ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

P.3353/07

Piotr KAPIAS

ANALIZA MOŻLIWOŚCI ROZWOJU PROCESÓW METALURGICZNYCH STOSOWANYCH W HUTNICTWIE CYNKU

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

GLIWICE 2007

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYTY NAUKOWE
Nr 1758

P. 3353/07

Piotr KAPIAS

ANALIZA MOŻLIWOŚCI ROZWOJU PROCESÓW METALURGICZNYCH STOSOWANYCH W HUTNICTWIE CYNKU

GLIWICE 2007

Opiniodawcy
Prof. dr hab. inż. Krzysztof FITZNER
Prof. zw. dr hab. inż. Zbigniew GÓRNY

Kolegium redakcyjne
REDAKTOR NACZELNY – Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ
REDAKTOR DZIAŁU – Dr hab. inż. Michał ŻELECHOWER
Prof. nzw. w Politechnice Śląskiej
SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Elżbieta LEŚKO

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324-802X

© Copyright by
Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
Gliwice 2007

Spis treści

Skróty stosowane w tekście 7
I. Wprowadzenie 15
II. Aktualny stan w zakresie produkcji cynku w Polsce 17
III. Cel i zakres pracy 19
IV. Ogólna charakterystyka modeli symulacyjnych analizowanych procesów 21
V. Modelowanie procesu prażenia fluidyzacyjnego koncentratów cynku 23
V.1. Konstrukcja modelu 24
V.2. Parametry wejścia 25
V.3. Parametry wyjścia 26
V.3.1.Równania więzów 27
V.3.2.Funkcja celu 30
V.4. Struktura matematyczna modelu FLU_v.1 30
V.5. Algorytm obliczeniowy 31
V.6. Symulacja procesu fluidyzacyjnego prażenia materiałów cynkonośnych 34
VI. Modelowanie procesu przerobu materiałów cynkonośnych metodą fumingowania 43
VI.1. Konstrukcja modelu 45
VI.1.1.Parametry wejścia 46
VI.1.2.Parametry wyjścia 46
VI.1.3.Równania więzów 46
VI.1.4. Funkcja celu 47
VI.2. Struktura matematyczna modelu FUM_v.1 47
VI.3. Algorytm obliczeniowy programu FUM_v.1 48
VI.4.Symulacja procesu fumingowania żużla 49
VII. Modelowanie warunków pracy strefy dysz pieca szybowego ISF 57
VII.1. Opis modelu PS_v.1 59
VII.1.1. Parametry wejścia 61
VII.1.2. Parametry wyjścia 61
VII.1.3.Równania więzów 61
VII.2. Struktura matematyczna modelu PS_v.1 65
VII.3. Algorytm obliczeniowy modelu PS_v.1 66
VII.3.1. Normalizacja modelu 67
VII.4. Symulacja warunków przerobu spieku cynkowo – ołowiowego w piecu szybowym 67
VIII. Modelowanie procesów wymiany masy i ciepła w kondensatorze cynku pieca szybowego ISF 80
VIII.1. Zasada działania i parametry techniczne kondensatora cynku 80
VIII.2. Opis modelu 83
VIII.3. Modelowanie procesu wymiany masy w kondensatorze pieca szybowego 85
VIII.3.1. Kondensacja par cynku 86
VIII.3.2. Proces reoksydacji par cynku 87
VIII.3.3. Zmiana składu fazy gazowej 88
VIII.4. Modelowanie procesu wymiany ciepła w kondensatorze pieca szybowego 89
VIII.5. Bilans masy i ciepła 89
VIII.6. Wielkości fizyko chemiczne determinujące procesy wymiany masy i ciepła 90
VIII.6.1.Molowe ciepło właściwe 90
VIII.6.2. Prężność pary nasyconej cynku 90

VIII.6.3. Współczynniki aktywności cynku i ołowiu w stopie kondensatorowym ... 90
VIII.6.4. Molowe ciepło kondensacji par cynku ... 91
VIII.6.5. Molowe ciepło procesu reoksydacji par cynku ... 91
VIII.6.6. Lepkość dynamiczna fazy gazowej ... 91
VIII.6.7. Przewodnictwo cieplne fazy gazowej ... 92
VIII.6.8. Współczynnik dyfuzji par cynku w fazie gazowej ... 93
VIII.6.9. Współczynniki wnikania ... 95
VIII.7. Rozwiązanie układu równań różniczkowych ... 95
VIII.8. Normalizacja modelu ... 97
VIII.9. Symulacja procesu kondensacji par cynku w kondensatorze pieca szybowego ISF ... 97
IX. Dyskusja wyników pracy ... 109
X. Wnioski ... 116
Literatura ... 120
Streszczenie ... 125

Contents

List of symbols 7
I. Introduction 15
II. The current state of zinc production in Poland 17
III. The goal and scope of work 19
IV. The general characteristics of simulation models of the analyzed processes 21
V. The modeling of the fluidization roasting process of zinc concentrates 23
V.1 The model structure 24
V.1.1. Input parameters 25
V.1.2. Output parameters 26
V.1.3. The constraint equations 27
V.1.4. The goal function 30
V.2. The mathematical structure of the FLU_v.1 model 30
V.3. The calculation algorithm 31
V.4. The simulation of the fluidization roasting process of zinc-bearing materials 34
VI. The modeling of the processing of zinc-bearing materials using the fuming method 43
VI.1. The model structure 45
VI.1.1. Input parameters 46
VI.1.2. Output parameters 46
VI.1.3. The constraint equations 46
VI.1.4. The goal function 47
VI.2. The mathematical structure of the FUM_v.1 model 47
VI.3. The calculation algorithm of the FUM_v.1 program 48
VI.4. The simulation of the slag fuming process 49
VII. The modeling of work conditions of the ISF shaft furnace tuyères 57
VII.1. The description of the PS_v.1 model 59
VII.1.1. Input parameters 61
VII.1.2. Output parameters 61
VII.1.3. The constraint equations 61
VII.2. The mathematical structure of the PS_v.1 model 65
VII.3. The calculation algorithm of the PS_v.1 model 66
VII.3.1. The model normalization 67

VII.4.The simulation of conditions of processing the zinc-lead sinter in shaft furnace 67
VIII. The modeling of mass and heat exchange processes in the ISF shaft furnace zinc condenser 80
VIII.1.The operation and technical parameters of zinc condenser 80
VIII.2.The model description 83
VIII.3.The modeling of mass exchange process in shaft furnace condenser 85
VIII.3.1.The condensation of zinc vapors 86
VIII.3.2.The process of zinc vapor reoxidation 87
VIII.3.3.The modification of gas phase composition 88
VIII.4.The modeling of heat exchange process in shaft furnace condenser 89
VIII.5.The balance of mass and heat 89
VIII.6.The physicochemical quantities determining the mass and heat exchange processes 90
VIII.6.1.The molar specific heat 90
VIII.6.2.Saturated zinc vapor pressure 90
VIII.6.3.The coefficients of zinc and lead activity in condenser alloy 90
VIII.6.4.The molar heat of zinc vapor condensation 91
VIII.6.5.The molar heat of zinc vapor reoxidation process 91
VIII.6.6.The dynamic gas phase viscosity 91
VIII.6.7.The gas phase heat conduction 92
VIII.6.8.The coefficient of zinc vapor diffusion in gas phase 93
VIII.6.9.The penetration coefficient 95
VIII.7.The solution of differential equation system 95
VIII.8.The model normalization 97
VIII.9.The simulation of the process of zinc vapor condensation in the ISF shaft furnace condenser 97
IX. The discussion about results 109
X. Conclusions 116
Bibliography 120
Abstract 129

Skróty stosowane w tekście

Skróty stosowane w całym tekście.

EAFD - pyły pochodzące z procesu przerobu złomu stali w piecach elektrycznych
ISP - proces jednoczesnego otrzymywania cynku i ołowiu w piecu szybowym (Imperial Smelting Process)
ISF - piec szybowy stosowany w procesie ISP (Imperial Smelting Furnace)
STR - strefa topienia i redukcji pieca szybowego ISF
SR - strefa równowagi pieca szybowego ISF
SNW - strefa nagrzewania wsadu pieca szybowego ISF
SIM - system iniekcji materiałów do strefy dysz pieca szybowego ISF
(A) - substancja „A" jako składnik fazy żużlowej
[A] - substancja „A" jako składnik fazy metalicznej
i - indeks dolny określający rodzaj substancji
j - indeks dolny określający rodzaj pierwiastka
ε - przelicznik jednostek ciśnienia, $\varepsilon = 1.01325 \cdot 10^5$ Pa/atm

INDEKS OZNACZEŃ

Rozdział IV

ΔH - różnica pomiędzy entalpią produktów i substratów procesu, MJ/h
Δ_i - entalpia substancji „i", MJ/h
Q_{el} - ciepło przemiany elementarnej, MJ/h
V - objętość reaktora, m^3
p - ciśnienie, atm
Q - ciepło wymienione pomiędzy układem i otoczeniem, MJ/h
N_i - natężenie przepływu masy substancji „i" w substratach, kmol/h
n_i - natężenie przepływu masy substancji „i" w produktach procesu, kmol/h
Q_{str} - ciepło wymienione pomiędzy reaktorem i otoczeniem (straty ciepła), MJ/h
$\lambda_{i,j}$ - liczba moli, kmol/h
i - indeks określający rodzaj substancji, A, B,..Ω
j - indeks określający rodzaj pierwiastka, α, β, ...ω

Rozdział V

ΔH_i - entalpia substratów procesu, MJ/h

Δh_i - entalpia produktów procesu, MJ/h

T_p - temperatura procesu prażenia, K

$\%SO_2$ - stężenie dwutlenku siarki w gazach procesowych, %obj.

$\%O_2$ - stężenie tlenu w gazach procesowych, %obj.

$\%S_p$ - średnia zawartość siarki w prażonce, % mas.

r_z - średni promień ziarna prażonki, mm

η_s - stopień usunięcia siarki, % mas.

W_m - średnia wilgotność wsadu, % mas.

