

铅冶炼富氧侧吹炉余热锅炉积灰 结焦分析及预防

阳自霖 闫友 陈坤 胡卫文 余国徽
(湖南水口山有色金属集团有限公司, 湖南衡阳 421513)

[摘要] 某铅冶炼厂富氧侧吹炉余热锅炉积灰结焦严重, 烟气通道变小, 烟气大量外溢, 导致系统无法正常生产。本文主要分析了积灰结焦的主要成分、形成机理及形成原因, 并针对性地提出了减少结焦的措施, 预防结焦生成。余热锅炉积灰结焦主要受二次风量、炉料成分、侧吹炉工艺控制、负压等因素影响。通过合理控制侧吹炉二次风量、降低入炉料底吹炉高铅渣的含硫量、控制有害元素的投入比例、合理控制侧吹炉的还原气氛和负压等措施, 基本上解决侧吹炉余热锅炉积灰结焦问题, 清灰时间大幅度地减少, 由原来的 90 h 减少值 15 h, 侧吹炉月作业率由 89% 提高至 94%。

[关键词] 余热锅炉; 结焦; 形成机理; 形成原因; 熔融; 预防措施

[中图分类号] TF812 [文献标志码] B [文章编号] 2097-2423(2023)06-0053-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.06.010

0 前言

某铅冶炼厂富氧侧吹还原炉由于生产负荷变化、矿料(高铅渣、氧化矿、白石和粒煤等)成分较杂、工艺控制不当等因素的影响, 余热锅炉积灰结焦问题比较严重。2022 年 3—5 月因余热锅炉积灰结焦严重, 烟气通道变小, 导致系统负压差, 烟气大量外溢, 系统无法正常生产, 被迫停产进入检修。经锅炉内部检查发现, 主要结焦区域为余热锅炉的对流室 1 区(第一组对流管束), 积灰体烧结严重且硬度大, 但是对流室 2 区和 3 区几乎不积灰。清理方式

为停炉人工清理, 难度大, 耗时长, 带来经济损失的同时, 也存在安全隐患。为了解决铅冶炼余热锅炉积灰结焦问题, 减少停炉清理时间, 对积灰结焦形成机理、形成原因等方面进行综合分析, 提出解决问题的相应措施。

1 积灰结焦成分及形成过程分析

1.1 积灰结焦成分分析

侧吹炉结焦积灰体 XRF 化验分析结果见表 1, 锅炉结焦样和烟灰样化验结果分别见表 2 和表 3。侧吹炉结焦积灰体如图 1 所示。

表 1 侧吹炉结焦积灰体 XRF 化验分析结果

位置	PbO	CdO	ZnO	Sb ₂ O ₅	S	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	BaO	CaO
内层	31.22	31.73	21.38	5.88	3.14	1.13		1.31	2.22	
截面	49.70	26.03	7.59	4.68	4.19	1.27	1.06			1.46
表层	46.52	25.34	14.42	4.69	4.17	1.27				

1) 从表 1~表 3 可以看出, 积灰样 Pb、Cd、Zn、S、CaO 含量最多, 其次是 Sb、Fe、As 等成分。由图 1 可以看出, 积灰结焦体内层呈橘黄色、淡黄色; 贴壁侧积灰体较薄, 较为致密, 截面呈红褐色, 断面粗糙, 呈颗粒状, 部分呈熔融烧结状态且有气孔; 表层呈灰白色, 带金属光泽, 呈细粉状, 灰颗粒粒径较小。

2) 由表 3 可知, 结焦烟灰含 Pb 量最高接近

[收稿日期] 2023-11-07

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2018YFC1903302)

[作者简介] 阳自霖(1977—), 男, 湖南衡阳人, 工程师, 主要从事铅锌选冶和新产品开发工作。

[引用格式] 阳自霖, 闫友, 陈坤, 等. 铅冶炼富氧侧吹炉余热锅炉积灰结焦分析及预防[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(6): 53-57.

