad (3.26)$$

$$\frac{dM_{\{O_2\}\text{пульс.}}}{d\tau} = \sqrt{\frac{D_{\{O_2\}}}{\pi \tau_2}} S_{T(\text{пульс.})} (C_{\{O_2\}}^V - C_{\{O_2\}}^F), \quad (3.27)$$

где: $M_{\{O_2\}\text{вращ.}}$, $M_{\{O_2\}\text{пульс.}}$ - масса переносимого кислорода, кг; $C_{\{O_2\}}^V$ - концентрация кислорода в объеме струи, численно равная содержанию кислорода в дутье, с

учетом температуры и давления равная $0,59 \text{ кг/м}^3$; $C_{\{O_2\}}^F$ - содержание кислорода на внутренней границе диффузионного газового слоя, которое по величине соответствует равновесной, определяемой по реакции 3.16. ($C_{\{O_2\}}^{равн.}$); $D_{\{O_2\}}$ - коэффициент диффузии кислорода в газовой фазе, $\text{м}^2/\text{с}$.

Принимая, что равновесная концентрация кислорода исчезающе мала, т.е. $C_{\{O_2\}}^{равн.}=0$, скорость диффузии становится пропорциональной объемной и уравнения 3.26, 3.27 приводятся к общему виду:

$$\frac{dM_{\{O_2\}}}{d\tau} = \sqrt{\frac{D_{\{O_2\}}}{\pi\tau}} S C_{\{O_2\}}^V. \quad (3.28)$$

Коэффициент диффузии кислорода в воздухе рассчитывали по уравнению [56]

$$D_{\{O_2\}} = D_o \frac{P_o}{P} \left(\frac{T}{T_o} \right)^{1.75} = 0.178 \cdot 10^{-4} \frac{0.10}{0.25} \left(\frac{1600}{273} \right)^{1.75} = 2.62 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}, \quad (3.29)$$

где: D_o - коэффициент диффузии кислорода, равный $0.178 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ [57] при температуре 273 К и давлении $P_o = 0.1 \text{ МПа}$; T - температура газов в струе, К ; $P = 0,15$ – избыточное давление газов, МПа .

В результате интегрирования уравнения (3.28) от начальной массы кислорода m_o на внешней границе диффузионного газового слоя до нуля на внутренней (весь кислород израсходован на реакцию 3.16 за время τ), получим

$$m_{\{O_2\}} = \int_0^{m_o} dM_{\{O_2\}} = 1.12 \sqrt{D_{\{O_2\}} \tau} S C_{\{O_2\}}^V, \quad (3.30)$$

где: $C_{\{O_2\}}^V$ - концентрация кислорода в дутье при его обогащении 40 \% об , равная 0.59 кг/м^3 .

Число фаз обновления поверхности за 3600 с в результате вращения и пульсации воронки соответственно, определяется по формулам

$$N_1 = 3600/\tau_1, \quad (3.31)$$

$$N_1 = 3600/\tau_2, \quad (3.32)$$

а масса переносимого кислорода в этих случаях может быть рассчитана по уравнениям

$$m_{\{O_2\}_{\text{вращ.}}} = N_1 \cdot 1.12 \sqrt{D_{\{O_2\}} \tau_1} S_{(T)\text{вращ.}} C_{\{O_2\}}^V, \quad (3.33)$$

$$m_{\{O_2\}_{\text{пульс.}}} = N_2 \cdot 1.12 \sqrt{D_{\{O_2\}} \tau_2} S_{(T)\text{пульс.}} C_{\{O_2\}}^V, \quad (3.34)$$

тогда, всего переносимого кислорода

$$m_{\{O_2\}_{\text{общ.}}} = m_{\{O_2\}_{\text{вращ.}}} + m_{\{O_2\}_{\text{пульс.}}} \quad (3.35)$$

Масса окислившейся за 3600 с. серы, согласно стехиометрии реакции 3.16 составит

$$M_S^{\text{расч}} = 1.5 m_{\{O_2\}_{\text{общ.}}} \quad (3.36)$$

Величину $M_S^{\text{практ.}}$ определяли на основании практических данных работы комплекса на ЗАО «КМК» по достигнутой степени десульфуризации расплава с учетом выделения диссоциативной серы.

Уравнения 3.31-3.36 являются результирующими формулами, по которым осуществляли численное моделирование. Результаты расчетов и значения некоторых величин представлены в таблице 3.2.1.

Таблица 3.2.1 – Результаты расчетов и некоторые значения величин модели

Величина	Формула	Число Архимеда			
		10,0	26,3	50,2	94,0
$\tau_1, \text{ с}$	эксп.	1,0	0,50	0,25	0,17
$\tau_2, \text{ с}$	эксп.	0,2	0,17	0,13	0,11
$S_{T(\text{вращ})}, \text{ м}^2$	3.14	1,24	7,12	45,83	85776
$S_{T(\text{пульс})}, \text{ м}^2$	3.15	1,23	7,11	45,76	85776

Продолжение таблицы 3.2.1

N_1 , число фаз	3.31	3600	7200	14400	21176
N_2 , число фаз	3.32	18000	21176	27692	32727
$m_{\{O_2\} \text{ общ.}}$, кг	3.35	96	659	5278	$11,3 \cdot 10^6$
$M_S^{\text{расч}}$, кг	3.36*	144	989	7917	$16,9 \cdot 10^6$
$M_S^{\text{практ.}}$, кг	эксп.	4600	4930	5150	-

*низкие значения при малой интенсивности дутья объясняются тем, что в реальных условиях при этих режимах основная доля реакционной поверхности приходится на газовые пузыри в расплаве, а минимальный режим, обеспечиваемый исключительно взаимодействием на границе факела дутья, недостаточен для эффективного протекания процесса.

Массоотдача серы в расплаве. Согласно допущениям, скорость процесса десульфуризации описывается уравнением нестационарной диффузии. Полагаем, что транспорт серы к поверхности раздела фаз " Газ-расплав" осуществляется из глубины расплава с концентрацией $C_{(S)}^V$ к реакционной поверхности воронки с концентрацией $C_{(S)}^F$. В этом случае концентрация реагента на поверхности раздела фаз соответствует ничтожно малой равновесной величине $C_{(S)}^P$ для реакции 3.16. Принимая $C_{(S)}^P \approx 0$, запишем аналогичное формуле 3.24 уравнение для скорости диффузии

$$\frac{dM_{(S)}}{dt} = \sqrt{\frac{D_{(S)}^V}{\pi \tau}} S \frac{m_{(S)}^V}{V}, \quad (3.37)$$

где $M_{(S)}$ -масса серы, перенесенной в шлаке к поверхности струи, кг;

$D_{(S)}^V$ -коэффициент диффузии серы в объеме шлакового расплава, $\text{м}^2/\text{с}$;

$m_{(S)^V}$ - масса серы в глубине ванны, принятая по данным производственной модели, равная ее количеству в шихте за вычетом диссоциативной серы от разложения халькопирита, кг.

V -объем расплава в плавильной печи, 10.6 м³.

Поскольку в автогенных технологиях процессы плавления и окисления сульфидных концентратов совпадают по времени [58], то взаимодействия 3.16-3.18, происходящие в процессе расплавления шихты не учитывали и начальную концентрацию серы в расплаве принимали постоянной.

Интегрируя уравнения (3.37) от начальной массы серы на внешней границе диффузионного жидкого слоя $m_{[S]^V}$ до нуля на внутренней (вся сера израсходована на реакцию 3.14 за время τ), получим

$$m_{(S)} = \int_0^{m_{(S)}^0} dM_{(S)^V} = 1.12 \sqrt{D_{(S)}} \tau S \frac{m_{(S)^V}}{V}, \quad (3.35)$$

где $m_{(S)}$ - масса переносимой к реакционной поверхности серы, кг.

Принимая расчетное для анализа время 300 с и разбивая его на 10 шагов (n) с продолжительностью каждого шага $\Delta\tau=30$ с при $t_i=\Delta\tau=30$ с, число фаз обновления поверхности в результате вращения (N_1) и пульсации воронки (N_2) составит

$$N_1=30/\tau_1, \quad (3.36)$$

$$N_2=30/\tau_2, \quad (3.37)$$

а масса переносимой серы может быть рассчитана по уравнениям

$$\Delta m_{(S)i(\text{вращ.})} = N_1 \cdot 1.12 \sqrt{D_{(S)}} \tau_1 S_{T(\text{вращ.})} \cdot \frac{m_{(S)^V}}{V}, \quad (3.38)$$

$$\Delta m_{(S)i(\text{пульс.})} = N_2 \cdot 1.12 \sqrt{D_{(S)}} \tau_2 S_{T(\text{пульс.})} \cdot \frac{m_{(S)^V}}{V}. \quad (3.39)$$

$$\Delta m_{(S)i(общ.)} = \Delta m_{(S)врац.} + \Delta m_{(S)пульс.} \quad (3.40)$$

Выражение для расчета текущей или остаточной массы серы в расплаве за каждый i шаг после предыдущего шага $i-1$ вращения и пульсации струи имеет вид

$$M_{(S)i} = M_{(S)o} - \Delta m_{(S)врац.} - \Delta m_{(S)пульс.} = m_{(S)o} - N_1 \sum_{i=1}^n 1,12 \sqrt{D_{(S)}} \tau_1 S_{T(врац)} \cdot \frac{m_{(S)i-1}}{V} - N_2 \sum_{i=1}^n 1,12 \sqrt{D_{(S)}} \tau_2 S_{T(пульс)} \cdot \frac{m_{(S)i-1}}{V} \quad (3.41)$$

Для первого шага ($i=1$) в уравнениях 3.38 и 3.39 в качестве величины $m_{(S)y}$ принимали массу исходной серы $M_{(S)o}$

Общую методологию расчета с использованием уравнения 3.40 и 3.41 по шагам поясняют данные табл.3.2.2.

Таблица 3.2.2 – Интерпретация уравнения 3.41 для расчета текущей массы перевода серы в газовую фазу

№ шага, i	Масса переносимой серы $m_{(S)i}$, по уравн. 3.40, кг	Остаточная масса $m_{(S)i-1}$ для следующего шага, в ф-ле (3.41), кг
1	$\Delta m_{(S)1(общ.)}$	$M_{(S)o} - \Delta m_{(S)1(общ.)}$
2	$\Delta m_{(S)2(общ.)}$	$M_{(S)o} - \Delta m_{(S)1(общ.)} - \Delta m_{(S)2(общ.)}$
3	$\Delta m_{(S)3(общ.)}$	$M_{(S)o} - \Delta m_{(S)1(общ.)} - \Delta m_{(S)2(общ.)} - \Delta m_{(S)3(общ.)}$

Продолжение таблицы 3.2.2

4	$\Delta m_{(S)4(общ.)}$	$M_{(S)o} - \Delta m_{(S)1(общ.)} - \Delta m_{(S)2(общ.)} -$ $- \Delta m_{(S)3(общ.)} - \Delta m_{(S)4(общ.)}$
5	$\Delta m_{(S)5(общ.)}$	$M_{(S)o} - \Delta m_{(S)1(общ.)} - \Delta m_{(S)2(общ.)} -$ $- \Delta m_{(S)3(общ.)} - \Delta m_{(S)4(общ.)} - \Delta m_{(S)5(общ.)}$
...
10	$\Delta m_{(S)10(общ.)}$	$M_{(S)o} - \sum_{i=1}^{10} \Delta m_{(S)i(общ.)}$

Общая масса серы, переведенной в газовую фазу за 3600 с. составляет

$$M_S^{\text{расч.}} = \sum_{i=1}^{12} \Delta m_{\{S\}_i} . \quad (3.42)$$

Уравнения 3.36-3.42 являются результирующими формулами, по которым осуществляли численное моделирование. Величину коэффициента диффузии S^{2-} рассчитывали по данным И.А. Монтильо, согласно уравнению [59] для оксидно-сульфидного расплава системы FeS-FeO

$$D_{S^{2-}} = 2.33 \cdot 10^{-4} \exp(-5220 / RT) = 2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с},$$

где: R -газовая постоянная, 8,314 Дж/моль; T -температура, 1600 К; 5220-эмпирическая энергия активации, Дж/моль.

Результаты расчетов и дополнительно к данным таблице 3.1 значения некоторых величин представлены в таблице 3.2.3.

Таблица 3.2.3 – Результаты расчетов и некоторые значения величин модели

Величина	Ф-ла	Число Архимеда			
		10,0	26,3	50,2	94,0
N_1 , кол-во вращений		30	60	120	1 за 1 с
N_2 , кол-во пульсаций		150	176	231	1 за 1 с
$M_s^{\text{расч}}$, кг за 1 ч	3.36	124	867	5267	674 за 1 с
$M_s^{\text{практ.}}$, кг за 1 ч	эксп.	4600	4930	5150	-

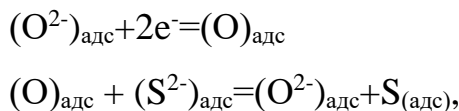
Из полученных данных видно, что с увеличением объема дутья возрастает в первую очередь число оборотов факела вокруг горизонтальной оси. Число пульсаций так же увеличивается, но менее существенно. Это может быть связано с тем, что частота вращения напрямую зависит от скорости истечения, в то время как частота пульсаций коррелирует с давлением в фурме.

Массоотдача железа в расплаве.

Стадии 3.15 и 3.16 первоначально протекают на поверхности струи в тонком диффузионном слое, примыкающем со стороны расплава, т.к. здесь происходит наиболее полный контакт кислорода газовой фазы с FeS и образование FeO, Fe₃O₄. Далее за счет конвективных диффузионных потоков процесс окисления серы по реакции 3.18 переходит в объем.

Массоотдача железа и кислорода в расплаве к реакционной поверхности согласно уравнениям реакций 3.19, 3.20 осуществляется с участием катионов железа Fe^{2+} , Fe^{3+} и анионов кислорода O^{2-} в качестве реагентов брутто-реакции 3.16, прописанной в молекулярной форме.

Известно, что окисление серы в поверхностном слое происходит за счет электрохимических реакций [60]:



путем обмена электронами между анионами серы с атомарным кислородом и протекает в кинетическом режиме. Концентрация частиц (O^{2-}) на поверхности погруженной струи пропорциональна корню квадратному из парциального давления кислорода в объеме газового потока, что вызывает необходимость расчетов модели при разном составе дутья. В промышленных условиях плавка проводится при постоянном содержании кислорода в дутье 40 % об. В объеме расплава процесс окисления серы кислородом шлака по реакции 3.20 контролируется скоростью диффузии серы [59]. Поэтому в дальнейшем ограничились математическим описанием процессов массоотдачи в расплаве только с участием катионов железа и диффузию анионов кислорода не рассматривали.