Rozdział VI

ΔH_i - entalpia substratów procesu, MJ

Δh_i - entalpia produktów procesu, MJ

p - ciśnienie, Pa

K_p - stała równowagi reakcji

K_{Fe} - stała równowagi reakcji

a_{FeO} - aktywność FeO w żużlu (przyjęto $a_{FeO} = 0.3$)

a_{ZnO} - aktywność ZnO w żużlu

n - strumień masy fazy gazowej opuszczającej przestrzeń reakcji, kmol

N_i - masa substancji „i" w substratach procesu odpowiednio, kmol

n_i - masa substancji „i" w produktach procesu, kmol

r_f - maksymalna szybkość procesu fumingowania, kg ZnO / Nm^3 dmuchu

C/Zn - jednostkowe zużycie węgla (wskaźnik węglowy), kg węgla/ kg Zn

Mt_f - jednostkowe zużycie metanu, Nm^3/ kg Zn

m_{ZnO} - masa zredukowanego tlenku cynku, kg

m_{Zn} - masa zredukowanego cynku, kg

m_C - masa węgla, kg

V_D - ilość dmuchu, Nm^3

X_{Zn} - ułamek molowy cynku w fazie gazowej

Rozdział VII

ΔH_i - entalpia substratów procesu, MJ/h

Δh_i - entalpia produktów procesu, MJ/h

N_i - masa substratów procesu, kmol/h

n_i - masa produktów procesu, kmol/h

n - masa fazy gazowej opuszczającej STR, kmol/h

$n_{Zn,CO,CO2,H2,H2O}$ - masa Zn, CO, CO_2, H_2 i H_2O opuszczających STR, kmol/h

ΔN_{ZnI} - masa cynku reoksydowanego w wyniku przebiegu reakcji (51) w lewo, kmol/h

ΔN_{ZnII} - masa cynku reoksydowanego w wyniku przebiegu reakcji (52) w lewo, kmol/h

ΔN_{Znc} - sumaryczna masa cynku reoksydowanego, kmol/h

ΔN_C - masa masa węgla zużytego w SR w wyniku przebiegu reakcji Boudouarda (57), kmol/h

ΔN_C - masa węgla zużytego w SR w wyniku przebiegu reakcji Boudouarda, kmol/h

ΔN_{CO2} - masa CO_2 zużytego w SR w wyniku reakcji Boudouarda, kmol/h

ΔN_{CO} - masa tlenku węgla generowanego w SR w wyniku reakcji Boudouarda, kmol/h

p - ciśnienie w STR, Pa

T_D - temperatura dmuchu, K

Ts - temperatura pod sklepieniem pieca szybowego, K

V_D - ilość dmuchu, Nm^3/h

$K_{p(i)}$ - termodynamiczne stałe równowagi reakcji, odpowiednio (51), (52) i (56), w temperaturze panującej na styku STR i SR.

K_{pFe} - termodynamiczna stała równowagi reakcji (74)

a_{FeO} - aktywność FeO w żużlu wyprowadzanym z STR (przyjęto $a_{FeO} = 0.3$)

Φ - współczynnik filtracji

η_{Zn} - stopień uzysku cynku

η_{Pb} - stopień uzysku ołowiu

Rozdział VIII

c_p - molowe ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu, J/(mol·K)

c_{Pb} - molowe ciepło właściwe ołowiu, J/(mol·K)

D_{Zn} - współczynnik dyfuzji par cynku w mieszaninie gazów, m^2/s

D_{Zn-i} - współczynniki dyfuzji par cynku w układach dwuskładnikowych Zn – i, m^2/s

F^o_c - powierzchnia wymiany ciepła, m^2

F^o_m - powierzchnia wymiany masy, m^2

F^o_r - powierzchnia reoksydacji, m^2

J_k - strumień masy cynku do powierzchni międzyfazowej, $mol/(m^2 \cdot s)$

J_r - strumień masy cynku reoksydowanego, mol/(m^2 s)

k_m - współczynnik wnikania masy, m/s

M_i - masa molowa, g/mol

m_{Pb} - masa rozproszonego stopu kondensatorowego, kg

n - liczba moli fazy gazowej w rozpatrywanej przestrzeni sekcji kondensatora kmol/h

n_i - liczba moli składnika fazy gazowej w sekcji kondensatora, kmol/h

Nu - liczba Nusselta

p - ciśnienie, Pa

p_k - ciśnienie krytyczne, Pa

p^o_{Zn} - prężność pary nasyconej cynku, Pa

Pr - liczba Prandtla

R - stała gazowa, J/(mol K)

Re - liczba Reynoldsa

Sc - liczba Schmidta

Sh - liczba Sherwooda

T - temperatura fazy gazowej, K

T^o - temperatura fazy gazowej przy powierzchni międzyfazowej, K

T_w - temperatura wrzenia, K

T_k - temperatura krytyczna, K

T_{Pb} - temperatura ołowiu, K

V_k - objętość krytyczna, m^3/mol

X_{Zn}, X_{CO2}, X_{CO}, X_{N2} - ułamki molowe składników fazy gazowej

z_k - współczynnik ściśliwości

L_{Zn} - molowe ciepło kondensacji par cynku, J/mol

ΔH_r - entalpia reoksydacji par cynku, J/mol

α - współczynnik wnikania ciepła, J/(m^2 s K)

δ - grubość warstwy dyfuzyjnej, m

γ_{Pb} - współczynnik aktywności ołowiu

γ_{Zn} - współczynnik aktywności cynku

λ - współczynnik przewodnictwa cieplnego, W/(m s)

μ - współczynnik lepkości dynamicznej, kg/(m s)

LIST OF SYMBOLS

The entire test

EAFD - dust from the processing of steel scrap in electric furnaces (Electric Arc Furnace Dust)

ISP - process of simultaneous production of zinc and plumbum in shaft furnace (Imperial Smelting Process)

ISF - shaft furnace used in the ISP process (Imperial Smelting Furnace)

STR - ISF shaft furnace melting and reduction zone

SR - ISF shaft furnace balance zone

SNW - ISF shaft furnace charge heating zone

SIM - system of material injection into the ISF shaft furnace tuyère zone

(A) - the "A" substance, a slag phase ingredient

[A] - the "A" substance, a metallic phase ingredient

i - lower index specifying substance type

j - lower index specifying element type

ε - conversion factor for pressure units, $\varepsilon = 1.01325\ 10^5$ Pa/atm

Chapter IV

ΔH - difference between the enthalpy of process products and substrates, MJ/h

Δ_i - enthalpy of the "i" substance, MJ/h

Q_{el} - infinitesimal process heat, MJ/h

V - reactor volume, m^3

p - pressure, Pa

Q - heat exchanged between the system and the environment, MJ/h

N_i - flow rate of the "i" substance mass in substrates, kmol/h

n_i - flow rate of the "i" substance in process products, kmol/h

Q_{str} - heat exchanged between the reactor and the environment (heat losses), MJ/h

$\lambda_{i,j}$ - mol number, kmol/h

i - index specifying substance type, A, B,...Ω

j - index specifying element type, α, β, ...ω

Chapter V

ΔH_i - enthalpy of process substrates, MJ/h

Δh_i - enthalpy of process products, MJ/h

T_p - roasting process temperature, K

$\%SO_2$ - sulfur dioxide concentration in process gases, % vol.

$\%O_2$ - oxygen concentration in process gases, % vol.

$\%S_p$ - average sulfur content in roasted ore, % mass

r_z - average radius of roasted ore grain, mm

η_s - sulfur removal level, % mass

W_m - average charge dampness, % mass

Chapter VI

ΔH_i - enthalpy of process substrates, MJ

Δh_i - enthalpy of process products, MJ

p - pressure, Pa

K_p - reaction equilibrium constant

K_{Fe} - reaction equilibrium constant

a_{FeO} - FeO activity in slag (assumed $a_{FeO} = 0.3$)

a_{ZnO} - ZnO activity in slag

n - stream of gas phase mass leaving the reaction area, kmol

N_i - mass of the "i" substance in process substrates, respectively, kmol

n_i - mass of the "i" substance in process products, kmol

r_f - maximum fuming process speed, kg ZnO / Nm^3 of blast

C/Zn - unit carbon consumption (carbon indicator), kg of carbon / kg Zn

Mt_f - unit methane consumption, Nm^3/ kg Zn

m_{ZnO} - reduced zinc oxide mass, kg

m_{Zn} - reduced zinc mass, kg

m_C - carbon mass, kg

V_D - blast amount, Nm^3

X_{Zn} - molar fraction of zinc in gas phase

Chapter VII

ΔH_i - enthalpy of process substrates, MJ/h

Δh_i - enthalpy of process products, MJ/h

N_i - process substrate mass, kmol/h

n_i - process product mass, kmol/h

n - mass of gas phase leaving STR, kmol/h

$n_{Zn,CO,CO2,H2,H2O}$ - mass of Zn, CO, CO_2, H_2 and H_2O leaving STR, kmol/h

ΔN_{ZnI} - mass of zinc reoxidized as a result of leftward reaction (51), kmol/h

ΔN_{ZnII} - mass of zinc reoxidized as a result of leftward reaction (52), kmol/h

ΔN_{Znc} - total mass of reoxidized zinc, kmol/h

ΔN_C - mass of carbon used in SR as a result of Boudouard's reaction (57), kmol/h

ΔN_C - mass of carbon used in SR as a result of Boudouard's reaction, kmol/h

ΔN_{CO2} - mass of CO_2 used in SR as a result of Boudouard's reaction, kmol/h

ΔN_{CO} - mass of carbon oxide generated in SR as a result of Boudouard's reaction, kmol/h

p - pressure in STR, Pa

T_D - blast temperature, K

Ts - temperature under the shaft furnace vault, K

V_D - blast amount, Nm^3/h

$K_{p(i)}$ - thermodynamic reaction equilibrium constants of (51), (52) and (56), respectively, in temperature at the junction of STR and SR

KpFe - thermodynamic reaction equilibrium constant of (74)

a_{FeO} - FeO activity in slag leaving STR (assumed $a_{FeO} = 0.3$)

Φ - filtration coefficient

η_{Zn} - zinc output level

η_{Pb} - lead output level

Chapter VIII

c_p - molar specific heat at constant pressure, J/(mol·K)

c_{Pb} - molar specific heat of lead, J/(mol·K)

D_{Zn} - coefficient of zinc vapor diffusion in gas mix, m^2/s

D_{Zn-i} - coefficients of zinc vapor diffusion in two-ingredient systems Zn – i, m^2/s

F^o_c - heat exchange surface, m^2

F^o_m - mass exchange surface, m^2

F^o_r - reoxidation surface, m^2

J_k - stream of zinc mass to inter-phase surface, mol/(m^2 s)

J_r - stream of reoxidized zinc, mol/(m^2 s)

k_m - mass penetration coefficient, m/s

M_i - molar mass, g/mol

m_{Pb} - mass of scattered condenser alloy, kg

n - number of gas phase moles in the subject condenser section area, kmol/h

n_i - number of gas phase ingredient moles in condenser section, kmol/h

Nu - Nusselt's number

p - pressure, Pa

p_k - critical pressure, Pa

p^o_{Zn} - saturated zinc vapor pressure, Pa

Pr - Prandtl's number

R - gas constant, J/(mol·K)

Re - Reynolds' number

Sc - Schmidt's number

Sh - Sherwood's number

T - gas phase temperature, K

T^o - gas phase temperature at inter-phase surface, K

T_w - boiling point, K

T_k - critical temperature, K

T_{Pb} - plumbum temperature, K

V_k - critical volume, m^3/mol

X_{Zn}, X_{CO2}, X_{CO}, X_{N2} - molar fractions of gas phase ingredients

z_k - compressibility coefficient

L_{Zn} - molar heat of zinc vapor condensation, J/mol

ΔH_r - enthalpy of zinc vapor reoxidation, J/mol

α - heat penetration coefficient, J/(m²·s·K)

δ - diffusion layer thickness, m

γ_{Pb} - plumbum activity coefficient

γ_{Zn} - zinc activity coefficient

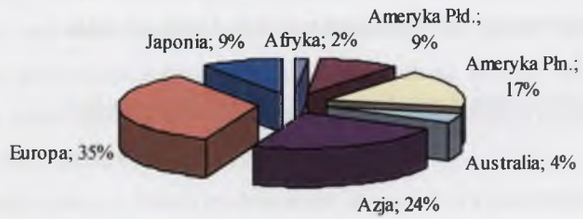
λ - heat conduction coefficient, W/(m·s)

μ - dynamic viscosity coefficient, kg/(m·s)

I. Wprowadzenie

Cynk należy do grupy metali nieżelaznych stosowanych głównie jako składnik stopów używanych do wytwarzania powłok antykorozyjnych na wyrobach stalowych oraz stosowanych szeroko w technice stopów miedzi i aluminium zarówno odlewniczych jak i przeznaczonych do przeróbki plastycznej.