表2 3月27日和4月29日侧吹炉锅炉结焦样化验结果

样品	Pb	Zn	全 S	Cd	SiO ₂	FeO	CaO	As
3月27日结焦样	50.27	18.30	7.47	10.56	0.28	0.50	5.03	3.58
4月29日结焦样	49.35	10.78	6.03	13.95	0.22	0.35	10.56	—

表3 5月24日取侧吹炉锅炉结焦灰样化验结果

样品	Pb	Zn	全 S	Cd	SiO ₂	FeO	CaO	As
侧锅炉壁灰	59.74	5.2	10.87	8.44	1.20	0.17	7.2	1.50
侧锅炉吊管一层灰	39.83	4.48	8.39	9.18	0.48	0.34	6.46	3.92
侧吊管中层灰	59.85	8.36	3.55	2.38	1.14	0.51	1.57	1.79
侧吊管外层灰	56.71	6.90	11.84	7.62	0.88	0.34	6.14	0.68

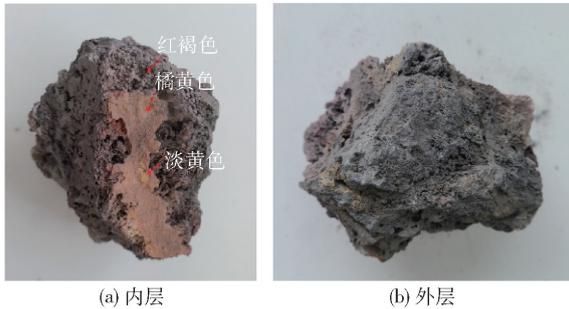


图1 侧吹炉结焦积灰体

60% (一般含 Pb 量为 40% ~ 50%), 全 S 含量最高接近 12%。这是由于侧吹炉中的 PbS、S、CO、MeS、C_nH_m 和 C 等物质进入余热锅炉内发生还原反应和交互反应,生成单质铅,同时在对流室 1 区发生二次燃烧放出大量热,烟灰呈熔融状态,容易粘结在锅炉壁和吊管上。

3) 由表 1 ~ 表 3 可知,烟灰中 Cd 元素含量较高,这是因为在侧吹炉的强还原气氛条件下,Cd 的化合物被还原成 Cd 蒸汽进入余热锅炉。由于灰样存在低熔点物质 CdS^[1],在对流室 1 区的温度下易产生液相,容易富集在贴近水冷壁侧(内层)和吊管一层。

4) Zn 和 ZnSO₄ 等物质形成的低温共熔体,在高温区域处于气相挥发状态,当锅炉负荷变化引起火焰温度变化,或熔体流动到温度较低的部位时,可形成灰渣沉积。

5) K₂O 含量不高,但是最活跃,反应性高,熔点也低,在 600 ~ 800 °C 时就开始挥发分解,常与弱酸阴离子(硅酸、硅铝酸)相结合,在灰渣沉积的初始薄层中占主导地位。而烟灰中的氧化钙 CaO 含量最低为 1.57%,最高为 10.56%。冶炼时(温度 850 °C 以上),CaCO₃ 分解成 CaO, CaO 与烟气中的 SO₃ 生成 CaSO₄, CaSO₄ 具有黏性,可继续捕捉飞灰,当飞灰变厚时内层即形成硬结^[2]。

6) 图 3 中的橘黄色成分主要为 PbO, PbO 熔点为

886 °C,在高温下稳定。PbO 是良好的助熔剂,可与许多金属氧化物形成易熔的低温共晶体和化合物。PbO 可与 SiO₂、Fe₂O₃ 形成硅酸盐或铁酸盐,也可与 CaO、MgO 等形成铅酸盐,还可与 Al₂O₃ 形成铝酸盐。在 PbO 过剩的情况下,难熔的金属氧化物会形成易熔物。在余热锅炉管束工作温度范围内,低熔点的黏性共熔物质极易粘附于管束面形成积灰。

7) 图 3 中的淡黄色成分应为 Sb₂O₅,其分解温度为 380 °C。当熔融状态的 Sb₂O₅ 遇到温度较低的管束壁面,会冷凝并粘附于其表面易形成积灰。

1.2 积灰结焦形成过程

1.2.1 初始层形成

换热管束壁面与烟气温度相差较大,烟气中的 PbO、Sb₂O₅、碱金属和碱金属化合物等黏性物质在换热管束表面迅速冷凝,同时捕集烟气中的飞灰颗粒,导致积灰迅速增长。积灰往往都是从由气相凝结颗粒组成的薄膜开始的,从初始层到灰渣沉积开始生长的过程可理解为一个突变的过程,且积灰组分表现为选择性沉积,取决于撞击颗粒的黏附倾向以及沉积表面的捕集能力^[3]。