Используя методологию предыдущей модели, расчетные уравнения имеют вид:

для диффузии Fe^{2+}

$$\Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_{i(\text{врац.})}} = N_1 \cdot 1.12 \sqrt{D_{(\text{Fe}^{2+})} \tau_1} S_{T(\text{врац.})} \cdot \frac{m_{(\text{Fe}^{2+})^V}}{V}, \quad (3.43)$$

$$\Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_{i(\text{пульс.})}} = N_2 \cdot 1.12 \sqrt{D_{(\text{Fe}^{2+})} \tau_2} S_{T(\text{пульс.})} \cdot \frac{m_{(\text{Fe}^{2+})^V}}{V}, \quad (3.44)$$

$$\Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_{i(\text{общ.})}} = \Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_{\text{врац.}}} + \Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_{\text{пульс.}}} \cdot \quad (3.45)$$

для диффузии Fe^{3+}

$$\Delta m_{(\text{Fe}^{3+})i(\text{врац.})} = N_1 \cdot 1.12 \sqrt{D_{(\text{Fe}^{3+})} \tau_1} S_{T(\text{врац.})} \cdot \frac{m_{(\text{Fe}^{3+})V}}{V}, \quad (3.46)$$

$$\Delta m_{(\text{Fe}^{3+})i(\text{пульс.})} = N_2 \cdot 1.12 \sqrt{D_{(\text{Fe}^{3+})} \tau_2} S_{T(\text{пульс.})} \cdot \frac{m_{(\text{Fe}^{3+})V}}{V}, \quad (3.47)$$

$$\Delta m_{(\text{Fe}^{3+})i(\text{общ.})} = \Delta m_{(\text{Fe}^{3+})\text{врац.}} + \Delta m_{(\text{Fe}^{3+})\text{пульс.}}. \quad (3.48)$$

Коэффициент диффузии Fe^{2+} при заданной температуре (1600 К) рассчитывали по уравнению [59]

$$D_{\text{Fe}^{2+}} = 1.26 \cdot 10^{-4} \exp(-3260/RT) = 9.86 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Коэффициент диффузии Fe^{3+} ($D_{\text{Fe}^{2+}} = 1.3 \cdot 10^{-9}$, $\text{м}^2/\text{с}$) находили экстраполяцией экспериментальных данных работы [61]

В условиях непрерывного подвода кислорода в реакционную зону внешне-диффузионные затруднения со стороны газовой фазы для протекания стадии 3.19 отсутствуют и остаточное содержание Fe^{3+} (магнетита) в расплаве определяется скоростью реакции 3.23 и, соответственно, остаточной в нем концентрацией серы. Согласно данным А.В.Ванюкова с соавторами [62] реакция 3.23 прекращается при достижении концентрации FeS в расплаве менее 1 %, после чего наступает накопление магнетита в шлаке.

Результаты предыдущих расчетов свидетельствуют, что за 300 с. остаточное количество серы в расплаве составляет

$$M_{(\text{S})_o} - \sum_{i=1}^{10} \Delta m_{(\text{S})i(o(o))}, \quad (3.49)$$

а концентрация FeS

$$C_{(\text{FeS})i(t, 300\text{с.})} = 88/32 (M_{(\text{S})_o} - \sum_{i=1}^{10} \Delta m_{(\text{S})i(\text{общ.})} / M_p), \quad (3.50)$$

где M_p - масса расплава в плавильной печи, равная

$$M_p = (C_{\text{шл}} \cdot \rho_{\text{шл}} + C_{\text{шт}} \cdot \rho_{\text{шт}}) V, \quad (3.51)$$

где: $C_{\text{шл}}$, $C_{\text{шт}}$ -концентрация шлака и штейна в смеси расплава плавильной печи, кг/м³; $\rho_{\text{шл}}$, $\rho_{\text{шт}}$ -плотность шлака и штейна, близкого к составу продуктов плавки на ЗАО «Карабашмедь», соответственно 3,54 и 4,34 кг/м³ [59].

Результаты расчетов по уравнению 3.50 показали, что минимальная концентрация серы в области практических значений критериев $Ar=26.3$, 50.2 при наличии ее диффузионных торможениях в расплаве за 300 с составляет 90, 37 %, а для максимального критерия $Ar=94$ за 0,1 с равна 38 %. Полученные значения концентраций $\gg 1$ %, что свидетельствует о кинетически благоприятных условиях протекания реакции 3.20 в общем брутто-процессе окисления.

Масса образующегося FeO в расплаве в форме катиона Fe^{2+} за i шаг может быть рассчитана по уравнению

$$M_{(Fe^{2+})_i} = \Delta m_{(S)i(общ.)} \cdot 56/32, \quad (3.51)$$

где: $\Delta m_{(S)i(общ.)}$ - масса переносимой серы по данным табл. 3.2,

тогда концентрация Fe^{2+} по мере протекания реакции 3.16 и его накопления в расплаве составит $M_{(Fe^{2+})_{i+1}}$.

Предположим, что скорость процесса лимитируется внешней диффузией частиц Fe^{2+} . В этом случае за 300 с общая масса участвующих в процессе массоотдачи частиц Fe^{2+} определяется как

$$M_{(Fe^{2+})t,300c.} = \sum_{i=1}^{10} \Delta m_{(Fe^{2+})i(общ.)}, \quad (3.52)$$

а количество удаляемой серы за 3600 с составит

$$M_S^{расч} = 12M_{(Fe^{2+})t,300c.} \cdot 32/56. \quad (3.53)$$

Последовательность решения модели с разбивкой на 10 шагов показана в таблице 3.2.4.

Таблица 3.2.4 – Интерпретация модели для расчета текущей массы перевода серы в газовую фазу при наличии диффузионных затруднений в массоотдаче Fe^{2+}

№ шага, i	Масса переносимого Fe^{2+} по уравнению 3.51, кг	Масса Fe^{2+} для следующего шага, кг
1	$M_{(\text{Fe}^{2+})_i}$	$\Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_1(\text{общ.})} + \Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_2(\text{общ.})}$
2	$\Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_2(\text{общ.})}$	$\Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_1(\text{общ.})} + \Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_2(\text{общ.})} + \Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_3(\text{общ.})}$
3	$\Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_3(\text{общ.})}$	$\Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_1(\text{общ.})} + \Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_2(\text{общ.})} + \Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_2(\text{общ.})} +$ $\Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_3(\text{общ.})} + \Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_4(\text{общ.})}$
4	$\Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_4(\text{общ.})}$	$\Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_1(\text{общ.})} + \Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_2(\text{общ.})} + \Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_2(\text{общ.})} +$ $\Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_3(\text{общ.})} + \Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_4(\text{общ.})} + \Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_5(\text{общ.})}$
5	$\Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_5(\text{общ.})}$	$\Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_1(\text{общ.})} + \Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_2(\text{общ.})} + \Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_2(\text{общ.})} +$ $\Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_3(\text{общ.})} + \Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_4(\text{общ.})} + \Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_5(\text{общ.})} +$ $\Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_6(\text{общ.})}$
...
10	$\Delta m_{(\text{Fe}^{2+})_{10}(\text{общ.})}$	-

При анализе диффузионных затруднений с точки зрения массоотдачи катионов Fe^{3+} учитывали протекание реакции 3.19 и массу частиц Fe^{3+} ,

находили из отношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}=1.3-1.6$ [63], принимая среднее значение 1.45.

В дальнейшем общее количество переведенной в газовую фазу серы рассчитывали по аналогичным 3.52, 3.53 уравнениям

$$M_{(\text{Fe}^{3+})t,300c.} = 1.45 \sum_{i=1}^{10} \Delta m_{(\text{Fe}^{3+})i(\text{общ})}, \quad (3.54)$$

$$M_S^{\text{расч}} = 12 M_{(\text{Fe}^{3+})t,300c.} \cdot 32/348. \quad (3.55)$$

Результаты расчетов показаны в табл. 3.2.5.

Таблица 3.2.5 – Результаты расчетов и некоторые значения величин модели

Величина	Формула	Число Архимеда			
		10,0	26,3	50,2	94,0
	Диффузия Fe ²⁺				
M _(Fe²⁺) , кг за 1 ч	3.54	0,12	6.08	338.78	5522*
M _s ^{расч} , кг за 1 ч	3.53	0,86	41.68	2323.05	3155*
	Диффузия Fe ³⁺				
M _(Fe³⁺) кг за 1 ч		0,07	3.20	178,37	2907*
M _s ^{расч} кг за 1 ч		0,07	3,53	196	267*
M _s ^{практ.} кг за 1 ч	эксп.	4,60	4930	5150	5270

* Примечание за 1 с.

Химическая реакция. Принимаем, что окисление сульфида железа протекает по брутто-реакции 3.16. Для количественной оценки скорости реакции в этом режиме использовали результаты исследований кинетики окисления тонкого слоя расплавленного сульфида железа толщиной 0,5-5,0 мм, полученные путем омывания поверхности FeS с высокой линейной

скоростью дутья, исключаящем внешнедиффузионные затруднения [64]. Зависимость максимальной скорости (v_{\max} , мг/(с·см²) окисления жидкого сульфида железа при расходе дутья (q , дм³/мин) 0.5-7.5 и концентрации кислорода в дутье (C_{O_2} , %, об.) 4-96 описывается уравнением

$$v_{\max} = 0,43 + 0,81q - 0,001 C_{O_2} + 0,017q \cdot C_{O_2}. \quad (3.56)$$

Масса удаляемой серы в этом случае может быть определена как

$$M_S^{\text{расч.}} = m_{\{S\}(\tau, 3600 \text{ с})} = v_{\max} \cdot \Sigma F_T / 32 / 88. \quad (3.57)$$

Свидетельством возможного протекания реакции в кинетическом режиме может быть также и сравнительно высокое значение эмпирической энергии активации реакции (87,8 кДж/моль), рассчитанное авторами для этих условий [65]. О лимитирующей стадии со стороны химической реакции могут свидетельствовать также результаты экспериментов, полученные при барботаже сульфидно-шлакового расплава кислородсодержащей газовой фазой и близкого по составу жидких продуктов технологии "Аусмелт" (ОАО «Карабашмедь»). Показано, что окисление серы FeS протекает [63] с высокой энергией активацией 138 кДж/моль.

Результаты расчетов по уравнению (3.47) даже для минимального расхода дутья 0,5 дм³/мин и содержания кислорода в дутье 40 % об. показали, что величины расчетного и экспериментального количества удаляемой серы на много порядков по величинам отличаются друг от друга (табл.3.2.5), поэтому процесс окисления маловероятно протекает в кинетической области.

Таблица 3.2.6 – Результаты расчетов и некоторые значения величин модели

Величина	Формула	Число Архимеда			
		10,0	26,3	50,2	94,0
$M_S^{\text{расч.}}$, кг	3.48	955732	$1,96 \cdot 10^6$	$5,9 \cdot 10^6$	$658 \cdot 10^6$
$M_S^{\text{практ.}}$, кг	эксп.	4600	4930	5150	5270

3.3 Холодное моделирование процесса разделения фаз

Для изучения процесса оседания частиц штейна сквозь слой шлака использовали смесь солёной воды и пищевого красителя, которую инжектировали в слой масла посредством медицинского шприца. Процесс дробления, объединения и оседания полученных капель фиксировался на видео. Результаты опытов по изучению процесса отстаивания были обработаны посредством пакетов MS EXCEL и STATSOFT STATISTICA с получением ряда графиков и уравнений.

При изучении процесса отстаивания пробы отбирали при помощи двух шприцов объемом 10 мл с 4-х уровней: с верхней границы модельной ванны, из середины слоя модельного шлака, с верхней границы слоя модельного штейна и с уровня в 1/3 слоя модельного штейна. Отобранные образцы подвергались центрифугированию в течение 1 минуты с частотой 5400 об/мин, после чего проводилось измерение объемных соотношений модельных жидкостей.

В качестве варьируемых параметров выступали интенсивность дутья и высота заглубления фурмы в ходе продувки.

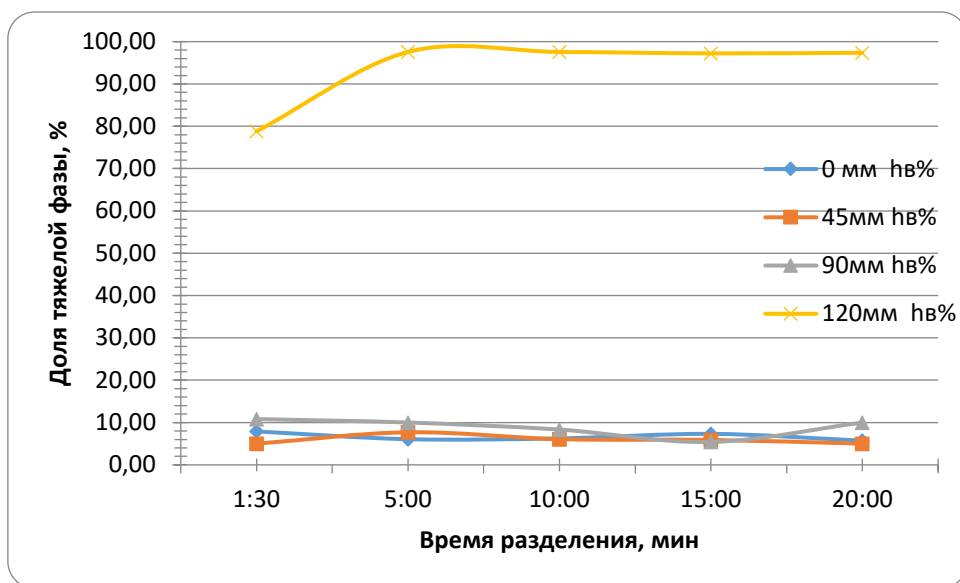


Рисунок 3.3.1 – Доля штейна (%) на различной высоте ванны в зависимости от времени при $Ar = 10$ и заглублении фурмы на модели 8 мм.