Światowa produkcja cynku według Brook Hunt [1] w 1999 r. osiągnęła poziom 6633 Gg. Udział poszczególnych rejonów świata w produkcji cynku przedstawiono na rys. *1*.



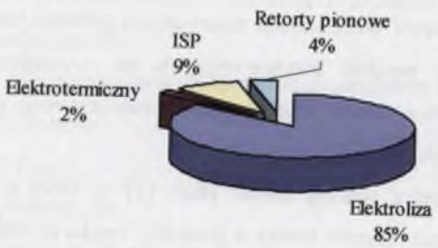
Rys. 1. Udział regionów świata w globalnej produkcji cynku

Fig. 1. The share of world regions in global zinc production

Aktualnie na świecie funkcjonują cztery metody otrzymywania cynku:

1. Metoda hydrometalurgiczna polegająca na procesie elektrolizy roztworów siarczanu cynkowego.
2. Imperial Smelting Process (ISP) - metoda polegająca na jednoczesnym otrzymywaniu cynku i ołowiu w piecu szybowym, nazywana procesem ISP,
3. Proces destylacji cynku w retortach pionowych,
4. Metoda elektrotermiczna.

Udział poszczególnych metod w globalnej produkcji cynku [1, 2] przedstawiono na rys. *2*. Dane podane na tym rysunku wskazują, że w skali światowej zdecydowanie dominuje metoda hydrometalurgiczna, która wykorzystana jest do produkcji ok. 85% ogólnej masy produkowanego cynku. Pewne znaczenie ma proces ISP, który stosowany jest do produkcji ok. 9% masy cynku, natomiast pozostałe metody mają znaczenie marginalne.



Rys. 2. Udział procesów metalurgicznych w globalnej produkcji cynku

Fig. 2. The share of metallurgical processes in global zinc production

II. Aktualny stan w zakresie produkcji cynku w Polsce

W Polsce produkuje się ok. 150 Gg cynku / rok. W przybliżeniu 70 Gg cynku / rok metodą ISP w Hucie Cynku „Miasteczko Śl." S.A. i ok. 80 Gg cynku / rok metodą hydrometalurgiczną w ZGH „Bolesław" S.A. Podjęte działania rozwojowe w zakresie produkcji cynku powinny spowodować, że w najbliższej przyszłości masa cynku produkowanego w Polsce metodą hydrometalurgiczną wzrośnie do ok. 120 Gg/rok.

Baza surowcowa stanowiąca podstawę do produkcji cynku w Polsce jest uboga. Aktualnie koncentraty cynkowe produkowane są jedynie przez Zakłady Górnicze „Trzebionka" S.A., które eksploatują znajdujące się na skraju wyczerpania złoża siarczkowych rud cynkowo – ołowiowych zlokalizowane w rejonie Olkusza. Wielkość produkcji cynku w koncentratach kształtuje się na poziomie ok. 60 Gg / rok, co stanowi ok. 50% ogólnej masy cynku produkowanego w Polsce. Według aktualnych prognoz wyczerpanie eksploatowanego złoża nastąpi już ok. 2015 r.

Pozostała część cynku w Polsce produkowana jest na bazie koncentratów siarczkowych pochodzących z importu oraz koncentratów krajowych otrzymanych w wyniku recyklingu.

Produkcja koncentratów cynkowych i cynkowo – ołowiowych z surowców wtórnych odbywa się w firmie Bolesław Recykling Sp. z o. o. przy zastosowaniu pieców obrotowych metodą znaną jako Waelz Process. W procesie tym przerabia się różnego typu półprodukty i odpady cynkowo – ołowiowe. Przede wszystkim szlamy zawierające do 20% mas. Zn stanowiące odpad w procesie ługowania cynku oraz pyły pochodzące z procesu przetopu złomu stali w piecach elektrycznych (EAFD) zawierające ok. 25% mas. Zn.

Podstawowe problemy stojące przed hutnictwem cynku, zwłaszcza w Polsce, to:

- rozwój bazy surowcowej w oparciu o surowce wtórne,
- modernizacja techniki i technologii w procesach otrzymywania cynku z uwzględnieniem specyfiki koncentratów pochodzących z recyklingu,
- systematyczne działania w kierunku obniżenia kosztów produkcji,
- działania proekologiczne.

Huty cynku, podobnie jak cały przemysł metali nieżelaznych w Polsce, działając w warunkach gospodarki rynkowej, w grupie krajów stanowiących Unię Europejską podjęły szereg działań w tej sferze, obejmujących transfer technologii i urządzeń i ich implementację do warunków polskich, doskonalenie istniejących technologii w wyniku realizacji projektów badawczo – rozwojowych i inne.

Jednym z niezbędnych warunków osiągnięcia końcowego sukcesu na tym polu są trafne decyzje odnośnie do wyboru właściwej inwestycji, a w przypadku modernizacji technologii, optymalizacji parametrów w taki sposób, aby uruchomić istniejące w niej rezerwy.

Ustalenie (wykrycie) takich rezerw jest możliwe na kilka sposobów. Jednym, najprostszym z nich, może być wymiana doświadczeń z partnerami stosującymi podobny proces, realizowany przy zastosowaniu tego samego typu instalacji, budowa, a następnie testowanie instalacji pilotowej lub komputerowa symulacja procesu.

Wymiana doświadczeń pomiędzy partnerami ma obecnie, w dobie silnej konkurencji, znaczenie marginalne, a jej charakter formę raczej symboliczną.

Podstawowym źródłem wiedzy o możliwościach w zakresie modernizacji technologii jest baza eksperymentalna utworzona jako wynik testowania instalacji (obiektów) pilotowych lub przemysłowych. Poważnym ograniczeniem w tym zakresie mogą być wysokie koszty albo długi czas realizacji tego typu projektów.

Z tej przyczyny często stosowana jest metoda polegająca na komputerowej symulacji procesów technologicznych. Dzięki tej metodzie możliwe jest zdobycie pewnej wiedzy o analizowanym procesie technologicznym i jego możliwościach bez konieczności budowania kosztownych instalacji. Komputerowa symulacja procesu zazwyczaj daje dostateczną ilość informacji, na zadowalającym poziomie ufności, które stanowią następnie podstawę do podjęcia decyzji dotyczących kierunków modernizacji procesu lub odrzucenia rozpatrywanej koncepcji.

Jednym z ważnych czynników wpływających na rozwój komputerowej symulacji procesów jest szybki postęp w zakresie dostępu do urządzeń o dużej mocy obliczeniowej z jednej strony, a z drugiej - coraz bardziej solidne podstawy teoretyczne pozwalające na konstrukcję modeli matematycznych wielu elementarnych procesów fizykochemicznych stanowiących elementy składowe modelu symulacyjnego analizowanego procesu. Nie mniej istotny jest rozwój metod badawczych oraz technik pomiarowych, co umożliwia weryfikację modeli symulacyjnych i stanowi podstawę wiarygodności modelu.

Metoda komputerowej symulacji procesów została w tym opracowaniu wykorzystana do analizy kilku procesów metalurgicznych stosowanych w przemyśle cynkowo – ołowiowym w Polsce.

III. Cel i zakres pracy

Celem prezentowanej pracy była analiza kilku wybranych, ważnych procesów występujących w metalurgii cynku pod kątem zwiększenia:

- intensywności produkcji,
- stopnia wykorzystania surowców wtórnych.

W szczególności przedmiotem analizy były następujące zagadnienia:

a) Ocena wpływu zawartości tlenu w dmuchu na intensywność produkcji oraz udział surowców wtórnych w procesie fluidyzacyjnego prażenia surowców cynkowych.

b) Oszacowanie wskaźników technologicznych procesu fumingowania półproduktów i odpadów przemysłu cynkowo - ołowiowego oraz pyłów pochodzących z procesu przetopu złomu stali w piecach elektrycznych (EAFD).

c) Analiza wpływu tak zwanej iniekcji dyszowej paliw zastępczych, tlenu i pylistych surowców wtórnych, zwłaszcza EAFD, na podstawowe wskaźniki technologiczne pracy pieca szybowego ISF.

d) Modelowanie procesu wymiany masy i ciepła w kondensatorze cynku pieca szybowego ISF.

Analizy dokonano posługując się metodą symulacji komputerowej różnych warunków technologicznych, a następnie poprzez rozważenie możliwości modernizacji stosowanych aktualnie rozwiązań technologicznych i prognozowania jej skutków.

Zakres pracy obejmował:

- Konstrukcję modelu analizowanego procesu, mającego cechy fizykochemiczne możliwie bliskie cechom analizowanego obiektu.
- Opis modelu równaniami matematycznymi uwzględniającymi specyfikę analizowanego procesu.
- Normalizację modelu. Przez normalizację modelu rozumiano dobór występujących w modelu nieznanych współczynników w taki sposób, aby odpowiedzi modelu na zadane parametry wejścia były w jak największym stopniu zgodne z obserwowanymi w rzeczywistości.
- Wykorzystanie modelu do symulacji różnych warunków technologicznych stanowiących pole zainteresowania z punktu widzenia możliwości uzyskania założonych celów techniczno - technologicznych.

Ad a) W pierwszym przypadku opracowany model wykorzystano do oceny skutków wzbogacenia w tlen dmuchu do pieca fluidyzacyjnego w procesie prażenia materiałów

cynkowych. Szczególnie istotna w tym przypadku była ocena wpływu zawartości tlenu w dmuchu na wydajność procesu oraz udział surowców wtórnych w mieszance wsadowej. Proces fluidyzacyjnego prażenia materiałów cynkowych stosowany jest w wielu hutach cynku. Ostatnie dane stwierdzające korzyści wynikające z takiej technologii pochodzą z KOKKOLA ZINC ROASTER (Finlandia) [3] i ZINCOR (RPA) [4]. W pierwszej z wymienionych hut sterowanie procesem technologicznym prowadzi się przy wykorzystaniu modelu matematycznego opartego na podobnych podstawach jak w prezentowanej pracy.