1.2.2 积灰生长阶段

熔融的黏性物质不断捕集飞灰颗粒,润湿飞灰颗粒表面,导致积灰增长。随着积灰表面温度升高,其外表面处于熔融状态或半熔融状态,捕集撞击颗粒的能力增大,管道迎风面积灰生长速度加快。对流受热面各阶段的积灰形式表现为非一致性,由颗粒尺寸和组分不同的连续层累积而成。表面具有气相凝结产物的飞灰颗粒不断沉积到对流受热面上,且相互之间发生粘结,同时由于气流涡效应,锅炉管束背风面也可形成积灰^[4]。锅炉管束积灰示意图如图 2 所示。

1.2.3 烧结固化阶段

积灰体内部熔融物质起到类似于毛细管力的作

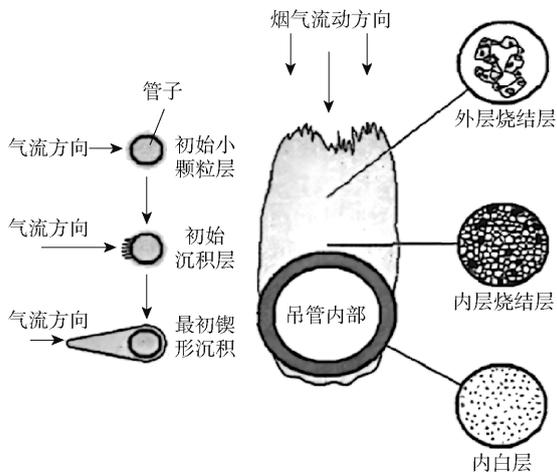


图2 锅炉管束积灰示意图

用,伴随着液相烧结发生,焦体内部逐渐硬化。由于锅炉工作温度较低,焦体断面只有部分烧结,而未发生完全烧熔,因此烧结固化阶段是最关键的过程。当烟气温度超过某一组分的熔点时,因而形成液相^[3]。

1) 粘结阶段: 烧结初期, 颗粒间的原始接触点或面转变成晶体结合, 即通过成核、结晶长大等原子过程形成烧颈。

2) 烧颈长大阶段: 原子向颗粒结合面大量迁移, 使烧颈扩大, 颗粒间的距离缩小, 形成连续的孔隙网络; 同时由于晶粒长大, 晶界越过孔隙移动, 而被晶界扫过的地方, 孔隙大量消失。

3) 闭孔隙球化和缩小阶段: 当烧结体密度达到90%以后, 多数孔隙被完全分隔, 闭孔数量增加, 孔隙趋近球形并不断缩小。焦体内部不断烧结固化, 变得坚硬, 表层仍然处于熔融状态, 不断捕集烟气中的飞灰颗粒, 周而复始, 焦体不断增大。

烧结过程孔隙变化如图3所示。

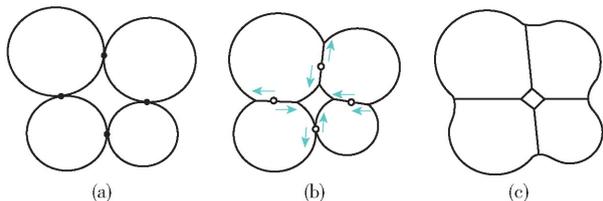


图3 烧结过程孔隙变化示意图

2 锅炉结焦原因分析

2.1 炉料的影响

在结焦的影响因素中, 炉料的特性起主要作用。侧吹炉在处理底吹炉高铅渣过程中还要搭配处理各种成分复杂氧化铅精矿。由于该冶炼厂底吹炉的原料是成分复杂铅精矿, 入炉物料多时可达数十种, 成