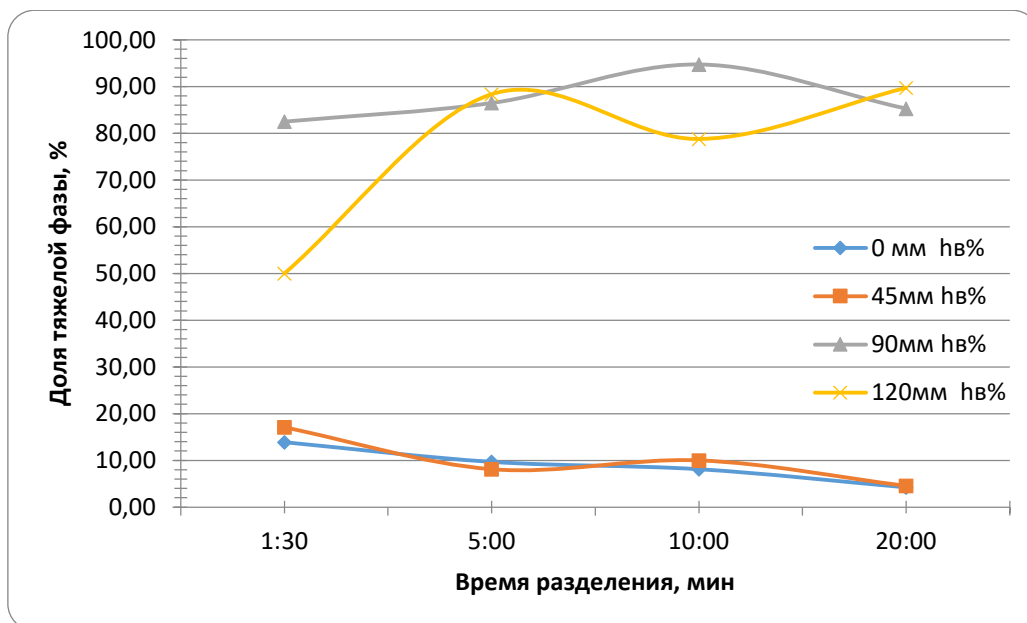


Рисунок 3.3.2 – Доля штейна (%) на различной высоте ванны в зависимости от времени при $Ar = 50.2$ и заглублении фурмы на модели 8 мм.

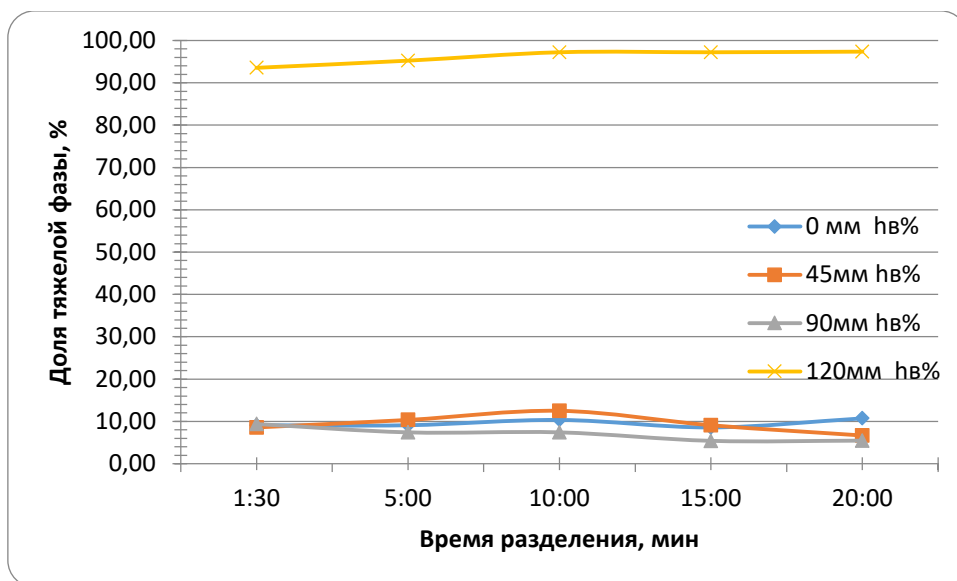


Рисунок 3.3.3 – Доля штейна (%) на различной высоте ванны в зависимости от времени при $Ar = 26$ и заглублении фурмы на модели 8 мм.

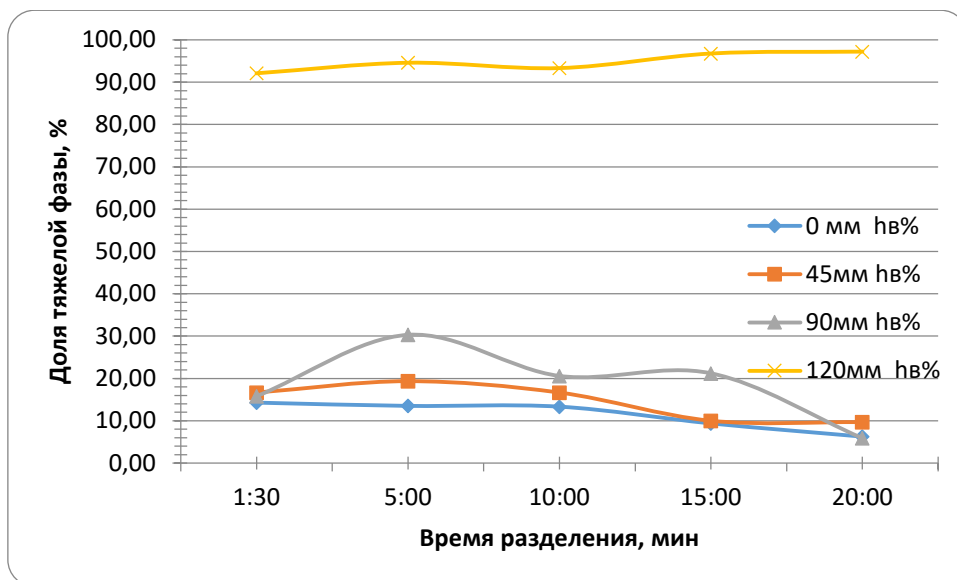


Рисунок 3.3.4 – Доля штейна (%) на различной высоте ванны в зависимости от времени при $Ar = 94$ и заглублении фурмы на модели 8 мм.

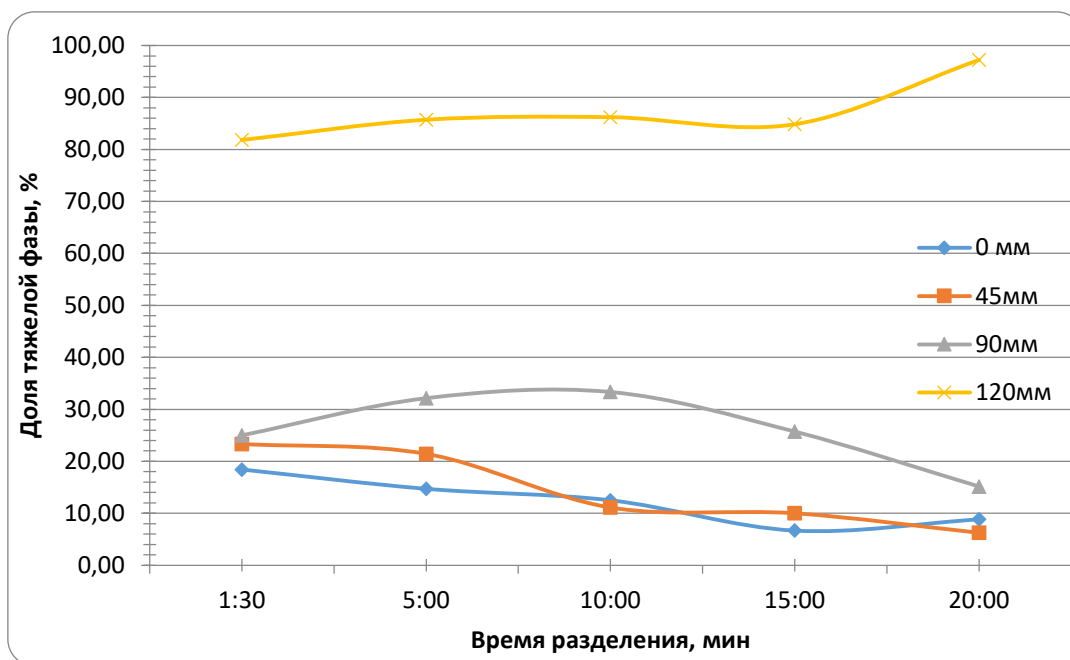


Рисунок 3.3.5 – Доля штейна (%) на различной высоте ванны в зависимости от времени при $Ar = 10$ и заглублении фурмы на модели 16 мм .

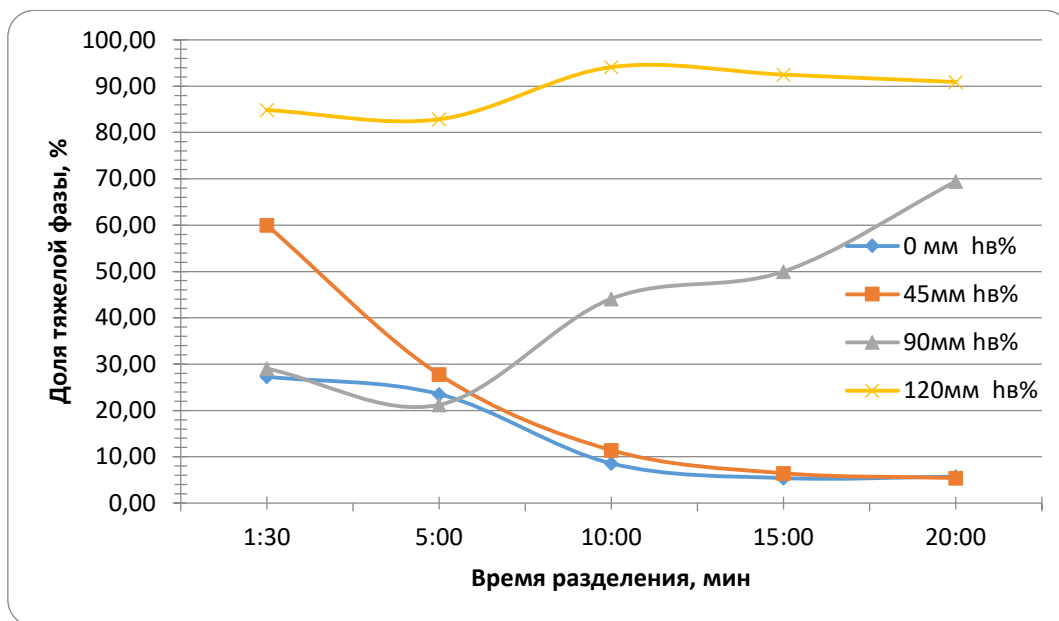


Рисунок 3.3.6 – Доля штейна (%) на различной высоте ванны в зависимости от времени при $Ar = 50.2$ и заглублении фурмы на модели 16 мм.

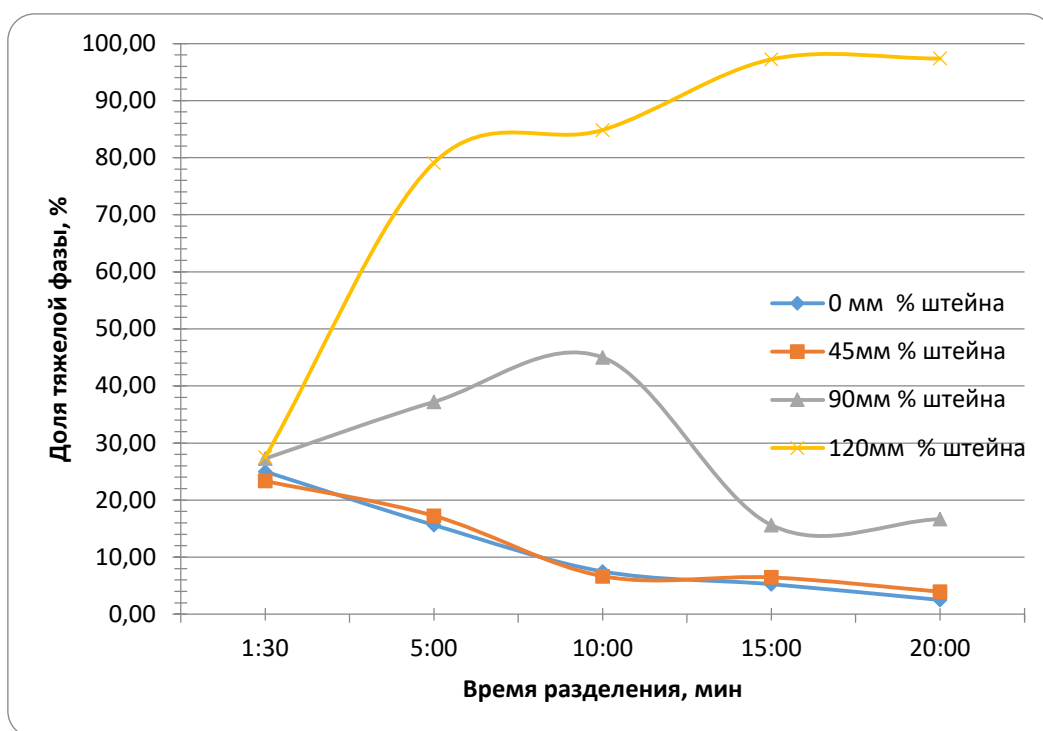


Рисунок 3.3.7 – Доля штейна (%) на различной высоте ванны в зависимости от времени при $Ar = 26$ и заглублении фурмы на модели 16 мм.

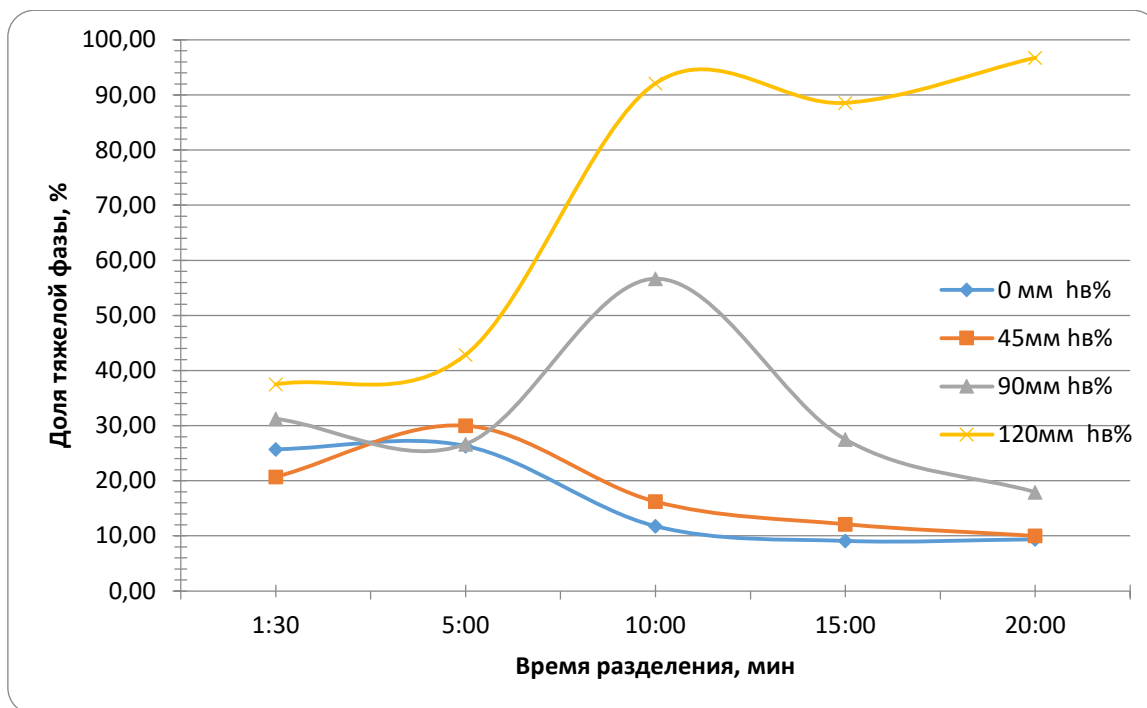


Рисунок 3.3.8 – Доля штейна (%) на различной высоте ванны в зависимости от времени при $Ar = 94$ и заглублении фурмы на модели 16 мм.