Ad b) W przypadku drugim przedmiotem analizy było oszacowanie wskaźników (ekstremalnych) procesu przerobu EAFD metodą fumingowania, procesu w Polsce do tej pory niestosowanego, który może stanowić alternatywę dla procesu przewałowego, prowadzonego w piecach obrotowych.

Ad c) Problematyka podjęta w pkt. trzecim obejmowała między innymi analizę tak zwanej iniekcji dyszowej tlenu, paliw zastępczych oraz EAFD do strefy dysz pieca szybowego ISF. Tego typu rozwiązanie mogłoby stanowić alternatywę, a w zasadzie poszerzenie stosowanego obecnie rozwiązania, polegającego na zastosowaniu EAFD jako jednego ze składników mieszanki wsadowej kierowanej do procesu spiekania na maszynie spiekalniczej zgodnie z patentami [5, 6]. W prezentowanym w niniejszym opracowaniu rozwiązaniu wykorzystano wyniki wcześniejszych prac dotyczących podobnej problematyki [7].

Ad d) W przypadku zagadnień wymienionych w pkt. czwartym skonstruowany model wykorzystano do oceny wpływu ważnych parametrów technicznych i technologicznych pracy kondensatora cynku na uzysk kondensacji cynku. Znajomość tego typu relacji jest niezbędna w przypadku podjęcia prac modernizacyjnych kondensatora cynku oraz właściwej reakcji na zmienne sytuacje technologiczne. Ujęcie problemu zaprezentowane w niniejszym opracowaniu jest wynikiem kontynuacji prac rozpoczętych po uruchomieniu procesu ISP w HC „Miasteczko Śląskie" S.A. [8, 9, 10].

IV. Ogólna charakterystyka modeli symulacyjnych analizowanych procesów

Przedstawione dalej modele analizowanych procesów oparto na dwóch fundamentalnych prawach:

- zachowania energii,
- zachowania masy.

Ponieważ analizowane reaktory traktowano jako pseudostatyczne, ruch masy w reaktorach i związaną z nim zasadę zachowania pędu pominięto.

Równania matematyczne wyrażające prawa zachowania masy i energii uzupełniono równaniami więzów oraz równaniami wyrażającymi tak zwaną funkcję celu.

Poprzez równania więzów narzucono warunki wynikające z technologii procesu realizowanego w analizowanym obiekcie. Warunki te miały postać równości lub nierówności sformułowanych na podstawie zasad i praw termodynamiki, chemii i fizyki lub ograniczeń wynikających z przesłanek natury technicznej bądź technologicznej.

Funkcja celu definiowała w ujęciu matematycznym założony do osiągnięcia cel operacyjny, co w praktyce oznaczało poszukiwanie takich wartości parametrów procesu, dla których przyjmuje ona określoną wartość lub wartość ekstremalną.

Do konstrukcji modeli zastosowano metodę fenomenologiczną. Wspólną cechą opracowanych modeli było to, że każdy z analizowanych obiektów metalurgicznych, nazywanych reaktorami, traktowano jako tak zwaną „black box" (czarną skrzynkę), dla której szukano związków pomiędzy parametrami wejścia i wyjścia dla określonych sytuacji technologicznych bez wnikania w naturę oraz charakter przebiegających w niej procesów fizykochemicznych. Wyjątkiem był model procesu wymiany masy i ciepła w kondensatorze cynku pieca szybowego ISP, w którym dokonano również opisu procesów fizykochemicznych przebiegających wewnątrz analizowanego obiektu.

Zakładano, że parametry fizyczne i termodynamiczne charakteryzujące wejście i wyjście reaktora mają charakter stacjonarny.

Z termodynamicznego punktu widzenia reaktory były traktowane jako układy pseudozamknięte pracujące w warunkach izobarycznych. Przez układ pseudozamknięty rozumiano to, że masa i rodzaj materii doprowadzanej do reaktora w każdej chwili czasu były równe masie i rodzajowi materii wyprowadzanej z reaktora.

Zasadę zachowania energii dla rozpatrywanych w pracy reaktorów zapisano w postaci I zasady termodynamiki, którą dla procesu elementarnego przebiegającego w układzie zamkniętym można zapisać w postaci następującego równania różniczkowego:

$$d\Delta H = Q_{el} + Vdp \tag{1}$$

Jeśli rozpatrywany proces elementarny przebiega w warunkach izobarycznych, to wówczas równanie (1) przyjmuje postać

$$d\Delta H = Q_{el} \tag{2}$$

a po scałkowaniu od stanu scharakteryzowanego przez parametry wejścia do stanu scharakteryzowanego przez parametry wyjścia

$$\Delta H = H_{wyj.} - H_{wej.} = Q \tag{3}$$

Równanie (3) po przekształceniach można zapisać ostatecznie w postaci

$$\sum \lambda_i \Delta H_i = Q_{str} \tag{4}$$

Prawo zachowania masy reprezentuje układ równań

$$\sum_{i=A}^{i=\Omega} \lambda_{i,j=\alpha} = 0 \tag{5}$$

$$\sum_{i=A}^{i=\Omega} \lambda_{i,j=\beta} = 0$$

.

.

$$\sum_{i=A}^{i=\Omega} \lambda_{i,j=\omega} = 0$$

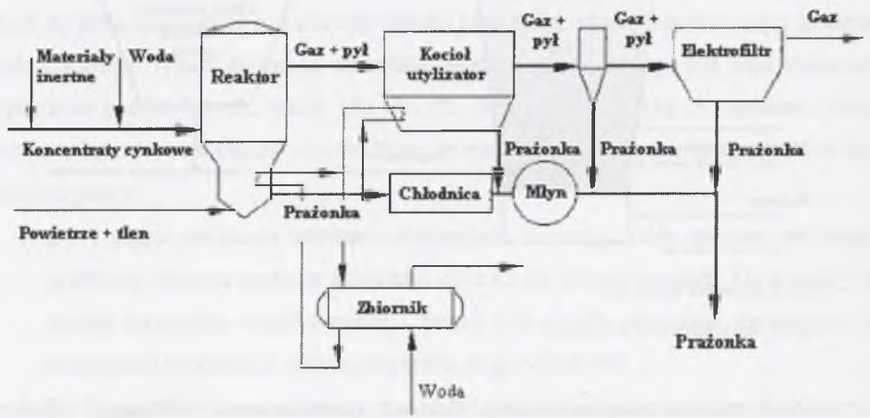
w którym poszczególne równania przedstawiają algebraiczne sumy liczby moli pierwiastków na wejściu i wyjściu analizowanego reaktora. W równaniach (5) liczbie moli pierwiastków zawartych na wyjściu z reaktora przypisywano wartości dodatnie, natomiast pierwiastkom na wejściu do reaktora wartości ujemne.

V. Modelowanie procesu prażenia fluidyzacyjnego koncentratów cynku

Proces fluidyzacyjnego prażenia koncentratów cynku jest aktualnie wiodącą na świecie metodą stosowaną w obszarze technologii otrzymywania cynku sposobem hydrometalurgicznym. W Polsce proces fluidyzacyjnego prażenia koncentratów cynku stosowany jest w ZGH „Bolesław" w skali umożliwiającej produkcję około 80 tys. Mg/ rok cynku elektrolitycznego.

Głównym celem prażenia koncentratów cynku w piecach fluidyzacyjnych jest konwersja nierozpuszczalnego w wodnych roztworach kwasu siarkowego siarczku cynku do form rozpuszczalnych, a mianowicie tlenku cynku i siarczanu cynku. W procesie prażenia konwersji do tlenków ulegają również siarczki innych metali występujące w koncentratach cynku. Najbardziej istotną rolę wśród nich (chociaż z różnych powodów) odgrywają siarczki żelaza i ołowiu. Siarczki żelaza FeS_2 i FeS mają znaczący wpływ na bilans energetyczny procesu prażenia, natomiast siarczek ołowiu PbS wpływa ponadto na stopień usunięcia siarki.

Schemat typowej instalacji stosowanej do procesu fluidyzacyjnego prażenia koncentratów cynku przedstawiono na rys. *3* [4].



Rys. 3. Schemat typowej instalacji stosowanej w procesie fluidyzacyjnego prażenia koncentratów cynku [4]

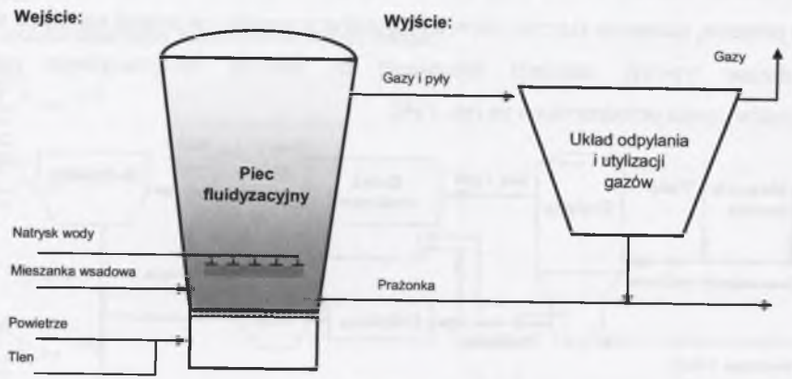
Fig. 3. The diagram of a typical installation used in the process of fluidization roasting of zinc concentrates [4]

Instalacja taka składa się z urządzeń zapewniających odpowiednie przygotowanie mieszanki wsadowej, reaktora (pieca fluidyzacyjnego), systemu odbioru prażonki, systemu odbioru gazów procesowych, urządzeń do utylizacji ciepła gazów procesowych (na ogół kotła o specjalnej konstrukcji) oraz układu odpylania gazów.

Struktura wsadu wprowadzanego do pieca fluidyzacyjnego jest zróżnicowana. Materiałem podstawowym jest blenda cynkowa. Innymi składnikami mieszanki wsadowej mogą być różnego rodzaju bogate w cynk surowce wtórne, takie jak popioły, zgary, materiały zwrotne i odpady w różnym stanie fizycznym. Z uwagi na wysoki koszt surowców, rosnące zainteresowanie skupia się wokół przerobu surowców wtórnych.

V.1. Konstrukcja modelu

Centralnym agregatem instalacji stosowanej w procesie fluidyzacyjnego prażenia koncentratów cynku jest piec fluidyzacyjny. W prezentowanym opracowaniu piec fluidyzacyjny traktowano jako reaktor pracujący w warunkach zdefiniowanych przez parametry wejścia i odpowiadające im parametry wyjścia. Schemat reaktora przedstawiono na rys.*4*.