分复杂, 杂质含量较高, 产出的高铅渣中硫、砷、镉、钾、钠、钙等含量较高; 另外, 入炉氧化矿粒度细呈粉末状, 未进行制粒, 高细度原料在系统负压及高温烟气带动下, 易直接进入锅炉, 原料中的大部分铅、硫和部分锌等杂质元素在高温熔炼下进入烟气中, 导致锅炉结焦的产生。

2.2 二次风量过低

在正常情况下, 熔炼产生的烟尘伴随烟气进入余热锅炉被冷却。因该侧吹炉使用粒煤作为还原剂及热量来源, 在实际控制过程中会产生大量一氧化碳及未燃烧完全的煤灰, 需要在二次风口区进行燃烧, 避免它们进入锅炉造成二次燃烧引起炉膛内温度过高, 导致部分灰尘呈熔融状态或半熔融状态, 这部分灰尘颗粒若未得到足够冷却变成凝固状态, 便具有较高的粘结能力, 易产生结焦。

2.3 侧吹炉熔炼工艺操作不当

由于操作不当造成侧吹炉喷炉故障, 喷溅产生的细小熔体被烟气夹带进入余热锅炉, 遇水冷壁及吊管后粘结产生结焦。烟道炉结焦成分分析(表1)结果表明, 直升烟道区域结焦含铁量较高, 而铁化合物熔点高, 不易挥发, 这说明此处结焦是由熔体喷溅夹带形成的。另外在吹炼过程中煤加入过量导致氧煤比过低, 形成大量的一氧化碳和煤灰进入余热锅炉, 二次燃烧使部分积灰烧结。

2.4 侧吹炉系统负压控制不合理

为解决侧吹炉系统负压不足的问题, 2021年大修改造时, 取消了侧吹炉工艺段漏点多的表面冷却器, 降低系统漏风率。改造后, 布袋收尘出口端的负压由原来的 -800 Pa 提高到 -350 Pa 左右就能满足生产需要。但由于表面冷却器的拆除, 布袋收尘器进口烟气温度时常达到 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (会烧坏布袋), 为了控制温度需要频繁打开空气进风阀降温, 从而导致侧吹炉负压无法满足工艺需要, 进入余热锅炉的烟气流速不稳定。因为余热锅炉的烟气通道是“S”型, 烟气经由下降烟道进入辐射室及对流室1区时, 因截面积迅速增大, 烟气速度下降, 特别在对流室1区, 烟气向上流动, 在重力作用下烟灰集中降落, 造成积灰(图4)^[5]。根据余热锅炉的温度监测数据(表4), 辐射室温度超过 $540\text{ }^{\circ}\text{C}$, 对流室1区超过 $410\text{ }^{\circ}\text{C}$, 可能积灰。此外, 因负压不足, 含CO等可燃物的烟气集中在对流室1区发生二次燃烧, 热量得不到有效交换, 造成沉积的烟灰在温度超过 $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时呈熔融状态, 最终形成结焦。

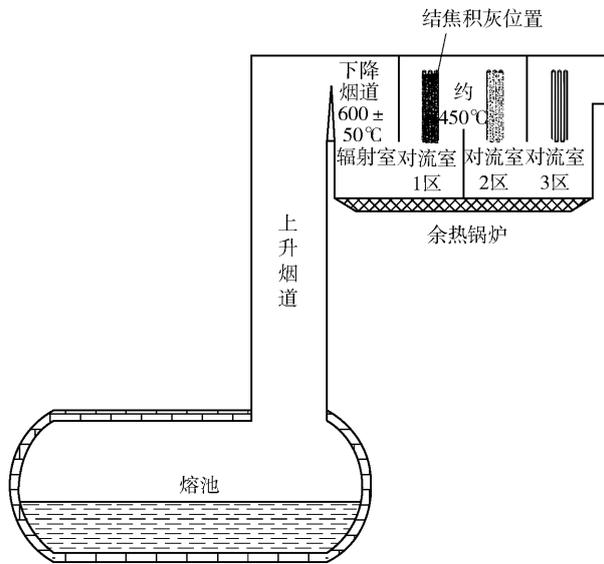


图4 锅炉管束结焦积灰区域示意图

表4 余热锅炉的辐射室和对流室1区最低和最高温度

℃

位置	4月28日—		5月6日—		5月9日—		5月15日—		5月20日—		5月25日—		6月1日—	
	5月1日		5月9日		5月11日		5月18日		5月22日		5月26日		6月4日	
	最低温	最高温	最低温	最高温	最低温	最高温	最低温	最高温	最低温	最高温	最低温	最高温	最低温	最高温
辐射室温度	420	460	420	510	470	540	540	650	470	580	440	520	400	490
对流室1区温度	340	380	350	430	390	440	470	630	430	490	380	440	350	400