Полученные результаты указывают, что при продувке с малым заглублением фурмы даже экстремальный режим дутья (130% от реального, $Ar > 50.8$) не позволяет обеспечить достаточного уровня перемешивания расплава и, соответственно, можно говорить о низкой эффективности усвоения кислорода ванной, в то время как при большем заглублении эффективное перемешивание достигается уже при малых значениях Ar .

Увеличение интенсивности продувки при заглублении, идентичном реальному, приводит к дроблению капель штейна, что негативно сказывается на эффективности разделения – это видно по возрастающей доле тяжелой фазы в верхних слоях ванны. Оптимальными значениями Ar с точки зрения режима отстаивания остаются режимы до 50 включительно.



Рисунок 3.3.9 – Пример обработанных снимков из серии, использовавшихся при анализе процесса оседания капель

Фотографии процесса оседания капель более плотной фазы сквозь слой менее плотной обрабатывались при помощи свободно распространяемого программного пакета ImageJ, разработанного специалистами Национального института здоровья США. В результате обработки были получены серии кадров высокой контрастности, на которых четко выделены отдельные частицы. Средствами пакета был проведен анализ изображения с получением данных о количестве частиц различной площади при различных условиях продувки и влиянии интенсивности на дробление капель тяжелой фазы.

Установлено, что при перемешивании с интенсивностью продувки менее чем $Ar = 50$ 83% наблюдаемой тяжелой фазы, оседающей сквозь слой модельного шлака, приходится на капли размером от 0.2 мм и более. Дальнейшее увеличение интенсивности дутья приводит к резкому уменьшению крупности капель. При $Ar > 50$ преобладающим становится класс менее 0.2 мм (на него приходится 62% тяжелой фазы), что негативно сказывается на качестве разделения.

3.4 Обработка результатов и математическое моделирование

После завершения серии производили обработку полученных фотографий при помощи пакета ImageJ с последующим наложением на них координатной сетки. Первичная обработка заключалась в удалении максимально возможного числа бликов и посторонних шумов на изображениях, возникающих из-за геометрии модели и особенностей освещения. Затем, используя встроенные средства ПО ImageJ, производилась оценка площади поверхности факела дутья с использованием модуля “Analyze Particles”. Масштаб устанавливали за счет наличия в кадре трех отметок на фурме, первая из которых отстояла от конца фурмы на 1 см.

Рассматривали изменение давления на конце фурмы при различных расходах и высоте заглубления (h). Этот параметр вызывает интерес в связи с тем, что в работе [43] показано негативное влияние высоких давлений на механический износ фурмы и её оснастки.

Полученные результаты представлены на рисунке 3.4.1

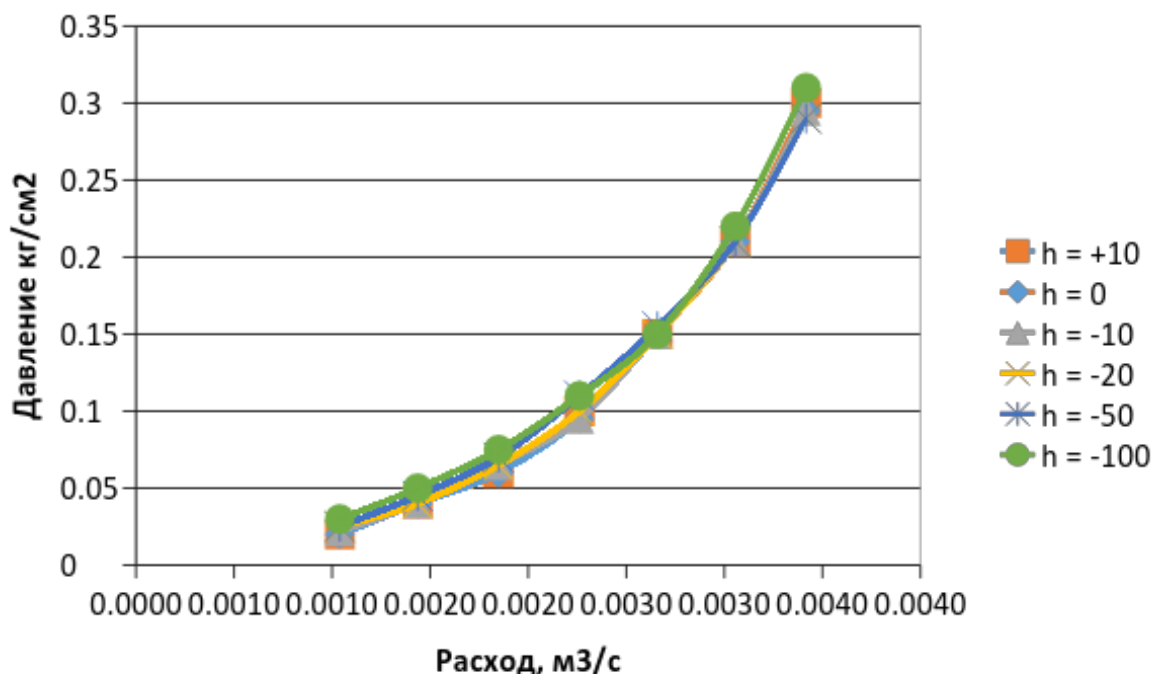


Рисунок 3.4.1 – Зависимость давления от высоты заглубления

На рисунке представлена зависимость для однофазной среды (вода), исследования на более вязкой однофазной среде (масло) и двухфазной системе так же показали минимальное влияние высоты заглубления на давление, из чего можно сделать вывод об отсутствии значимого влияния заглубления фурмы на давление внутри неё.

Результаты опытов по изучению частоты пульсации факела дутья фиксировались при помощи аналогового мембранного микрофона, установленного в объемном корпусе, врезанном в верхнюю часть фурмы.

Запись звука производилась в режиме моно через цифровой вход звуковой карты Realtek AC97.

Полученные записи обрабатывались с помощью быстрого Фурье-преобразования, осуществлявшегося средствами приложения WavePad, зачищались от фоновых шумов. При анализе полученных разверток использовались методы, основанные на работах [66, 67, 68]. Вычисленные на основе записи звука частоты пульсации сопоставлялись с визуально наблюдаемым движением факела на фото- и видеозаписях.

Отклонения результатов составили не более 1 пульсации на 10 секунд, что позволяет говорить о высокой сходимости методов визуального- и аудиоанализа и их применимости к выбранному объекту.

3.5 Лабораторное изучение продуктов плавки

С предприятия ЗАО “Карабашмедь” была получена проба медного концентрата массой 5 кг. С целью уточнения состава пробы был выполнен фазовый анализ на аппарате SHIMADZU XRD-6000. Полученная рентгенограмма представлена на рисунке 3.5.1.

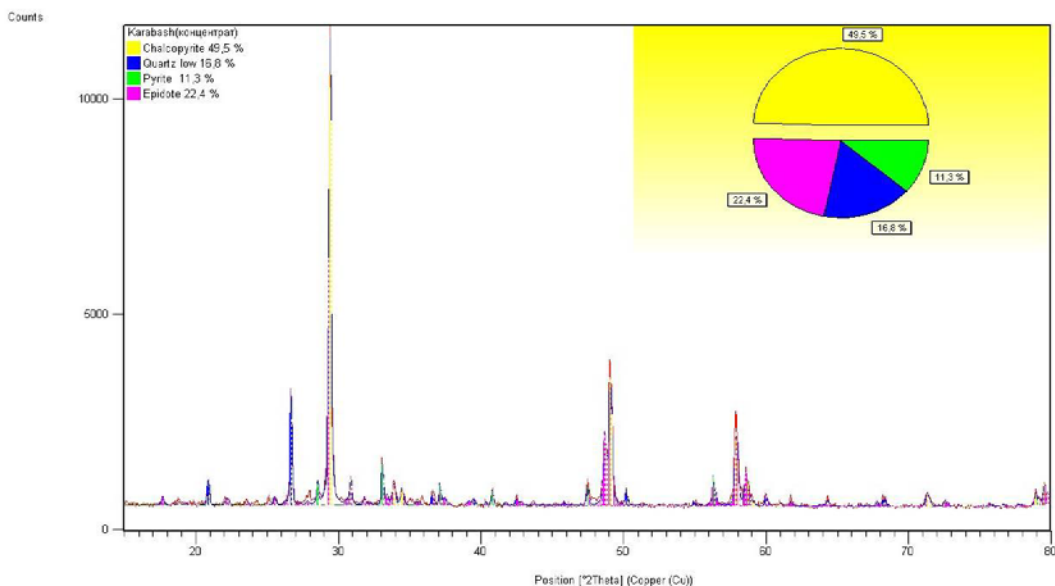


Рисунок 3.5.1 – Фазовый анализ пробы медного концентрата ЗАО “Карабашмедь”

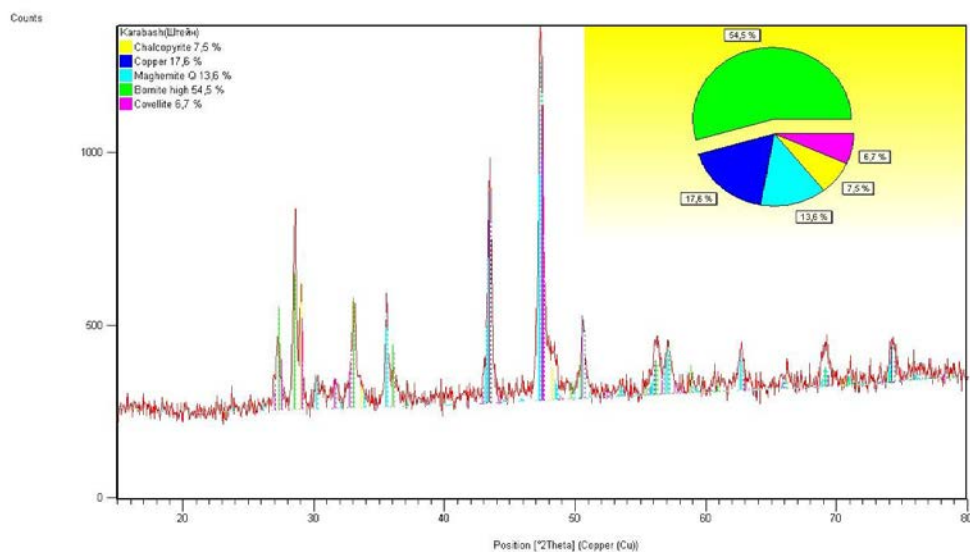


Рисунок 3.5.2 – Результаты фазового анализа пробы штейна

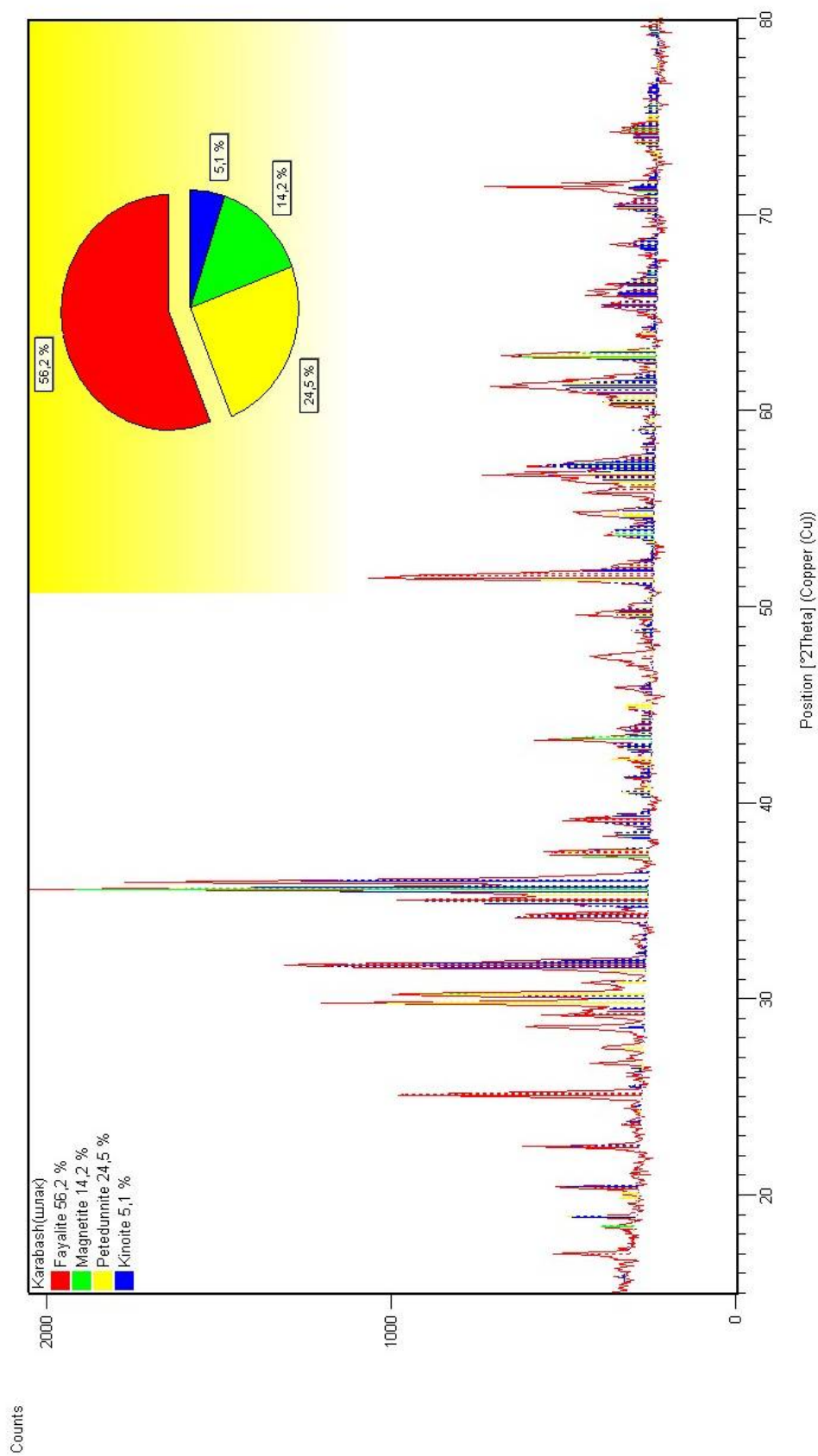


Рисунок 3.5.3 – Результаты фазового анализа пробы шлака

Полученные данные были использованы для проверки ранее полученных с предприятия анализов и корректировки расчетов материального баланса процесса.