Rys. 4. Schemat reaktora

Fig. 4.The diagram of a reactor

Model reaktora nazywany dalej FLU_v.1 skonstruowano zakładając, zgodnie z przedstawioną w pkt. IV metodą, że w analizowanym zakresie zmienności parametrów wejścia szybkość elementarnych procesów fizykochemicznych przebiegających w reaktorze nie ma wpływu na parametry charakteryzujące wyjście reaktora. Innymi słowy, zakładano, że do osiągnięcia pożądanego stanu pracy reaktora wystarczający jest dobór takich parametrów wejściowych, aby spełnione było prawo zachowania masy i energii oraz ograniczenia wynikające ze specyfiki procesu.

V.2. Parametry wejścia

Warunki pracy reaktora zdefiniowano przez następujące parametry wejścia:

- natężenie przepływu masy komponentów wsadu,
- skład chemiczny komponentów wsadu,
- natężenie przepływu masy wody w postaci natrysku, stosowanej jako czynnik schładzający warstwę fluidalną,
- natężenie przepływu masy wody w wężownicy stosowanej do chłodzenia warstwy fluidalnej,
- natężenie dmuchu powietrza,
- natężenie dmuchu tlenu,
- temperaturę wszystkich substancji wprowadzanych do reaktora.

Model skonstruowano zakładając, że mieszanka wsadowa może się składać z dowolnej liczby składników o znanym składzie fazowym. Warunek znajomości składu fazowego jest na ogół trudny do spełnienia, zwłaszcza w odniesieniu do faz występujących w niewielkich ilościach. Barierę stanowi zazwyczaj czułość dostępnych metod pomiarowych i ich wysoki koszt. Z tej przyczyny model zawiera odpowiedni blok obliczeniowy umożliwiający ustalenie prawdopodobnego składu fazowego materiału, biorąc pod uwagę jego typ oraz zawartość pierwiastków podstawowych, takich jak: Zn, Pb, Fe, Ca, Al, Si, Mg, S. Działanie bloku oparto na założeniu, że substraty wprowadzane do reaktora można podzielić umownie na trzy zasadnicze grupy:

- Do I grupy zaliczono substraty zawierające minerały, które ulegając w trakcie przebiegu procesu prażenia konwersji dostarczają energii cieplnej. Te minerały to przede wszystkim siarczki cynku i żelaza ZnS i FeS_2 oraz inne występujące w mniejszych ilościach, o małym znaczeniu, na przykład PbS.
- Do II grupy zaliczono substraty zawierające związki chemiczne, których konwersja w trakcie przebiegu procesu prażenia wymaga doprowadzenia energii cieplnej. Do tej grupy związków chemicznych należą przede wszystkim woda H_2O, siarczany cynku i w niewielkim stopniu siarczany ołowiu, które co najmniej w części ulegają endotermicznemu procesowi rozkładu.
- Do III grupy zaliczono substraty zawierające związki chemiczne, które nie ulegają konwersji w procesie prażenia i w związku z tym nie są źródłem energii cieplnej ani jej nie pochłaniają. W tym opracowaniu substraty te nazywano materiałami obojętnymi.

Proces fluidyzacyjnego prażenia koncentratów cynku jest procesem silnie egzotermicznym. Osiągnięcie właściwej temperatury procesu wymaga wprowadzenia do układu substancji pochłaniających ciepło, a stabilizacja temperatury w układzie możliwa jest tylko przy precyzyjnej kontroli bilansu cieplnego. Osiąga się to przez zastosowanie kontrolowanego schładzania złoża fluidalnego. W tym zakresie stosowane są dwa rozwiązania techniczne (czasami obydwa jednocześnie): bezpośredni natrysk wody na warstwę fluidalną lub chłodzenie warstwy wężownicą usytuowaną nad trzonem pieca fluidyzacyjnego.

Bezpośredni natrysk wody na warstwę fluidalną jest stosunkowo prosty pod względem technicznym, efektywny w sensie energetycznym i umożliwia szybką reakcję na obserwowane zmiany temperatury procesu. Wadą tej metody jest negatywny wpływ na bilans wody oraz straty ciepła.

Schłodzenie warstwy fluidalnej za pomocą wężownicy chłodzonej wodą jest zwykle elementem bardziej rozbudowanej instalacji. W takim przypadku natrysk wody jest zbędny lub ograniczony.

Opracowany model umożliwia aktywne włączenie do procesu obliczeniowego chłodzenia trzonu pieca wężownicą wodną, chociaż w tym opracowaniu zagadnienie to nie było przedmiotem analizy.

Natężenie dmuchu powietrza do reaktora jest parametrem decydującym o wydajności procesu. Dla określonego, funkcjonującego w warunkach rzeczywistych reaktora jest ono zazwyczaj stałe i z powodów oczywistych może się zmieniać tylko w pewnych granicach, takich aby zachować odpowiednie warunki hydrodynamiczne stanowiące jeden z podstawowych warunków prawidłowej pracy złoża fluidalnego. Z tej przyczyny do modelu włączono jako parametr aktywny natężenie dmuchu tlenu. Dzięki temu uzyskano możliwość oceny wpływu zawartości tlenu w dmuchu na wydajność procesu i inne ważne wskaźniki technologiczne.

V.3. Parametry wyjścia

Parametry wyjścia stanowią odpowiedź modelu na zadane parametry wejścia. Opracowany model symulacyjny pozwalał na obliczenie następujących parametrów wyjścia:

- struktury jakościowej mieszanki wsadowej,
- masy i składu chemicznego prażonki,
- ilości i składu chemicznego gazów technologicznych,
- natężenia masy wody wprowadzanej do reaktora w postaci natrysku.

Ogólnie można stwierdzić, że parametry wyjścia modelu stanowią zespół wielkości, na podstawie których można dokonać:

- doboru odpowiednich parametrów procesu prażenia,
- prognozy wskaźników technologicznych procesu prażenia w symulowanych warunkach technologicznych.

V.3.1. Równania więzów

Równania więzów w opracowanym modelu stanowią zestaw równości i nierówności, których spełnienie jest warunkiem niezbędnym do osiągnięcia właściwego przebiegu procesu prażenia. Zależności te ustalono na podstawie doświadczeń praktycznych i uwzględniono w modelu w następujący sposób:

➢ **Temperatura procesu**

Temperatura procesu należy do najważniejszych parametrów decydujących o przebiegu i skutkach procesu prażenia. Uważa się, że optymalna temperatura procesu fluidyzacji wynosi (przy niskich zawartościach ołowiu we wsadzie) około 1223 K. Prażenie w wyższych temperaturach powoduje możliwość nadtapiania ziaren, zasklepianie porów i tworzenie aglomeratów, powstawanie trudno ługujących się połączeń tlenku cynku z innymi związkami chemicznymi, takich jak ferryty lub krzemiany cynku. W rezultacie końcowa zawartość siarki w prażonce jest zbyt wysoka, a to sprawia, że uzyski ługowania cynku są niskie. Wzrost zawartości ołowiu w materiałach wsadowych wpływa niekorzystnie na efekty procesu fluidyzacji, ponieważ związki ołowiu (tlenki, krzemiany) są z reguły niskotopliwe i wyraźnie sprzyjają procesowi zasklepiania porów oraz aglomeracji ziaren prażonego materiału. Z kolei zbyt niska temperatura procesu powoduje małą wydajność procesu prażenia, a ponadto wpływa niekorzystnie na stopień usuwania siarki. W związku z tym w prezentowanym modelu równanie więzów ustalające temperaturę procesu zapisano w postaci równości

$$T_p = 1223\text{K} \tag{6}$$

➢ **Skład fazy gazowej**

Szczególnie ważne są stężenia dwutlenku siarki i tlenu, ponieważ decydują o warunkach pracy Fabryki Kwasu Siarkowego (FKS). Ocenia się, że stężenie SO_2 powinno być zawarte w przedziale 4 – 12% obj., ponieważ współczesne FKS pracujące w reżimie tak zwanego podwójnego kontaktu przystosowane są do przerobu tego typu gazów. Jeśli stężenie SO_2 jest niższe, konieczna jest inna (zazwyczaj bardzo kosztowna) metoda utylizacji gazów, a jeśli stężenie SO_2 jest wyższe, stosuje się metodę, w wyniku której uzyskuje się ciekłe SO_2. Najmniej racjonalne jest rozcieńczanie gazów, ponieważ wiąże się z koniecznością

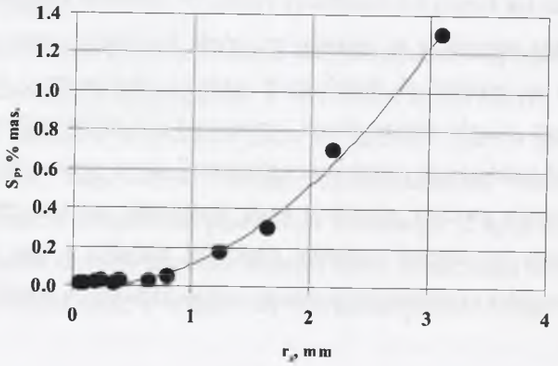
powiększenia FKS. Stężenie tlenu w gazach wprowadzanych do FKS musi stanowić co najmniej połowę stężenia zawartości SO_2. Zbyt wysoka zawartość tlenu w fazie gazowej oznaczałaby niski stopień wykorzystania tlenu w procesie (lub nieszczelności układu). Byłoby to szczególnie niekorzystne w przypadku wzbogacenia dmuchu wprowadzanego do pieca fluidyzacyjnego w tlen. Biorąc pod uwagę wspomniane czynniki, równania więzów determinujące skład fazy gazowej na wyjściu z rozpatrywanego reaktora zapisano w postaci nierówności:

$$10\%obj. \geq \%SO_2 \geq 8\%obj. \quad (7)$$

$$7\%obj. \geq \%O_2 \geq 6\%obj. \quad (8)$$

➢ **Stopień usuwania siarki**

Stopień usunięcia siarki decyduje o jakości prażonki. Wpływa na uzysk cynku w procesie ługowania prażonki. Stopień usunięcia siarki zależy od szeregu czynników, takich jak wielkość ziaren i typ prażonego materiału, zawartość tlenu w dmuchu, wspomniana już wcześniej temperatura procesu prażenia i inne. Na rys.5 przedstawiono wpływ wielkości ziaren blendy cynkowej na zawartość siarki w prażonce obserwowany w hucie Kokkola (Finlandia) [3].