3) 底吹炉搭配处理的锌系统铅渣、银浮渣及烟灰混合料比例控制在30%左右,在放渣时该比例适当地下调2%~3%,避免因放渣过程中液面降低导致铅渣和银浮渣未完全反应,被高铅渣夹带排出。

4) 定期对配料系统计量秤校正,保证电子秤配料比例的准确性,同时确保底吹炉下料稳定、氧料比的准确控制,避免因氧料比过低,造成反应不彻底,导致高铅渣含硫量高。

3.2 严格控制物料有害元素投入比例

严格控制物料有害元素投入比例^[6],采取以下几方面的措施。

1) 化验底吹炉烟灰中的Cd含量,如果超过20%,对烟灰作外售处理,减少Cd进入侧吹炉系统。

2) 严格控制高Cd物料的搭配比例,避免集中处理造成Cd的富集^[7]。

3) 严格控制侧吹炉所用的造渣补钙溶剂白石质量,要求粒度控制为5~20mm,防止白石被抽入锅炉内,形成CaSO₄继续捕捉飞灰等黏性物质。

4) 降低含碱金属物料(碱泡渣)使用量或停止使用。

3.3 控制合理的侧吹炉二次风量

提高侧吹炉二次风量,由原来的3500 Nm³/h

3 防止锅炉结焦的对策措施

3.1 降低底吹炉高铅渣含硫量

因侧吹炉处理的是底吹炉高铅渣,所以降低高铅渣含硫量很重要。高铅渣含硫量应控制在1%以内,避免硫化物及硫酸盐量过大对余热锅炉产生影响。

1) 控制底吹炉粒料的成分,一般有效硫含量控制在12.5%~13.5%,总硫含量不超过16.0%,FeO-SiO₂-CaO三元渣型中的FeO/SiO₂=1.4~1.8;CaO/SiO₂=0.4~0.8,渣温要达到1050~1100℃,以便有利于硫酸盐的分解。

2) 优化干燥窑的工艺操作,保证锌系统铅渣和银浮渣的干燥量大于180 t/d,含水率控制在10%~12%,减少入炉物料水分和减小物料粒度,从而有利于物料混合均匀,使物料在底吹炉得以充分反应。

提高到4000 Nm³/h,将烟气中的可燃成分(包括S、CO、MeS、C_nH_m和C等)充分燃烧,减少余热锅炉内二次燃烧放出的热量,降低辐射区和对流室1区的温度。

3.4 合理控制侧吹炉的还原气氛

控制侧吹炉的还原气氛,避免长期过度还原,减少Zn、As和Sb等金属化合物被还原进入烟灰中,同时减少烟气中的CO及未完全燃烧的煤进入余热锅炉内,避免发生二次反应放出大量热,使烟灰温度过高呈熔融状态和烧结。

1) 适当降低混合风量,控制在3800~4000 Nm³/h,同时将氧气浓度控制在50%~55%,适当减少煤的使用量。

2) 控制侧吹炉进渣、还原、放渣3个阶段的吹炼时间和氧过剩系数α(即氧煤比),避免CO和未完全燃烧的煤灰进入余热锅炉发生强烈的二次燃烧,导致对流区温度超高。

3.5 合理控制侧吹炉余热锅炉的负压

为了使烟气在侧吹炉余热锅炉内均匀分布,避免因负压不足大量烟气集中在辐射室和对流室1区,需要采取以下措施。

1) 由于侧吹炉烟气进入环保离子胺脱硫系统

处理,因此需要将环保离子胺脱硫风机频率控制在不低于45 Hz;烟化炉和干燥窑的烟气也进入环保离子胺脱硫系统处理,必要时降低烟化炉和干燥窑风机频率,确保侧吹炉系统负压满足要求。