Так же был выполнен рентгено-флюоресцентный анализ для проверки элементного состава образцов.

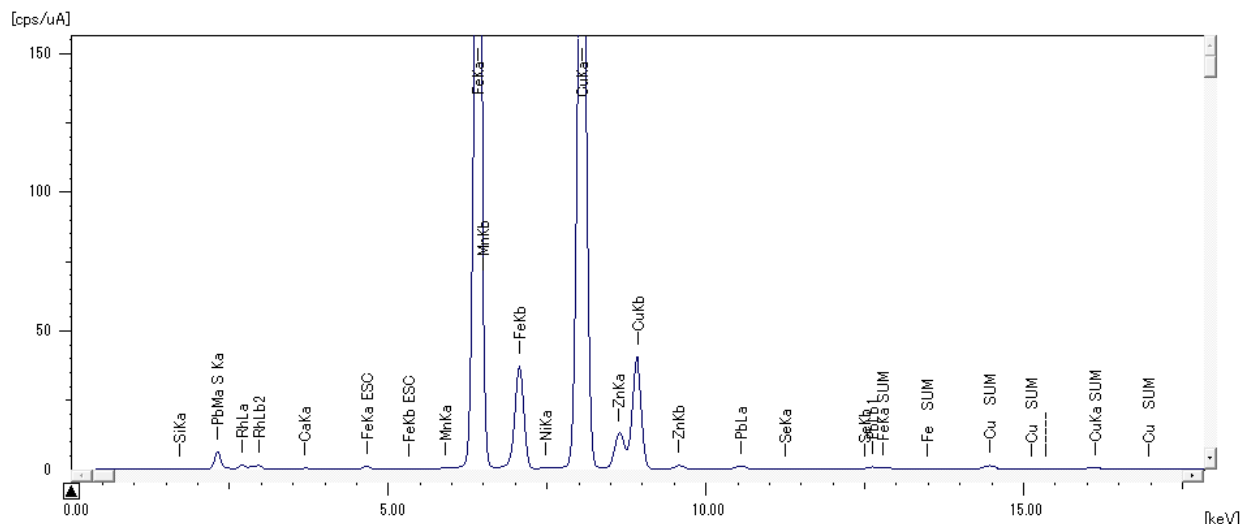


Рисунок 3.5.4 – Результаты рентгено-флюоресцентного анализа штейна

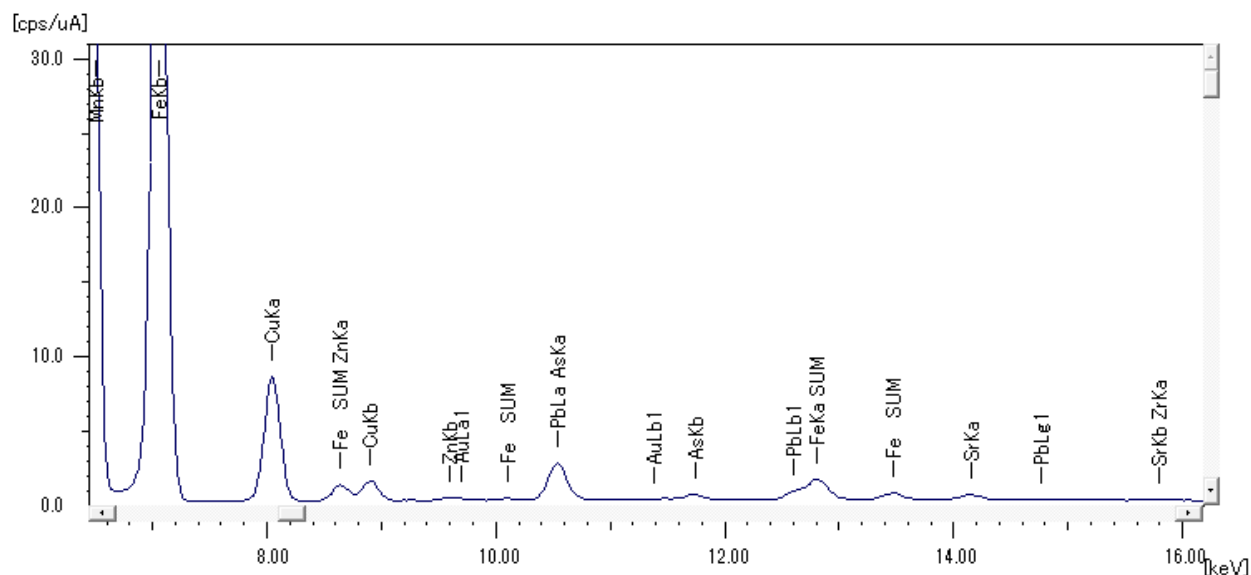


Рисунок 3.5.5 – Результаты рентгено-флюоресцентного анализа шлака

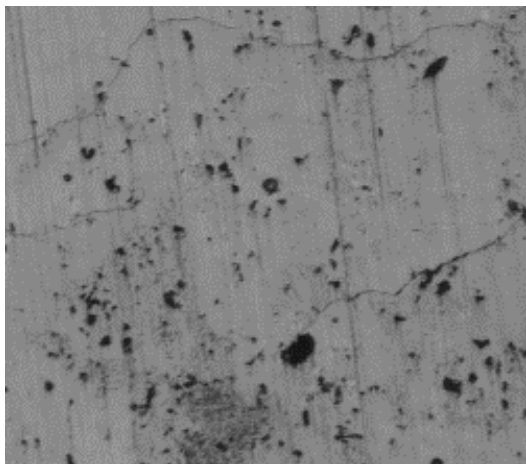
Проведенные анализы фазового и элементного состава подтвердили корректность предоставленных предприятием сведений о материалах и позволили уточнить используемый в расчетах материальный баланс.

Были проведены исследования по вискозиметрии для уточнения возможности воздействия флюсами на вязкость шлаков.

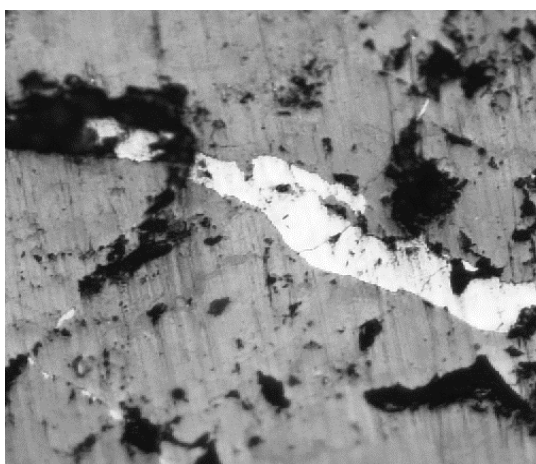
Результаты опытов с использованием ротационного вискозиметра показали, что вязкость заводских шлаков составляет около 0.4 Па*с, а изменение соотношений кальциевистых и кремнистых флюсов позволяют воздействовать на этот показатель в пределах 10% (до 0.36 Па*с), что не приводит к существенному улучшению условий отстаивания и повышает расходы на флюсы. Снижение вязкости было достигнуто при уменьшении содержания SiO_2 в шлаке до 30% с повышением содержанием CaO до 9%, что коррелирует с литературными данными [27, 26].

Были получены также образцы материалов (шлака и штейна), отобранные из печи-отстойника при двух разных режимах продувки на реальном предприятии (соответствующих Ar 50.2 и Ar 94.0), которые были подвергнуты рентгено-флюоресцентному анализу и рассмотрены с использованием цифрового микроскопа с 300-кратным увеличением.

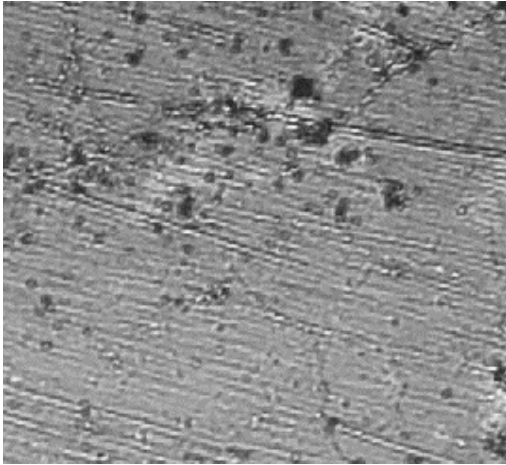
Полученные снимки представлены на рисунке 3.5.4



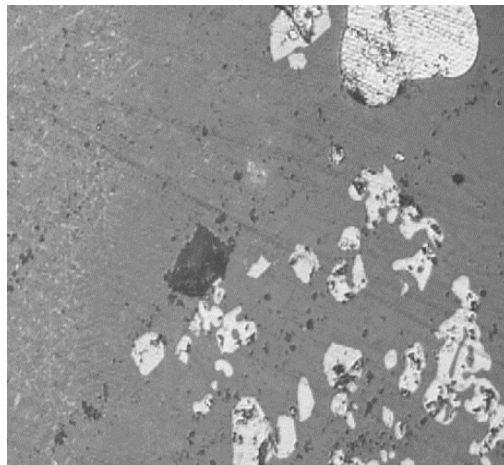
а



б



В



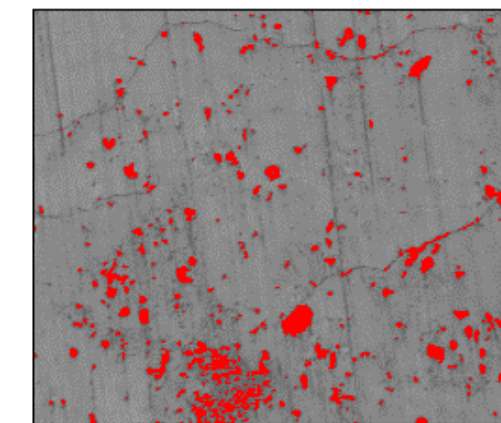
Г

а, б – шлак и штейн при Ar 50

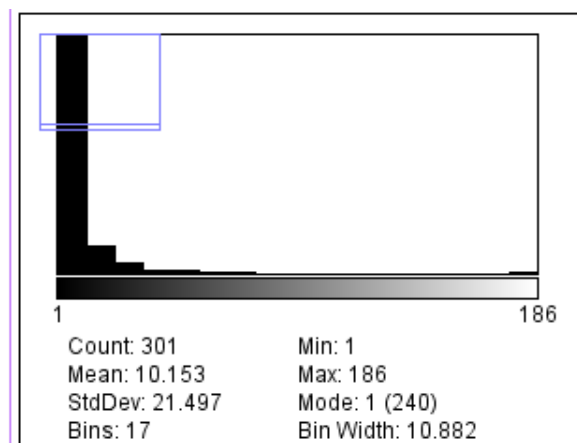
в, г – шлак и штейн при Ar 63

Рисунок 3.5.6 – Микрофотографии шлака и штейна при Ar 50.2 и Ar 94.0

Полученные микрофотографии шлака были обработаны с использованием пакета ImageJ для определения крупности частиц. Результаты обработки представлены на рисунке 3.5.7. Программа позволяет определить количество объектов и их величину в пикселях и, зная масштаб изображения, эти данные можно использовать для определения крупности частиц



а



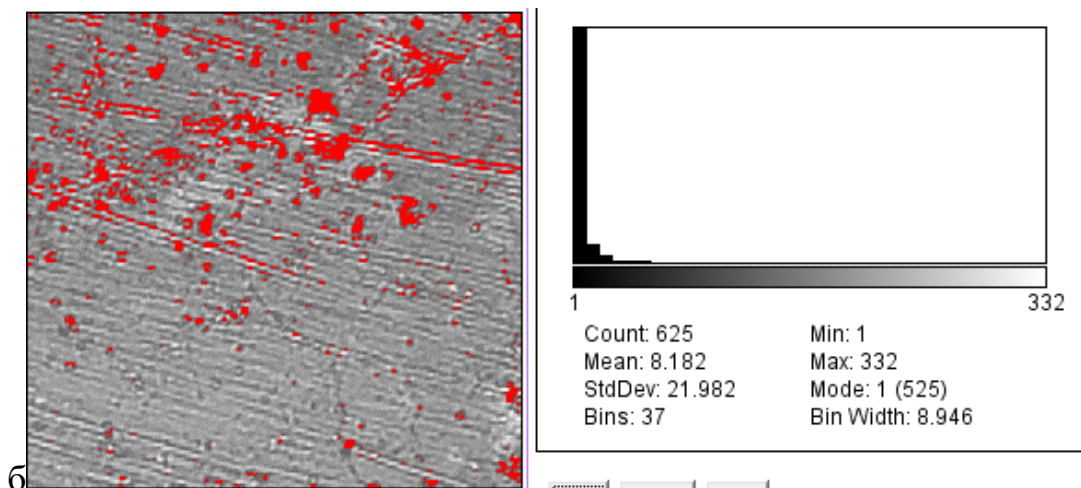


Рисунок 3.5.7 – Обработанные микрофотографии шлака а) при Ar 50.2 и б) при Ar 94.0.

Образец шлака, полученный при Ar 94, отличается заметно большим количеством механически вовлеченных сульфидных капель (приблизительно на 30%) при меньшей площади каждой из них в отдельности (в основном от 10 до 20 мкм против 40 мкм в среднем при Ar 50.2), что подтверждает гипотезу о переизмельчении частиц штейна при повышенной интенсивности продувки и коррелирует с результатами холодного моделирования.

3.6 Разработка модели процесса отстаивания

В качестве теоретической основы для создания модели был выбран закон Стокса (в механике текучих сред - формула, задающая предельную скорость, с которой твердые частицы осаждаются в текучей среде (жидкости или газе)) [50].