Rys. 5. Wpływ średniej średnicy ziaren blendy cynkowej na średnią zawartość siarki w prażonce [3]

Fig. 5. The influence of average diameters of zinc blende grains on the average sulfur amount in the roasted ore [3]

Dane pomiarowe widoczne na rys.5 można, wykorzystując metody statystyki przedstawić w postaci zależności

$$S_p = 0.1348 \cdot r_z^2 \quad (9)$$

Należy jednak pamiętać, że odnosi się ona do określonego materiału. Dla innego, współczynniki występujące w tym równaniu, a także jego charakter mogą być inne. Z tej przyczyny zależność (9) przedstawiono dla uwypuklenia i podkreślenia wpływu wielkości ziaren prażonego materiału na stopień usunięcia siarki, mimo że nie był on przedmiotem analizy. Kierowano się tym, że niewielkie różnice w stopniu usunięcia siarki - mające duży wpływ na uzysk procesu ługowania cynku z prażonki - nie mają poważnego wpływu na bilans energetyczny procesu prażenia. W związku z tym przyjęto arbitralnie, że stopień usunięcia siarki jest w przybliżeniu stały i wynosi:

$$\eta_s = 99\ \%\ mas. \quad (10)$$

➢ **Wilgotność mieszanki wsadowej**

Wilgotność mieszanki wsadowej ma poważny wpływ na przebieg procesu prażenia, ponieważ:

- decyduje o stanie fizycznym wsadu, a więc zachowaniu się złoża fluidalnego,
- wysoka entalpia parowania wody ma znaczny wpływ na bilans energetyczny procesu,
- woda wprowadzana do procesu prażenia (we wsadzie i w postaci natrysku) wpływa na wilgotność gazów procesowych, co ma znaczenie w procesie ich utylizacji.

W tym opracowaniu rozpatrywano dwa przypadki:

W pierwszym, w którym symulowano proces prażenia wyłącznie blendy cynkowej, zakładano, że wilgotność mieszanki wsadowej (z uwzględnieniem natrysku wody) powinna być większa od 12.5% mas.

W drugim, w którym symulowano proces przerobu mieszaniny blendy cynkowej i materiału obojętnego, przyjęto, że średnia wilgotność mieszanki wsadowej jest stała i wynosi 18.5 %mas.

Te konstatacje zapisano w postaci równań więzów mających postać odpowiednio:

- dla symulacji warunków selektywnego przerobu blendy cynkowej:

$$W_m \geq 12.5\ \%\ mas. \quad (11)$$

- dla symulacji warunków przerobu mieszaniny blendy cynkowej i materiału obojętnego:

$$W_m = 18.5\ \%\ mas. \quad (12)$$

V.3.2. Funkcja celu

Opracowany model symulacyjny przystosowano do rozwiązywania problemów optymalizacyjnych, tj. doboru takich parametrów wejścia, aby została spełniona założona funkcja celu. Przez funkcję celu rozumie się tutaj postawione zadanie technologiczne (produkcyjne).

Funkcje celu mogą być definiowane w różnoraki sposób. W tabl.1 przytoczono kilka przykładów funkcji celu.

Przedmiotem analizy w tym opracowaniu była symulacja procesu fluidyzacyjnego prażenia blendy cynkowej przy zadanej funkcji celu F.1 lub mieszaniny blendy cynkowej i materiału obojętnego przy zadanej funkcji celu F.2 w warunkach dmuchu wzbogaconego w tlen.

Tablica 1

Przykłady funkcji celu

Oznaczenie	Funkcja celu
F.1	Struktura mieszanki wsadowej spełniająca warunek minimalizacji kosztów na jednostkę masy cynku w prażonce.
F.2	Struktura mieszanki wsadowej o maksymalnym udziale wybranego składnika, na przykład. materiału pochodzącego z recyklingu.
F.3	Struktura mieszanki wsadowej dającej maksymalną produkcję cynku w prażonce przy założonej ilości i składzie chemicznym dmuchu.

V.4. Struktura matematyczna modelu FLU_v.1

Opisany model prażenia koncentratów cynku w piecu fluidyzacyjnym zgodnie z przyjętą w pkt. IV metodyką zapisano w postaci układu równań nieliniowych wyrażających:

- zasadę zachowania energii (4) w postaci równania

$$\Delta H_{ZnS} + \Delta H_{ZnO} + \Delta H_{ZnFe_2O_4} + \Delta H_{PbS} + \Delta H_{PbSO_4} + \Delta H_{PbO} + \Delta H_{FeS_2} + \\ + \Delta H_{Fe_2O_3} + \Delta H_{2CaO*SiO_2} + \Delta H_{H_2O} + \Delta H_{O_{2(g)}} + \Delta H_{N_{2(g)}} - \Delta h_{ZnO} - \Delta h_{ZnS} - \Delta h_{PbSO_4} - \\ - \Delta h_{ZnFe_2O_4} - \Delta h_{Fe_2O_3} - \Delta h_{2CaO*SiO_2} - \Delta h_{H_2O_{(g)}} - \Delta h_{O_{2(g)}} - \Delta h_{N_{2(g)}} - \Delta h_{SO_{2(g)}} = 0 \quad (13)$$

- zasadę zachowania masy (5) w postaci zestawu równań:

$$n_{ZnO} = N_{ZnS} + N_{ZnO} + N_{ZnO\cdot Fe_2O_3} - n_{ZnS} - n_{ZnO\cdot Fe_2O_3} \quad (14)$$

$$n_{ZnS} = \left(N_{ZnS} + N_{PbS} + N_{PbSO_4} + 2FeS_2\right)\cdot\left(1 - \frac{\eta_S}{100}\right) - n_{PbSO_4} \quad (15)$$

$$n_{PbSO_4} = N_{PbS} + N_{PbSO_4} + N_{PbO} \quad (16)$$

$$n_{ZnO\cdot Fe_2O_3} = N_{ZnO\cdot Fe_2O_3} \quad (17)$$

$$n_{Fe_2O_3} = \frac{1}{2}N_{FeS_2} + N_{Fe_2O_3} \quad (18)$$

$$n_{2CaO\cdot SiO_2} = N_{2CaO\cdot SiO_2} \quad (19)$$

$$n_{H_2O_{(g)}} = N_{H_2O} \quad (20)$$

$$n_{O_{2(g)}} = \frac{1}{2}\left(\begin{array}{l} N_{ZnO} + 4N_{ZnO\cdot Fe_2O_3} + 4N_{PbSO_4} + N_{PbO} + 3N_{Fe_2O_3} + 4N_{2CaO\cdot SiO_2} + \\ + 2N_{H_2O} + 2N_{O_{2(g)}} - n_{ZnO} - 4n_{ZnO\cdot Fe_2O_3} - 4n_{PbSO_4} - 3n_{Fe_2O_3} - \\ - 4n_{2CaO\cdot SiO_2} - n_{H_2O(g)} - 2n_{SO_{2(g)}} \end{array}\right) \quad (21)$$

$$n_{SO_{2(g)}} = N_{ZnS} + N_{PbS} + N_{PbSO_4} + 2N_{FeS_2} - n_{ZnS} - n_{PbSO_4} \quad (22)$$

$$n_{N_{2(g)}} = N_{N_2} \quad (23)$$

Entalpię substancji występujących w równaniu (13) obliczano na podstawie prawa Kirchhoffa

$$\Delta H_i(\Delta h_i) = \Delta H_i^\circ(\Delta h_i^\circ) + \int_{298}^{T}\left(a_i + b_i T + c_i T^{-2} + d_i T^2\right)dT \quad (24)$$

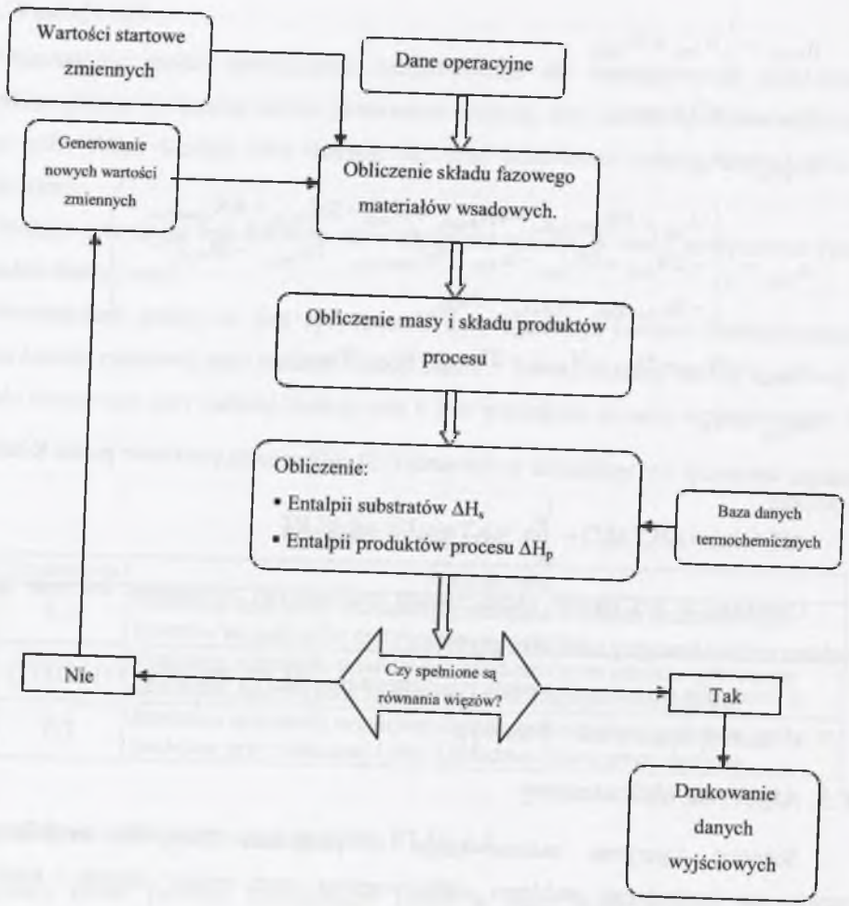
Uzyskany w ten sposób układ równań nieliniowych rozwiązano traktując go jako problem optymalizacyjny zdefiniowany przez:

- równania więzów – równania lub nierówności (6), (7), (8), (10), (11) lub (12),
- funkcję celu F.2 lub F.3 (tabl.1).

V.5. Algorytm obliczeniowy

Schemat algorytmu zastosowanego w programie FLU_v.1, umożliwiającego rozwiązanie konkretnego problemu zdefiniowanego przez zestaw równań i nierówności określonych w pkt. V.5, przedstawiono na rys. 6.

Proces obliczeniowy rozpoczyna się od wprowadzenia parametrów wejścia i wartości startowych (początkowych) parametrów wyjścia. Następnie uruchamiany jest blok obliczeniowy, którego zadaniem jest obliczenie składu fazowego substratów oraz produktów procesu zgodnie z następującymi zasadami:



Rys. 6. Podstawowe elementy algorytmu modelu FLU_v.1, FUM_v.1 i PS_v.1

Fig. 6. The basic elements of the FLU_v.1, FUM_v.1 and PS_v.1 model algorithm

- Egzogenne substraty wprowadzane do reaktora zawierają Zn, Fe i Pb wyłącznie w postaci odpowiednich siarczków ZnS, PbS, FeS_2.
- Endogenne substraty wprowadzane do reaktora zawierają Zn i Pb wyłącznie w postaci siarczanów $ZnSO_4$ i $PbSO_4$.