2)当工艺布袋除尘器的进口烟气温度出现报警时,需要打开工艺布袋除尘器空气冷风阀进行降温。相应地提高侧吹炉工艺烟气风机频率应,一般控制在30~35 Hz,具体根据现场生产实际情况进行调整。

3)在处理量增加之前省煤器漏水频繁且工艺布袋除尘器进口温度长期低于100℃,因此取消了漏水频率高的2组省煤器蛇形管,目前只有2组正常运行。由于2021年大修又拆除了漏点多的烟气表面冷却器,烟气降温效果变得更差。为了解决布袋除尘器温度超高问题,需修复漏水2组省煤器蛇形管,提高烟气降温效果,从而降低布袋收尘器的空气进风阀调整频率,稳定系统负压。

4 运行情况

采取上述措施后,侧吹炉停车时间大幅减少,由之前的约90 h减少至15 h,给生产创造了有利条件,减少了工作量,同时侧吹炉月作业率由原来的89%提高到94%,每月侧吹炉高铅渣处理量增加900 t以上,也降低了侧吹炉停炉时间长带来的工艺风险。

5 结束语

通过采取一系列的措施,侧吹炉余热锅炉结焦的问题基本得到解决。目前,侧吹炉只有少量的烟灰,未发生结焦,避免了烟道结渣清理可能带来的人员和设备危害。余热锅炉的结焦问题是关系冶炼工艺能否正常运行、余热利用能否成功的关键所在。了解冶金炉窑高温烟气、烟尘结焦的机理可从根本上解决余热锅炉的结焦问题,从而保证冶炼工艺、余热锅炉的顺利运行。

[参考文献]

- [1] 王辉. 镉在铅烧结-鼓风机熔炼过程中的行为、分布、危害及其回收[J]. 湖南有色金属(2):100-106.
- [2] 唐再生,刘志恒. 冶金炉窑高温烟尘结焦机理分析及解决方案探讨[J]. 稀有金属与硬质合金,2018,46(4):29-31,36.
- [3] 徐静,于明正,杨依茂. 减少侧吹炉锅炉结焦的生产实践[J]. 中国有色冶金,2022,51(2):83-88.
- [4] 赵晓辉. 基于矿物质赋存形态与转变过程的炉内灰渣沉积研究[D]. 杭州:浙江大学,2007.
- [5] 王志超. 富氧侧吹熔炼炉余热锅炉结焦分析及预防[J]. 有色矿冶,2018,34(8):38-40.
- [6] 吕军. 富氧底吹熔炼系统直升烟道结焦问题的研究[J]. 有色冶金节能,2022,38(6):16-19,25.
- [7] 王述民,陆永森. 双底吹熔炼铅工艺锡镉的分布机理及治理方法[J]. 云南冶金,2018(3)6:63-65.

Analysis and Prevention of Ash Deposition and Coking in Waste Heat Boiler of Oxygen-Enriched Side-Blown Furnace in Lead Smelting

YANG Zilin, YAN You, CHEN Kun, HU Weiwen, SHE Guohui

Abstract: The waste heat boiler of oxygen-enriched side-blown furnace in a lead smelter has serious fouling and coking, the flue gas channel becomes smaller, and a large amount of flue gas overflows, resulting in the system unable to produce normally. This paper mainly analyzed the main components, formation mechanism and causes of ash deposition and coking, and put forward measures to reduce coking and prevent coking. The fouling and coking of waste heat boiler are mainly affected by secondary air volume, furnace charge, side-blown furnace process control, negative pressure and other factors. By reasonably controlling the secondary air volume of the side-blown furnace, reducing the sulfur content of the high-lead slag in the bottom-blown furnace, controlling the input ratio of harmful elements, and reasonably controlling the reducing atmosphere and negative pressure of the side-blown furnace, the problem of ash deposition and coking in the waste heat boiler of the side-blown furnace was basically solved. The cleaning time was greatly reduced, from the original 90 h to 15 h, and the monthly operation rate of the side-blown furnace was increased from 89% to 94%.

Key words: waste heat boiler; coking; formation mechanism; formation causes; melting; preventive measures