Важнейшим физическим параметром расплава для процесса плавки в печах с погружной фурмой является соотношение плотностей шлака и штейна, так как именно оно оказывает наибольшее влияние на скорость разделения расплава в агрегате-отстойнике [32]. Исходные данные для расчетов приведены в таблице 3.6.1.

Таблица 3.6.1 – Основные параметры для моделирования процесса отстаивания

Параметр	Единицы измерения	Значение
Плотность шлака	кг/м ³	3250
Плотность штейна	кг/м ³	5700
Вязкость шлака	Па*с	0.4
Размер частиц штейна	мм	0.02; 0.06; 0.2; 0.4; 0.8
Длина отстойника	м	15
Высота отстойника	м	3.75
Ширина отстойника	м	3

Данные о плотностях шлака и штейна принимали согласно литературным источникам [24, 25], вязкость шлака определялась в лабораторных условиях с использованием ротационного вискозиметра. Крупность частиц штейна принималась на основании данных исследователей мексиканского университета Соноры [51] и микроскопического анализа полученных с предприятия образцов шлака и штейна (см. раздел 3.4).

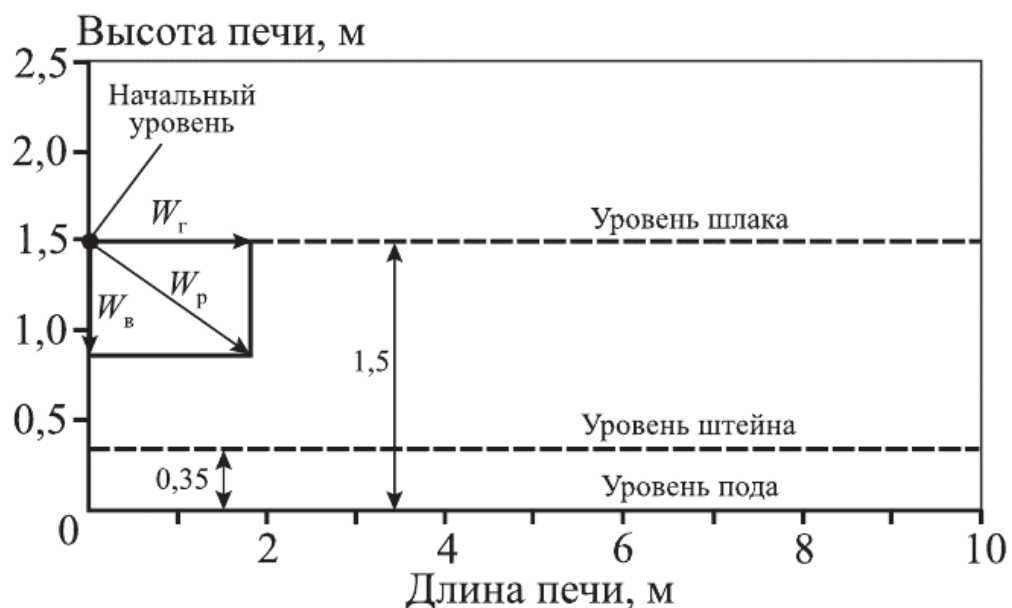


Рисунок 3.6.1 – Схема отстаивания расплава в печи-миксере

w_B , w_H – вертикальная и горизонтальная составляющие скорости, м/с; w_p – результирующая скорость, м/с. Вертикальная скорость была рассчитана по формуле:

$$w_B = (1/18\mu)gd^2(\rho_2 - \rho_1), \quad (3.6.1)$$

где μ – вязкость шлака; g – ускорение свободного падения; $\rho_2 - \rho_1$ – разность плотностей штейна и шлака; d – диаметр частицы.

Горизонтальная составляющая скорости w_H может быть рассчитана по формуле

$$w_H = V_m/F, \quad (3.6.2)$$

где V_m – это объем массы, поступающий в отстойник за единицу времени, м³/с; F – площадь сечения печи, м².

Эта модель позволяет рассчитать, частицы штейна какого размера останутся заключенными в шлаковую фазу за произвольно выбранное время отстаивания, а также просчитать необходимое время отстаивания для максимально полного разделения фаз. Она использовалась совместно с лабораторными опытами вискозиметрией для установления возможности улучшения условий отстаивания за счет изменения состава флюсов с целью снижения вязкости шлаков.

Проведенные с использованием модели вычисления показали, что для полного отстаивания частиц крупностью менее 0.4 мм требуется не менее 45 минут. В то же время частицы крупностью 0.4 мм и более полно оседают в пространстве печи уже после 15 минут отстаивания, что достижимо в заводских условиях.

В сочетании с изученными образцами шлаков при разных режимах продувки это показывает важность поддержания технологического режима

дутья, не приводящего к переизмельчению сульфидных капель и, как следствие, росту потерь меди со шлаками.

3.7 Обсуждение результатов.

Основным результатом холодного моделирования является воспроизведение гидродинамической обстановки в зоне продувки и определение формы реакционной зоны. Это позволило в дальнейшем осуществить численную оценку поверхности контакта фаз в зависимости от динамического критерия Архимеда. Кроме того, получены данные о времени обновления реакционной поверхности в процессе ее вращения и пульсации. Остальные элементы модели относятся к математическому описанию высокотемпературных физико-химических процессов в газовых и расплавленных средах.

Влияние газовой диффузии (табл.3.1). Оценим условия ламинарности газового потока после его выхода из сопла в объеме реакционной зоны. Ламинарное течение достигается при критерии Рейнольдса $Re < 2000$ [69], величина которого в общем случае рассчитывается по формуле

$$Re = \omega l / \nu, \quad (3.49)$$

где: ω -скорость движения газа, м/с, l - характерный линейный размер, м; ν - коэффициент кинематической вязкости газа, $2.7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ (1600К) [70]

Поскольку в конструкции фурмы предусмотрен завихритель и поток закручивается, то можно считать, что газ внутри РЗ обтекает ее поверхность вокруг оси Y в поперечном направлении по круговым траекториям с линейной скоростью v_x . Одновременно осуществляется движение газа вследствие пульсации струи вдоль оси Y в продольном направлении со скоростью v_y . Схематично для фрагмента параболоида Р.З. линии тока в газовой фазе показаны на рисунке 3.5.1.

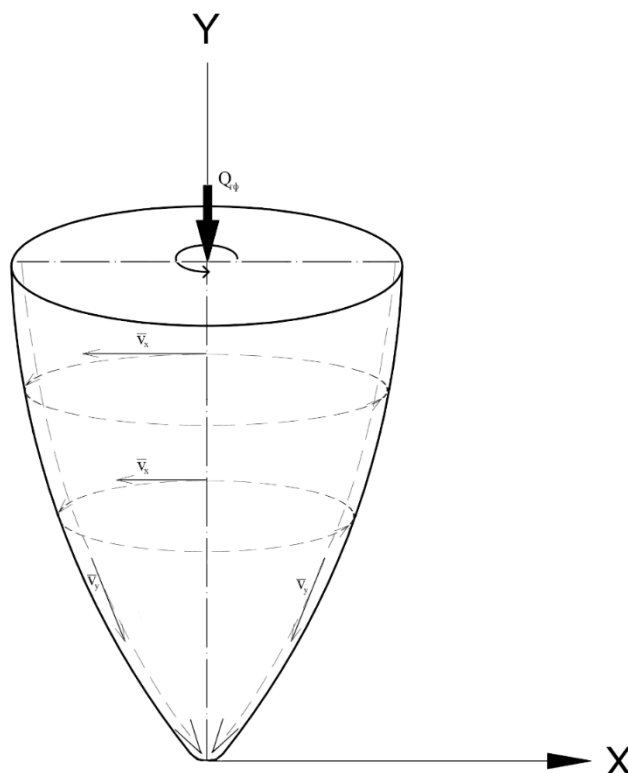


Рисунок 3.7.1 – Линии тока газа, обтекаемого поперечным и продольным потоком в объеме РЗ

Затопленная струя представляет собой тело вращения, поэтому в качестве l принимаем величину радиуса (R), величина которого определяется на основе общей конфигурации РЗ и соответственно положения оси симметрии Y в центре реакционной зоны. Значения R , например, в зависимости от высоты части параболоида (РЗ), определенные согласно данным рисунка 3.2, изменяется от 0,085 до 0,445 м ($Ar=10$) и от 0,045 до 0,775 м ($Ar=94$). Соответственно, минимальная и максимальная линейная скорость, рассчитанная по уравнению

$$\omega_x = v_x = 2\pi R / \tau_1 \quad (3.50)$$

оказались равными $v_{x(\min)}=0.5$ ($Ar=10$) и 1,7 м/с ($Ar=94$), а $v_{x(\max)}=2.8$ ($Ar=10$), 27,9 м/с ($Ar=94$), а значения чисел Рейнольдса: $Re_{x(\min)}=168$, $Re_{x(\max)}=4606$ ($Ar=10$), $Re_{x(\min)}=277$, $Re_{x(\max)}=77990$ ($Ar=94$).

Для оценки расстояния, на которое перемещается элемент поверхности в продольном направлении, приближенно считали, что движение газа осуществляется по образующей параболы, а для фрагмента геометрии Р.З. с цилиндрической частью (например, рисунок 3.2 б) по его высоте ($H_{\text{ц}}$). Скорость движения газа в этом случае определяется по формуле

$$v_y = L_{\text{обр.}}(+H_{\text{ц}})/\tau_1, \quad (3.51)$$

где $L_{\text{обр.}} = [(R^2 + (H_{\text{кнс}})^2]^{0.5}$,

а число Рейнольдса по уравнению

$$Re_y = R \cdot v_y / \nu. \quad (3.52)$$

Подставляемые в формулы 3.50-3.52 величины R и H относятся к температуре 1600 К.

Расчетные значения чисел Re при всех числах Архимеда представлены в таблице 3.7.1

Таблица 3.7.1 – Числа Рейнольдса при различных значениях критерия Архимеда

$Ar=10$		$Ar=26.3$		$Ar=50.2$		$Ar=90.4$	
Re_x (min)	Re_x (max)	Re_x (min)	Re_x (max)	Re_x (min)	Re_x (max)	Re_x (min)	Re_x (max)
168	4606	51	6214	798	19584	1133	60323
Re_x (cp)	2387	Re_x (cp)	3125	Re_x (cp)	10190	Re_x (cp)	30728
Re_y		Re_y		Re_y		Re_y	
7010		8325		21082		30303	
Re_y / Re_x (cp)							
2,9		2,7		2.1		0,98	

Из данных таблицы 3.7.1 следует, что значения критериев $Re_{x(ср)}$, Re_y больше 2000, что свидетельствует о турбулентности газового потока. При турбулентном режиме движения газа появление внешнедиффузионных затруднений в газовой фазе представляется маловероятным. Действительно сопоставление расчетных и практических данных табл. 3.7.1 показывают, что количество удаляемой серы при $Ar=50.2$ и $Ar=90.4$ становится больше экспериментальных значений. Таким образом, диффузионные потоки в состоянии обеспечить доставку кислорода из объема газовой фазы Р.З. к реакционной поверхности.

Реальное движение газа в Р.З. может значительно отличаться от рассмотренной выше (рисунок 3.3) идеализированной модели потоков. Скорость потоков в поперечном и продольном сечениях Р.З. и соответственно, критерии Re_x и Re_y не всегда являются постоянными величинами. Частицы каждого из потоков движутся по своим криволинейным траекториям, что приводит к их перемешиванию и по высоте Р.З. устанавливается некая величина усредненной концентрации частиц. Вполне очевидно, что при полном (идеальном) смешении концентрация кислорода будет одинакова по всей высоте Р.З.

Вышеперечисленные особенности в какой-то мере подтверждают результаты расчетов критериев Рейнольдса (табл. 3.5.1). В частности, видно, что в продольном направлении до $Ar=94$ отношение критериев $Re_y / Re_{x(ср)}$ уменьшается, а при достижении $Ar=94$ практически становится равным единице, т.е. потоки кислорода в различных направлениях выравниваются.

При турбулентном движении перенос вещества в направлении, перпендикулярном основному потоку и происходит в основном за счет перемещения макроскопических элементов газа (вихрей или пульсацией). Перенос вещества движущимися частицами среды в этом случае протекает по закону турбулентной диффузии, в котором коэффициент диффузии рассматривается как сумма коэффициентов молекулярной диффузии D и

турбулентной ε_d . Численное значение ε_d определяется экспериментально измерением профиля концентраций по сечению потока. В связи с отсутствием данных по величинам ε_d при расчетах модели использовали только величину молекулярной диффузии. Поэтому расчетные данные по массе удаляемой серы по сравнению с практическими могут быть занижены. Особенно эта разница проявляется в области значений $Re_y / Re_{x\text{ (ср)}}$ ($Ar=10, 26.3$), когда преобладает движение потока в продольном направлении. На рисунке 3.4. показана зависимость скорости потока v_y , рассчитанной при различных значениях критерия Архимеда. Из данных рисунка 3.4. следует, что начиная со значения $Ar=50.2$, наблюдается резкое увеличение скорости движения газа в продольном направлении.

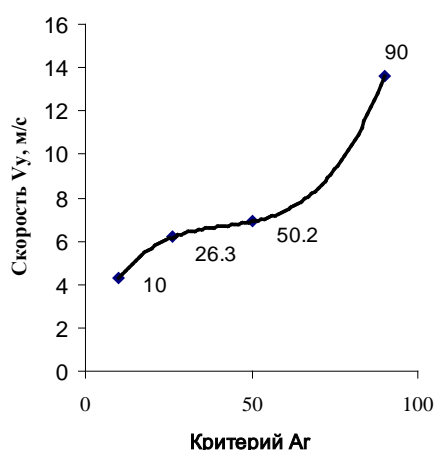


Рисунок 3.7.2 – Зависимость скорости потока v_y при различных значениях критерия Архимеда.

По-видимому, это связано с изменением геометрии Р.З. и соответственно с изменением траектории (пути), проходимого частицей потока и величиной скорости. В этой связи необходимо отметить, что несмотря на беспорядочный характер пульсаций последние сохраняют некоторое постоянство среднего пути и скорости перемещения частиц во времени, зависящее от гидродинамических условий [70]. Анализируя данные рисунка 3.7.2 видно, что при $Ar=94$ в общей геометрической форме Р.З. отсутствует характерная для меньших значений критерия Ar цилиндрические конфигурации. В этом

случае изменяется траектория движения частиц, профиль скоростей различных потоков, значение скорости и собственно число Re .

При $Ar \geq 50.2$ величина Re_y/Re_x (табл. 3.6) уменьшается, а при $Ar=94$ потоки практически выравниваются и $Re_y \approx Re_x$ (ср).