- Obojętne substraty wprowadzane do reaktora zawierają Zn i Pb wyłącznie w postaci tlenków ZnO i PbO.
- W egzogennych, endogennych i obojętnych substratach wprowadzanych do reaktora pozostałe pierwiastki występują wyłącznie w postaci tlenków: Fe_2O_3, CaO, SiO_2, MgO, Al_2O_3.
- Ołów w prażonce występuje wyłącznie w postaci siarczanu ołowiowego $PbSO_4$, natomiast pozostała część nieusuniętej siarki w postaci siarczku cynku ZnS.
- Brakującą do 100 % masę stanowi faza $2CaO{\cdot}SiO_2$. Przyjęcie takiego założenia pozwala na zamknięcie bilansu masy przez wprowadzenie substancji nieaktywnej w procesie prażenia. Dzięki temu osiągnięto dwa cele: Po pierwsze, możliwa była każdorazowo kontrola poprawności bilansu masy. Po drugie, w bilansie energii uwzględniono ciepło nagrzewania tej fazy, dzięki czemu zmniejszono błąd bilansu energii.

Przedstawione wyżej założenia zostały przyjęte na podstawie dotychczasowej wiedzy o typowych materiałach stosowanych w procesie fluidyzacyjnego prażenia koncentratów cynku. Niektóre z nich, jak na przykład zaniedbanie obecności niewielkiej ilości ferrytów cynku w prażonce itp., stanowią nieznaczne uproszczenie, ponieważ nie ma ono żadnego wpływu na bilans masy, natomiast pominięte efekty energetyczne są zaniedbywalnie małe.

Po obliczeniu składu fazowego substratów i produktów procesu program sporządza bilans kontrolny dla każdego pierwiastka oddzielnie. Niezgodność bilansowa (w przypadku gdyby miała miejsce) lub wyniki nie mające sensu fizycznego (na przykład ujemna masa) sygnalizowane są odpowiednim komunikatem.

Obliczony skład fazowy substratów i produktów procesu jest z pewnością obarczony błędami. Błędy te mogą być sukcesywnie eliminowane lub ograniczone przez odpowiednią modyfikację programu, stosownie do pogłębiania wiedzy o składzie chemicznym i strukturalnym substratów, określanym na podstawie odpowiednich metod analitycznych.

Po obliczeniu składu fazowego program oblicza entalpię każdej substancji, wykorzystując prawo Kirchhoffa (24), a następnie sumę entalpii substratów i produktów procesu. W tym celu program komunikuje się z bazą danych termochemicznych przedstawionych w tabl.2 na podstawie danych podanych w programie HSC Chemistry v.4.1 [11].

W kolejnym bloku obliczeniowym program sprawdza poprawność bilansu energii oraz zgodność rozwiązania z równaniami więzów i założoną funkcją celu, wykorzystując opcję

„SOLVER" programu Excel z pakietu Microsoft Office. W przypadku braku zgodności generowane są nowe zmienne i następuje kolejna iteracja. Nowe zmienne generowane są w sposób prowadzący do rozwiązania spełniającego założoną funkcję celu. Po osiągnięciu zgodności program podaje parametry wyjściowe stanowiące rozwiązanie analizowanego problemu. Zestaw parametrów wejściowych oraz wyjściowych dla jednego z analizowanych wariantów technologicznych przedstawiono w tabl.3, natomiast w tabl.4 odpowiadający mu bilans masy i energii.

V.6. Symulacja procesu fluidyzacyjnego prażenia materiałów cynkonośnych

Opracowany model symulacyjny FLU_v.1 procesu jest elastyczny a jego forma użytkowa pozwala na nieskomplikowane formułowanie a następnie rozwiązywanie różnych problemów obejmujących zagadnienia optymalizacji, prognozowania lub wspomagania decyzyjnego procesu fluidyzacyjnego prażenia materiałów cynkonośnych.

Tablica 2

Standardowa entalpia tworzenia i współczynniki we wzorze Kelleya dla wybranych substancji [11], stosowane do obliczenia entalpii substancji ze wzoru (24)

Substancja	ΔH^o	a	$b\cdot10^3$	$c\cdot10^{-5}$	$d\cdot10^6$	Źródło literaturowe
	kJ/(mol K)	J/(mol K)				
$Al_2O_{3(l)}$	-1595.53	144.863	0	0	0	[12]
$Al_2O_{3(s)}$	-1675.27	103.851	26.267	-29.091	0	[12]
$C_{(s)}$	0	24.439	0.435	-31.627	0	[12]
$CaCl_{2(l)}$	-767.254	103.345	0	0	0	[12]
$CaCl_{2(s)}$	-795.797	89.638	-33.79	-8.418	30.79	[12]
$CaO_{(l)}$	-572.895	62.76	0	0	0	[13]
$CaO_{(s)}$	-635.089	49.622	4.519	-6.945	0	[13]
$2CaO*SiO_{2(s)}$	-2315.22	145.896	40.752	-26.192	0	[13]
$2CaO*SiO_{2(l)}$	-2215.91	209.2	0	0	0	[13]
$CH_{4(g)}$	-17.89	6.73	10.2	-1.118		[14]
$CO_{(g)}$	-110.541	33.349	2.057	-18.327	-0.232	[14]
$CO_{2(g)}$	-393.505	53.138	4.818	-29.177	-0.538	[14]
$Fe_{(s)}$	0.9	23.987	8.36	0	0	[15]
$Fe_2O_{3(s)}$	-824.248	98.282	77.822	-14.853	0	[16]
$Fe_3O_{4(l)}$	-993.31	213.384	0	0	0	[13]
$Fe_3O_{4(s)}$	-267.3	11.909	17.336	204.478	0	[13]
$FeO_{(l)}$	-243.212	68.199	0	0	0	[16]
$FeO_{(s)}$	-267.27	50.802	8.615	-3.31	0	[16]
$2FeO*SiO_{2(l)}$	-1458.19	240.58	0	0	0	[16]
$2FeO*SiO_{2(s)}$	-1479.9	152.758	39.162	-28.033	0	[16]
$FeS_{(l)}$	-64.63	62.551	0	0	0	[16]
$FeS_{(s)}$	-99.608	94.584	-83.667	1.41	47.944	[16]
$H_{2(g)}$	0	25.855	4.837	1.584	-0.372	[14]

ciąg dalszy tablicy 2

$H_2O_{(g)}$	-241.827	21.87	22.56	8.489	-4	[17]
$H_2O_{(l)}$	-285.83	59.689	23.012	5.87	24.761	[17]
$K_2O_{(l)}$	-334.297	107.002	0	0	0	[13]
$K_2O_{(s)}$	-361.498	75.948	17.146	-5.916	0	[13]
$MgO_{(l)}$	-561.005	66.944	0	0	0	[16]
$MgO_{(s)}$	-601.241	47.873	4.569	-10.862	-0.259	[15]
$N_{2(g)}$	0	22.552	13.209	3.13	-3.389	[17]
$Na_2O_{(l)}$	-372.792	104.6	0	0	0	[13]
$Na_2O_{(s)}$	-417.982	66.216	43.865	-8.134	-14.088	[13]
$O_{2(g)}$	0	31.012	4.19	-2.858	-0.385	[14]
$Pb_{(g)}$	195.2	28.062	-11.029	-9.309	4.728	[13]
$Pb_{(l)}$	3.873	27.158	1.029	0	0	[12]
$PbO_{(l)}$	-202.244	64.998	0	0	0	[16]
$PbO_{(s)}$	-218.062	45.179	12.887	-2.887	-0.013	[16]
$PbSO_{4(l)}$	-865.983	186	0	0	0	[16]
$PbSO_{4(s)}$	-923.137	45.773	129.704	17.573	0	[16]
$SiO_{2(l)}$	-927.526	85.772	0	0	0	[13]
$SiO_{2(s)}$	-910.857	58.082	-0.033	-14.259	28.221	[13]
$Zn_{(g)}$	130.415	20.786	0	0	0	[16]
$Zn_{(s)}$	0	20.736	12.51	0.833	0	[12]
$ZnO_{(l)}$	-309.535	60.668	0	0	0	[16]
$ZnO_{(s)}$	-350.46	45.346	7.28	-5.715	0	[16]
$ZnFe_2O_{4(s)}$	-1179.05	189.744	7.322	-48.53	0	[15]

W tym opracowaniu model wykorzystano do symulacji warunków technologicznych w celu oceny:

- wpływu wzbogacenia dmuchu w tlen na masę cynku zawartego w prażonce,
- warunków przerobu w procesie prażenia fluidyzacyjnego mieszaniny blendy cynkowej i materiału obojętnego.

Stosowanie do tego symulację procesu prażenia prowadzono, przyjmując parametry wejścia na poziomie odpowiadającym w przybliżeniu warunkom procesu prażenia stosowanym w warunkach przemysłowych. Obliczenia przeprowadzono dla zawartości tlenu w dmuchu w przedziale 21 – 24% obj. dla dwóch wariantów:

- I wariant polegał na symulacji procesu selektywnego prażenia blendy cynkowej. Celem symulacji było ustalenie wpływu zawartości tlenu w dmuchu na warunki procesu prażenia, a więc natężenia masy blendy cynkowej oraz wody wprowadzanej do pieca w postaci natrysku. W tym przypadku równania więzów miały postać (6), (7), (8), (10), (11).

- II wariant polegał na symulacji procesu prażenia mieszaniny blendy cynkowej i materiału obojętnego przy stałej średniej wilgotności wsadu wynoszącej 18.5 % mas. Poszukiwano takich rozwiązań, dla których udział materiału obojętnego w mieszance wsadowej byłby maksymalny. Jako materiał obojętny przyjęto tlenek cynku powstający w procesie przerobu EAFD w piecach przewałowych, o składzie chemicznym przedstawionym w tabl.3.

Stosownie do przyjętych założeń równania więzów miały postać (6), (7), (8), (10) i (12), natomiast funkcję celu zdefiniowano w postaci warunku F.2 lub F.3 opisanych w tabl.1

$$n_{Zn} \rightarrow \max imum \qquad (25)$$

Odpowiedzi modelu na zadane parametry wejścia przedstawiono w postaci wykresów.

Na rys. *7* i *8* przedstawiono wpływ wzbogacenia dmuchu w tlen na produkcję cynku w prażonce. Na rysunkach tych widoczne są trzy krzywe: pierwsza reprezentuje proces selektywnego prażenia blendy cynkowej, druga proces prażenia mieszaniny blendy cynkowej i materiału obojętnego, trzecia krzywa reprezentuje produkcję cynku w prażonce, którą nazwano „produkcją netto". Przedstawia ona tę masę cynku w prażonce otrzymywanej w procesie prażenia mieszaniny blendy cynkowej i materiału obojętnego, która pochodzi z blendy cynkowej.