По мере приближения к реакционной поверхности турбулентные пульсации в объеме газа затухают и роль молекул ярной диффузии возрастает, а непосредственно в пограничном слое перенос кислорода осуществляется только молекулярной диффузией. Поскольку основное сопротивление процессу окисления сосредоточено в этом слое, то при использовании в модели численного значения только коэффициента молекулярной диффузии (D) позволило получить для $Ar=50.2$. расчетные и практические данные одного порядка (7917 и 5150 кг, табл.3.7.1).

Вышеизложенные обстоятельства в какой-то мере поясняют более низкие расчетные значения количества удаляемой серы в сравнении с практическими данными при $Ar=10, 26.3$ (табл.3.7.1). Тем не менее, общая масса переводимой в газ серы при увеличении динамического критерия Архимеда закономерно растет, т.к. уменьшается толщина пограничного слоя, которая, как известно [72] обратно пропорциональна $(Re)^{1/2}$.

Таким образом, оптимальным дутьевым режимом с точки зрения динамического режима являются режимы, соответствующие критерию Архимеда до 50.2. При необходимости увеличения объема дутья предприятию можно рекомендовать увеличить диаметр фурмы. Расчеты показывают, что увеличение диаметра на 10 см (максимально допустимое технологическим отверстием в своде печи) позволит дополнительно подавать до 70 000 м³/ч КВС без увеличения скорости потока и без перехода в режим, когда дробление сульфидных капель ведет к неблагоприятным условиям разделения.

Так же из созданной модели видно, что лимитирующей стадией окисления сульфидов является подвод их к реакционной поверхности, т.к.

возможности диффузии кислорода превышают реально получаемые результаты по окислению. Это дает основание полагать, что подача тонкоизмельченного пиритного концентрата через «топливную» внутреннюю часть фурмы печи (возможна без модернизации агрегата) может позволить увеличить степень полезного использования кислорода, интенсифицировать процесс теплообмена в печи и увеличить производительность агрегата.

4. Поиск оптимальных режимов работы плавильного агрегата на технологической модели

4.1 Описание модели

Для количественного учета массы диффундирующего кислорода при различных режимах дутья в зависимости от параметров управления процессом плавки, была разработана технологическая модель, сочетающая расчеты материального и теплового балансов по основным реакциям, приведенным ранее и математически согласованная с физико-химической моделью, учитывающей динамические характеристики продувки (раздел 3).

В качестве исходных данных использованы составы и соотношения шихтовых материалов (концентрат Михеевского ГОК, оборотный концентрат, концентрат Майкаинзолото, концентрат Ормет, кварцевый и известковый флюсы), полученные с ЗАО «Карабашмедь». Объем дутья высчитывается исходя из необходимого количества кислорода на основные реакции с избытком, принимаемым на основе практики работы предприятия и с возможностью варьировать степень обогащения дутья, изменяя соотношение технологического кислорода (97% O₂) и воздуха в смеси.

Критерий Архимеда для процесса рассчитывали по формуле, приведенной в разделе 3.1.1, величины плотностей для которой принимаются на основании справочных данных, диаметр фурмы задается вручную в соответствие с параметрами реального агрегата.

Распределение компонентов по продуктам плавки принимали на основании анализов заводских плавок и литературных данных. Полученные в результате массы шлака и штейна используются для нахождения их объема с использованием величин плотности, принятых по литературным данным для материалов подобного состава. На основе сведений об объемах расплавов и их физических свойствах выполняется расчет отстаивания по модели, приведенной в разделе 2.3. Распределение частиц по крупности и их фракции приняты на основе результатов изучения образцов реальных материалов и условно разделены на две категории – при $Ar < 50.2$ (когда переизмельчения

сульфидных капель не происходит) и при $Ar > 50.2$ (когда происходит дробление значительной части капель до фракции в 10-20 мкм).

4.2 Источники данных

Основные реакции для расчета материального и теплового баланса приведены в разделе 2.1, таблица 2.1.1.

Схема модели отстаивания и основные величины, принятые на основании литературных данных для неё, приведены в разделе 2.3.

Описание динамической модели окисления сульфидов приведено в разделе 3.2.

Модель выполнена в среде MS Excel с подключенным расширением для использования элементов пакета HSC Chemistry 4.0 (применялись при расчете теплового баланса процесса).

Рабочие окна модели представляют собой листы табличного процессора Excel, аналогичные по содержанию рабочим таблицам разделов 2 и 3.

4.3 Интеграция модели в существующую систему управления процессом

Предлагаемый модельный комплекс может быть реализован в виде облачного приложения, получающего данные от систем контроля процесса (технологические параметры, составы сырья) и выдающего результаты вычислений в виде рекомендаций и предупреждений для оператора.

При успешной апробации модели в таком формате возможно дальнейшее ее развитие до самостоятельного элемента АСУТП, осуществляющего контролирующее воздействия.

Схема первичной интеграции модели в процесс представлена на рисунке 4.3.1

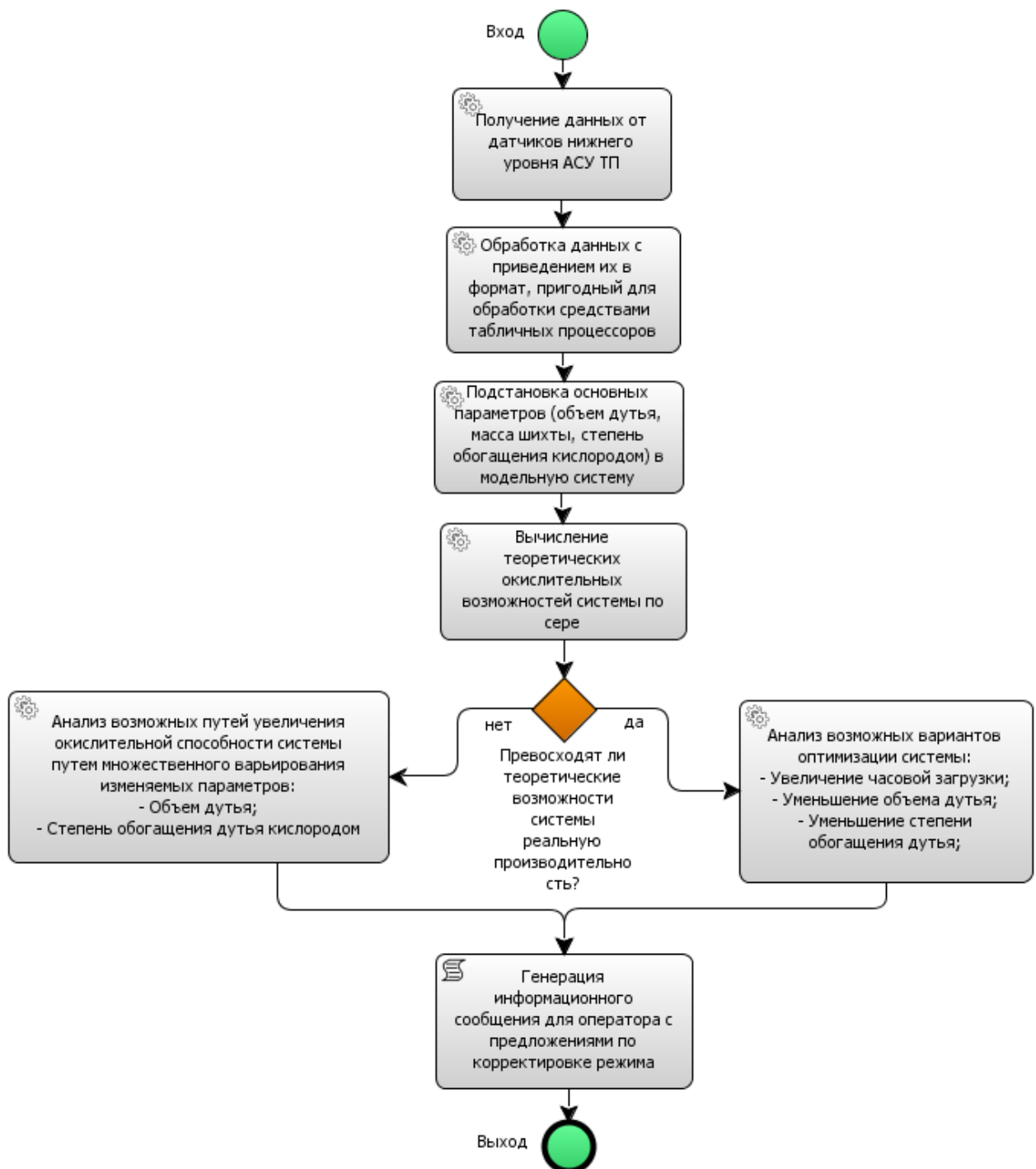


Рисунок 4.3.1 – Блок-схема работы модели в рамках существующей системы автоматизации

Данные для расчетов могут быть получены по стандартным протоколам (запросами по ссылкам либо запросами формата json) от серверной части АСУ ТП предприятия. Для автоматизации процесса вычисления планируется реализовать модель в виде БД SQL под управлением СУБД MySQL, которая будет аккумулировать получаемую информацию. Для обработки данных

будет использовано решение на языке программирования Python, основанное на описанных ранее в главах 2 и 3 расчетах.

Математическое решение модели совместной работы комплекса «Печь с погружной фурмой-отстойник» позволило рассчитать следующие предельные параметры работы системы агрегатов с переработкой концентрата материалов состава, указанного в главе 2:

Плавильная печь

Производительность по твердым материалам, СМТ, т/ч.....	155.2
Загрузка, т/ч	
SiO ₂	13
CaO.....	2.9
Оборотные материалы.....	14.23
Расход технологического дутья, (КВС), м ³ /ч.....	51700
Содержание кислорода в КВС, % об.....	52.224
Выход расплава в отстойник, т/ч.....	123.23

Миксер

Производительность, т/ч	
по штейну.....	42.25
по шлаку.....	80.98
Содержание меди, % (по массе)	
в штейне.....	48
в шлаке,.....	2.5
Извлечение меди в штейн, %	91

Данные параметры являются оптимальными и получены во взаимосвязи работы плавильной печи и отстойника. Увеличение расхода дутья более указанной величины приводит к росту производительности плавки, но снижает извлечение меди в штейн за счет образования взвеси сульфидов в шлаке и роста механических потерь металла. Концентрация меди в шлаке становится более 4% и коэффициент извлечения меди снижается до величины в 87% .

В случае успешной апробации первичной версии модели будет настроен обратный обмен данными с системой управления процессом, что позволит использовать созданную модель не только для информирования операторов процесса, но и для автоматического регулирования его параметров.

4.4 Рекомендации по оптимизации условий ведения процесса плавки

На основании результатов моделирования и основываясь на данных работы ЗАО «Карабашмедь» сформулированы следующие выводы по оптимизации процесса:

1. Значение Ar при ведении процесса не должно превышать 50.2, т.к. дальнейшее повышение интенсивности продувки приводит к резкому ухудшению условий отstaивания. Это накладывает ограничения на максимальный объем дутья, который можно подать через фурму имеющегося диаметра – не более 51 700 м³/ч. В случае необходимости повышения объемов подаваемого в ванну кислорода необходимо либо увеличивать степень обогащения дутья (как уже говорилось ранее, опыт зарубежных предприятий демонстрирует возможность работы при степени обогащения до 95% O₂), либо использовать фурму большего диаметра (технологические отверстия печи позволяют нарастить диаметр вплоть до +10 см к текущему).

2. Для получения шлаков, близких по составу к отвальным (0.3-0.4% Cu), необходимо увеличение времени отstaивания до 55 минут. В настоящий момент это не представляется возможным ввиду стоящих перед предприятием задач по повышению производительности и, как следствие, необходимостью выпуска штейна с интервалами в 30-35 минут для загрузки конвертерного передела.

3. Содержание SiO₂ и CaO в шлаке для получения приемлемой вязкости (~0.4 – 0.42 Па·с) должно составлять ~ 32 и 3.5 %, соответственно. Это возможно при добавке 5.5 тонн кварцевого флюса (94% SiO₂) и 1.2 тонн известняка (96% CaO). Попытки дальнейшего снижения вязкости шлаков нерациональны ввиду повышения затрат на флюсы и малого влияния на конечную величину вязкости.

4. Как было отмечено ранее (гл. 3,) диффузия кислорода не является лимитирующей для процесса окисления сульфидов и дальнейшая его интенсификация возможна за счет более оперативного подвода сульфидов к

реакционной зоне. Технически это можно реализовать, используя внутреннюю трубку фурмы, предназначенную для подачи топлива. С помощью последней представляется возможным по принципу инъекции осуществлять ввод в расплав смеси тонкоизмельченных флюсов и концентрата, содержащего около 42% серы. Инъекция мелких частиц несущим потоком газа в этом случае является одним из эффективных способов введения серусодержащих материалов непосредственно в расплав барботируемой ванны, что дополнительно обеспечивает интенсификацию процесса десульфуризации. Недостатком такого подхода является необходимость дополнительной сушки материала до 2% (от 10% исходных) и контроля его крупности ввиду малого диаметра внутренней трубки (~8 см). Непосредственный ввод в реакционную зону мелкодисперсного материала наряду с развитием контактной поверхности создает предпосылки не только для интенсификации процессов десульфуризации, но и повышает величину удельного тепловыделения и усвоение теплоты экзотермических реакций в зоне погруженного факела.

Заключение

Полученные в работе результаты исследований и построенные модели свидетельствуют о сложности процессов массообмена, протекающих при плавке сульфидных медных концентратов в агрегатах с погружной фурмой. В данной работе предпринята попытка применения методик математического и физического моделирования для изучения этого процесса и формирования методики подбора оптимальных дутьевых режимов с учетом их влияния на последующую стадию отстаивания расплава во внешнем агрегате.

Основные научные и практические результаты диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Подтверждено, что перемешивание расплава дутьем через коаксиальную фурму с завихрителями происходит за счет пульсирующего движения факела в вертикальной плоскости и вращательного движения тела вращения вокруг оси фурмы в горизонтальной плоскости. В экстремальных режимах стабильная поверхность вращения не формируется, наблюдается повышенное разбрызгивание расплава и переизмельчение сульфидных капель.
2. Найдено, что оптимальным с точки зрения перемешивания ванны при отсутствии чрезмерного дробления частиц штейна является значение критерия Архимеда до 50.2 (соответствует объему дутья в 51 700 м³/ч в случае с реальным агрегатом). Эта величина может использоваться при определении оптимального дутьевого режима и подборе соотношений параметров «объем дутья – диаметр фурмы – степень обогащения дутья».
3. Показано, что большое влияние на ход процесса оказывает степень заглубления фурмы. Так, увеличение заглубления на 25% позволило получить сопоставимые результаты с точки зрения перемешивания массы при объеме дутья на треть меньшем, чем при реально используемом заглублении. Вместе с тем уменьшение заглубления приводит к невозможности эффективно перемешать расплав даже с использованием экстремальных режимов продувки. Однако опыт зарубежных предприятий показывает, что увеличение

заглубления сказывается на кампании фурмы в сторону уменьшения, что ограничивает возможность интенсификации процесса этим способом.

4. Предложена математическая модель процесса, сочетающая в себе расчеты теплового и материального балансов с моделью массообмена, позволяющая оценить окислительную способность дутья и степень использования кислорода.

5. Обосновано, что диффузия кислорода не является лимитирующей для процесса окисления сульфидов, а скорость десульфуризации расплава вероятней всего, контролируется массоотдачей серы в объеме расплава. Это позволяет рекомендовать для интенсификации процесса ввод шихтовых материалов непосредственно в реакционную зону. Одним из вариантов является подача высушенного тонкоизмельченного концентрата через центральную трубу фурмы инъекцией. Непосредственный ввод в реакционную зону мелкодисперсного материала наряду с развитием контактной поверхности создает предпосылки не только для интенсификации процессов десульфуризации, но и повышает величину удельного тепловыделения и усвоение теплоты экзотермических реакций в зоне погруженного факела.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования:

1. Исследование влияния геометрической формы и положения завихрителей в фурме на формируемый факел дутья.
2. Уточнение данных о промежуточных режимах дутья в наиболее практически значимом диапазоне ($30 < Ar < 50.2$).

Список литературы

1. Е.А. Козловский Медные руды // Горная энциклопедия. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mining-enc.ru/m/mednye-rudy/>
2. Русская медная компания // Официальный сайт. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://rmk-group.ru/ru/activities/enterprises/mikheevsky/>
3. ПАО «Гайский ГОК» // Официальный сайт. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ggok.ru/ru/about/us/>
4. Матвеев Ю.Н., Стрижко В.С. Технология металлургического производства цветных металлов (теория и практика). - М.: Металлургия,- 1986.- 448 с.
5. Абрамов А.А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов. Том 3. Книга 1. Рудоподготовка и Cu, Cu-Py, Cu-Fe, Cu-Mo, Cu-Zn руды. – Litres,- 2017.- 575 с.
6. Процессы и аппараты цветной металлургии: учебник для вузов. / под общ. ред. Набойченко С.С. – ФГАОУ ВО УрФУ,- 2013.- 564 с.
7. Outotec Smelting and Converting Solutions // Официальный сайт. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.outotec.com/products/?category=80>
8. Qin-meng Wang, Xue-yi Guo Copper smelting mechanism in oxygen bottom-blown furnace // Transactions of nonferrous metals society of China Vol. 27, issue 4 / Elseveir, 2017, p. 946-953
9. Floyd J.M. Converting an Idea into a Worldwide Business Commercializing Smelting Technology // Metallurgical and Materials Transactions B, issue 5 / Springer, 2004, p. 557-575.
10. Wood J., Creedy S., Matusiewicz R. Secondary copper processing using Outotec Ausmelt TSL Technology // Metplant 2011 / AusIMM, 2011, p.3-12
11. Hughes S., Reuter M.A., Baxter R. Ausmelt technology for lead and zinc processing // Lead and Zinc 2008 / Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2008, p. 147-162
12. Floyd J.M., Conochie D.S. Australian Patent No. 502,696, 1975.
13. Патент EP0693005 B1 // Google Patents. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.google.com.na/patents/EP0693005B1?cl=en>

14. Morsi, Y.S., Atapattu, D.D., Gray N.B. & Yang, W. Numerical analysis of turbulent swirling flow. Computational Engineering: Seoul, Korea, p.107, 1993
15. Wood J., Hoang J., Hughes S. Energy efficiency of the Outotec Ausmelt process for primary copper smelting // JOM, vol. 69 / The Minerals, Metals & Materials Society, 2017, p. 1013-1020
16. Hughes S., Reuter M., Kaye A. Ausmelt technology – developments in copper // Metalexpo 2007 / SAIMM, 2008, p. 147-162.
17. Mounsey E.N., Li H., and Floyd J.M.: Copper 99—Cobre 99, TMS Conf., Phoenix, AZ, 1999, TMS, Warrendale, PA, 1999, pp. 357–70.
18. Matusiewicz R.W., Lin S.L. Large Scale Copper Smelting using Ausmelt TSL Technology at the Tongling Jinchang Smelter. 2008.
19. Alvear G.R. Feasibility to Profitability with Copper Isasmelt. 2008
20. Pengfu Tan - Modeling and control of copper loss in smelting slag, JOM December 2011, Volume 63, Issue 12, pp 51-57
21. А.И. Вольхин, Е.И. Елисеев В.П. Жуков. Черновая медь и серная кислота / Челябинск: Полиграфическое объединение «Книга», 2004. Т. 1. 480 с.
22. Жуков В.П. Научные основы и технология переработки сульфидно-оксидных и металлических расплавов с использованием продуктов сгорания природного газа / автореф. докт. дисс. Екатеринбург, УГТУ, 1998, 47 с
23. Schlesinger M.E. Extractive metallurgy of copper / 5th edition, Elsevier, 2011, 441 p.
24. Россинский Е.Е. Металлургические шлаки медно-никелевой промышленности Заполярья - Л.: Наука, 1974. - 284 с.
25. Шмонин Ю.Б. Пирометаллургическое обеднение шлаков цветной металлургии - М.: Металлургия, 1981. — 132 с.
26. Herrera E., Mariscal L. Influence of the CaO, Al₂O₃ and Fe₃O₄ content in the slag of the Isasmelt furnace at Southern Peru Ilo smelter // Pyrometallurgy Towards Clean Metallurgical Processing 2012 / Proceedings of the 51st Annual Conference of Metallurgists of CIM, 2012, p. 159-166.

27. Herrera E., Mariscal L., Isasmelt slag chemistry and copper losses in the rotary holding furnaces slag at Ilo smelter // Molten 2009 / VIII International conference on molten slags, fluxes and salts, Santiago, Chile, 2009, p. 131-138
28. Herrera E., Mariscal L., Changes in the ISASMELT Slag Chemistry at Southern Peru Ilo Smelter // Proceedings of Copper 2010, volume 3/ GDMB, Hamburg, Germany, 2010, p. 749-761
29. Жао Б., Жак Е., Хайес П. Характеристики шлака Isasmelt и агломатериалов свинцовых шахтных печей // Isasmelt.com [Электронный ресурс]. Порядок доступа:
[http://www.isasmelt.com/EN/Publications/Technical%20Papers/Характеристики
 шлака Isasmelt и агломатериалов свинцовых шахтных печей.pdf](http://www.isasmelt.com/EN/Publications/Technical%20Papers/Характеристики_шлака_Isasmelt_и_агломатериалов_свинцовых_шахтных_печей.pdf)
30. Базаняк З., Палиге Я., Михалик Е. Исследования распределения меди между шлаком и штейном // Симпозиум «Применение радиоизотопов в металлургии», сборник докладов / Прага 5-Эбраслав, 1982, 323 с.
31. Pengfu Tan EPD Congress 2004, ed. M.Schlesinger / Warrendale, PA: TMS, 2004, pp. 411–422.
32. Fung L., Fountain C., Prince M, Pengfu Tan, “RHF Sampling Trial Data” / Internal document, Xstrata Copper, Mount Isa, Queensland, Australia, April 2007.
33. С.Н. Харламов Алгоритмы при моделировании гидродинамических процессов / Томск. Изд-во ТПУ, 2008.- 80 с.
34. Явойский В.И., Дорофеев Г.А., Повх И.Л. Теория продувки сталеплавильной ванны. – М., Металлургия, 1974. – 496 с.
35. Morsi, Y.S. On the analysis of top submerged swirl gas injection. Metallurgical Review of MMIJ., 15(2), pp. 184-201
36. Iguchi M., Tomida T., Nakajima K., Morita Z Cold Model experiments on mass transfer from a solid body immersed in vertical bubbling jets / Tetsu-to-Hagane, 78, 1992, p. 1786
37. Iguchi M., Tomida T., Nakajima K., Morita Z Mass transfer from a solid body immersed in a cylindrical bath with bottom gas injection / ISIJ Int., 1993, p. 728

38. Iguchi M., Okita K, Nakatani T, Kasai N. Structure of turbulent round bubbling jet generated by premixed gas and liquid injection / Int. J Multiphase flow 23, 1997, p. 249-262
39. Iguchi M., Takeuchi H, Morita Z The flow field in air-water vertical bubbling jets in a cylindrical vessel / Tetsu-to-Hagane 76, 1990, p. 699-706
40. Iguchi M., Takeuchi H., Morita Z The flow field in air-water vertical bubbling jets in a cylindrical vessel / ISIJ Int. 31, 1991, p. 246-253
41. Diaz M.C., T. Iida, S.V. Komarov, M. Sano, Mixing characteristics under gas injection through rotary lance submerged in liquid bath / ISIJ International, 1995. 35(5): p. 464-471
42. Fabritius, T.M.J., Kurkinen P.T., Mure P.T., Härkki J.J., Vibration of argon-oxygen decarburisation vessel during gas injection / Ironmaking and Steelmaking, 2005. 32(2): p. 113-119.
43. Xia, J.L., Ahokainen T., Holappa L., Analysis of flows in a ladle with gas-stirred melt / Scandinavian Journal of Metallurgy, 2001. 30(2): p. 69-76.
44. Копылов Н.И., Смирнов Н.П., Мечев В.В., Тогузов М.Н.// Цветные металлы. 1992.№5. С. 22-24.
45. Копылов Н.И., Смирнов М.П., Мечев В.В. и др. Расслаивание в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{FeO}$ // Теория процессов производства тяжелых цветных металлов. Сб.научн. тр. ин-та Гинцветмет.1991, с.19-21.
46. Манцевич И.М., Ванюков А.В., Васкевич А.Д. и др. // Цветные металлы.1986.№3.С.21-23.
47. Чучмарев С.К., Есин О.А., Бармин Л.Н. // Изв. вузов. Черная металлургия, 1961. N8. С. 82.
48. Новохатский И.А. Газы в окисных расплавах .- М: Металлургия, 1975.- с. 216.
49. Исследование кинетики взаимодействия сульфидов железа и меди с продуктами полного сгорания природного газа. Жуков В.П., Худяков И.Ф., Агеев Н.Г.- В кн.: Сульфидные расплавы тяжелых металлов. М.: Наука, 1982, С.11-115.

50. Алешкевич В.А., Деденко Л.Г., Караваев В.А. Механика сплошных сред. Лекции. М.: Физфак МГУ, 1998
51. Perez-Tello M., Trado-Ochoa J.A., Sohn H.Y. Size distribution analysis for copper matte particles oxidized under flash-converting conditions // JOM №10/2002 / Springer, 2002, p. 27-30
52. Floyd J.M. Mervyn Willis Symp. and Smelting and Refining Course, University of Melbourne, Melbourne, Australia, 1992, pp. 13:1–13:51.
53. Явойский В.И., Близнюков С.А., Вишкарев А.Ф. Включения и газы в сталях / М: Металлургия, 1972 г., 245 с.
54. Сурин В.А., Назаров Ю.Н. Массо- и теплообмен, гидрогазодинамика металлургической ванны / М: Металлургия, 1993 г., 352 с.
55. Кинетика окисления серы и закиси железа в ферритно-кальциевом расплаве системы $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-[S]}$ / М.Д. Галимов, Л.И.Галкова. Л.Н.Бажанов // в сб. статей Исследование окислительно-восстановительных процессов в оксидно-сульфидных и металлических системах. Свердловск: УНЦ АН СССР.1980. С. 41-70.
56. В.М. Рамм. Абсорбция газов. М.: Химия. 1976. 655 с.
57. И.Т. Гороновский, Ю.П.Назаренко, Е.Ф.Некряч. Краткий справочник по химии. Киев. Наукова думка. 1974. 991 с.
58. Теория пирометаллургических процессов / А.В.Ванюков, В.Я.Зайцев. М.Металлургия.1993. 384 с
59. В.П.Жуков, Г.В.Скопов, С.И.Холод /Пирометаллургия меди Екатеринбург. АХУ УрО РАН, 2016. 640 с.
60. Зиниград М.И., Топорищев Г.А., Найденов В.А./ Изв.вузов Цветная металлургия. 1981, №1, с,29., М.Д. Галимов, Л.И.Галкова. Л.Н.Бажанов // в сб. статей Исследование окислительно-восстановительных процессов в оксидно-сульфидных и металлических системах. Свердловск: УНЦ АН СССР.1980. С. 21.
61. Растворение твердых фаз в металлургических расплавах /Лепинских Б.М., Востряков А.А., М: Наука.1978.148 с.

62. Плавка в жидкой ванне/ А.В.Ванюков, В.П. Быстров, А.Д. Васкевич и др. М.: Металлургия. 1988. 208 с
63. А.И.Окунев, М.Д. Галимов. /Окисление железа и серы в окисдно-сульфидных системах. М.: Наука. 1983. 126 с.
64. Гришанкина Н.С. Исследование поведения расплавленного сернистого железа применительно к условиям плавки медного сульфидного сырья в распыленном состоянии / Автореферат дисс... канд. техн. наук. Алма-Ата, 1971, 20 с.
65. Кожухметов С.М., Гришанкина Н.С., Пензимонж И.И. / Некоторые закономерности окисления расплавленных сульфидов железа и меди //В кн: Сульфидные расплавы тяжелых металлов. М.: Наука.1983.с.138
66. Laakkonen, M., V. Alopaeus, and J. Aittamaa, The determination of parameters for bubble breakage and coalescence functions for gas-liquid systems in a mixed tank AIChE 2002 Annual Meeting, 2002: p. 174b-200.
67. Fang L., Wen Z., Zhang S. Analysis of the dynamic characteristics of two-phase flow based on the technology of acoustic emission / 3rd International Conference on Material, mechanical and manufacturing engineering (IC3ME 2015), 2015, p. 1173-1177.
68. Патент США №5392635А.
69. Явления переноса / Р. Берд, В. Стюард, Е. Лайтфут. М.:Химия. 1974. 678 с
70. Основы теплопередачи / М.А Михеев, И.М. Михеева. М.: Энергия, 1977.
71. Абсорбция газов./ В.М. Рамм. М.: Химия. 1976. 655 с
72. Теория пирометаллургических процессов. /А.В.Ванюков, В.Я.Зайцев.М.:Металлургия.1973. 804 с