W takim ujęciu można ocenić, jaki byłby wpływ zastosowania części prażonki (zamiast natrysku wody) jako materiału zwrotnego spełniającego rolę absorbera nadmiaru ciepła powstającego w procesie prażenia, pamiętając o tym, że część wyprodukowanej prażonki jako materiał zwrotny nie stanowiłaby rzeczywistej produkcji, a jedynie krążyła w obiegu zamkniętym.

Tablica 3

Przykład rozwiązania przez program FLU_v.1 jednego z problemów dla procesu selektywnego prażenia blendy cynkowej

1. Surowce	Masa, kg/h	Wilgotność, % mas.	Masa sucha, kg/h	Udział, % mas.	Zawartość cynku, Mg/24h
Blenda cynkowa	9145.8	5	8688.5	81.57	108.95
EAFD	2065.7	5	1962.4	18.43	25.06
Szlamy	0.0	25	0.0	0.00	0.00
Popioły	0.0	1	0.0	0.00	0.00
Woda	1857.1	100	0.0	0.00	0.00
Razem	13068.7	18.50	10651.0	100.00	134.01

2. Parametry operacyjne		
Projektowana zawartość tlenu w dmuchu	%	24.0
Dmuch powietrza	kNm^3/h	18.0
Dmuch tlenu	Nm^3/h	710.5
Ilość dmuchu ogółem	kNm^3/h	18.7
Temperatura dmuchu	K	293

ciąg dalszy tablicy 3

Temperatura wsadu	K	293
Masa wsadu na jednostkę masy dmuchu	kg/Nm^3	0.490
Stopień usunięcia siarki	% mas.	97.0

3. Parametry wyjścia		
Temperatura produktów procesu	K	1223
Produkcja cynku w prażonce	Mg/24h	134.010
Produkcja prażonki	Mg/24h	219.220

Skład chemiczny prażonki		Zn	Pb	Fe	S
	% mas.	64.35	3.36	5.77	0.33
Skład fazy chemiczny fazy gazowej		SO_2	O_2	H_2O	N_2
	% obj.	10.00	6.82	14.46	68.73
Stopień wykorzystania tlenu	%	68.58			

Na polach białych znajdują się wielkości wprowadzone przez użytkownika programu natomiast na szarych obliczone przez program.

Tablica 4

Bilans masy i energii dla wariantu technologicznego przedstawionego w tabl.3

SUBSTRATY

Faza	Rodzaj materiału							T	Entalpia ΔH
	Blenda	Szlamy	EAFD	Woda	Popioły	Razem			
	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kg/h	K	MJ/h
1. Faza skondensowana									
ZnS	73.091					73.1	7122.0	293	-14756.9
ZnO			16.809	0.000	0.000	16.8	1367.9	293	-5894.3
$ZnFe_2O_4$		0.000				0.0	0.0	293	0.0
PbS	0.629					0.6	150.5	293	-62.2
$PbSO_4$		0.000	0.852	0.000		0.9	258.5	293	-787.3
PbO					0.000	0.0	0.0	293	0.0
FeS_2	9.335					9.3	1119.8	293	-1604.2
Fe_2O_3				0.000	0.000	0.0	0.0	293	0.0
$2CaO*SiO_2$	1.720	0.000	1.951	0.000	0.000	3.7	632.2	293	-8500.7
H_2O	25.384	0.000	5.733	102.321	0.000	133.4	2403.9	293	-38190.9
2. Dmuch									
$O_{2(g)}$						200.3	6410.5	293	-29.4
$N_{2(g)}$						634.4	17771.4	293	-92.4
Razem							37236.7		-69918.4

PRODUKTY

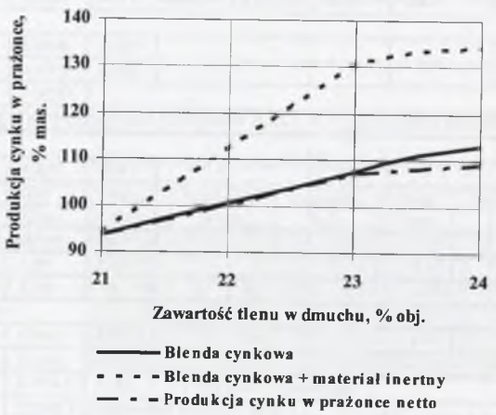
1. Prażonka									
ZnO						90.4	7360.6	1223.0	-27572.8
ZnS						-0.5	-53.5	1223.0	83.7
$PbSO_4$						1.5	449.2	1223.0	-1163.0
$ZnFe_2O_4$						0.0	0.0	1223.0	0.0
Fe_2O_3						4.7	745.3	1223.0	-3184.8
$2CaO*SiO_2$						3.7	632.2	1223.0	-7922.2
2. Gazy									
$H_2O_{(g)}$						133.4	2403.9	1223.0	-27336.3
$O_{2(g)}$						62.9	2014.3	1223.0	2020.8
$N_{2(g)}$						634.4	17771.4	1223.0	17808.9
$SO_{2(g)}$						92.3	5913.2	1223.0	-22652.6
3. Chłodzenie trzonu pieca									
Chłodnica									
Razem							37236.7		-69918.4
Różnica bilansowa							**-0.0**		**0.0**

Tablica 5

Bilans kontrolny pierwiastków

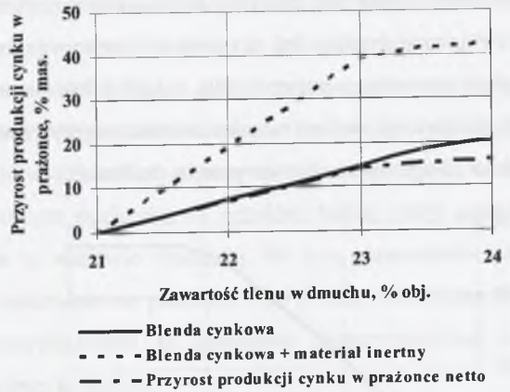
Pierwiastek	Substraty	Produkty	Różnica
	kmol/h	kmol/h	kmol/h
Zn	89.900	89.900	0.000
Pb	1.481	1.481	0.000
Fe	9.335	9.335	0.000
Ca	7.341	7.341	0.000
Si	3.671	3.671	0.000
O	569.011	569.011	0.000
N	1268.793	1268.793	0.000
S	93.242	93.242	0.000
H	266.876	266.876	0.000

Przebieg krzywych na omawianych rysunkach wskazuje na wyraźny wzrost produkcji cynku w prażonce przy wzbogaceniu dmuchu w tlen w zakresie 21 – 23% obj. Dalszy wzrost zawartości tlenu w dmuchu jest mało efektywny, ponieważ praktycznie nie wpływa na wzrost wydajności procesu. Powyżej 24% obj. tlenu w dmuchu model nie może znaleźć rozwiązań spełniających równania więzów, co w praktyce oznacza, że przy zawartości tlenu w dmuchu powyżej 24% obj. nie ma takiej konfiguracji parametrów wejścia, dla których stężenie SO_2 w gazach technologicznych nie przekracza 10%obj. W przełożeniu na język technologiczny można powiedzieć, że wzbogacenie dmuchu w tlen powyżej 24%obj. wymagałoby przystosowania Fabryki Kwasu Siarkowego do bogatszych w SO_2 gazów procesowych, na przykład powiększenia jej zdolności przerobowych (chyba że istnieją w tym zakresie rezerwy).



Rys. 7. Wpływ stężenia tlenu w dmuchu na produkcję cynku w prażonce

Fig. 7. The influence of oxygen concentration in the blast on the roasted ore zinc production



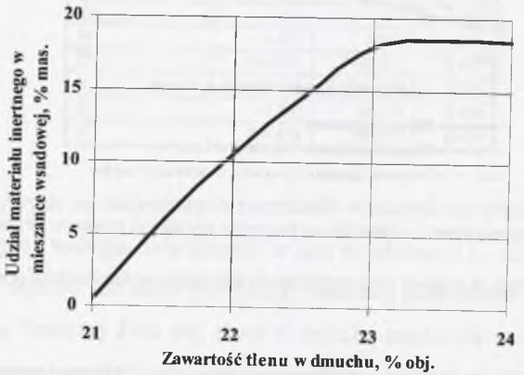
Rys. 8. Wpływ stężenia tlenu w dmuchu na przyrost produkcji cynku w prażonce

Fig. 8. The influence of oxygen concentration in the blast on the roasted ore zinc production growth

Kontynuując analizę wyników przedstawionych na rys.*7* i *8*, można zauważyć korzystny wpływ dodatku materiału obojętnego na produkcję cynku w prażonce. Biorąc za podstawę produkcję cynku w prażonce w procesie selektywnego prażenia blendy cynkowej przy zastosowaniu dmuchu zawierającego 21% obj. tlenu, można stwierdzić, że o ile przy zawartości tlenu w dmuchu wynoszącej 23% obj. przyrost produkcji cynku w prażonce w procesie selektywnego prażenia blendy cynkowej wynosi około 15%, to w przypadku mieszaniny blendy cynkowej i materiału obojętnego jest rzędu 40%. Na wykresach widoczne jest jednak, że produkcja cynku w prażonce netto jest w obydwu przypadkach praktycznie taka sama. Można to interpretować w ten sposób, że przyrost produkcji cynku w prażonce wynikający z obecności materiału obojętnego (o składzie chemicznym przyjętym do obliczeń) jest rzędu 25% i jest większy niż przyrost produkcji cynku netto. Znajduje to potwierdzenie na rys.*9*, na którym widoczny jest silny wzrost udziału materiału obojętnego w mieszance wsadowej ze wzrostem zawartości tlenu w dmuchu.

Z tej analizy wynikają wnioski, które można - porównując efekty procesu prażenia mieszaniny blendy cynkowej i materiału obojętnego przy zastosowaniu dmuchu zawierającego 21 % obj. i 23 % obj. tlenu - sformułować następująco: Jeśli materiał obojętny będący jednym z komponentów mieszanki wsadowej stosowanej w procesie prażenia pochodzi spoza obiegu materiałowego procesu prażenia, to można oczekiwać przyrostu produkcji cynku w prażonce na poziomie 40%, natomiast jeśli materiałem obojętnym byłaby

część wyprodukowanej prażonki, to przyrost produkcji cynku netto w prażonce kształtowałby się na poziomie około 15%, to jest takim jak w procesie selektywnego prażenia blendy cynkowej. Korzystnym skutkiem takiego postępowania mogłaby być na przykład, poprawa jakości prażonki poprzez zwiększenie stopnia usunięcia siarki, negatywnym - powiększenie strumienia masy materiału w obiegu materiałowym procesu prażenia.



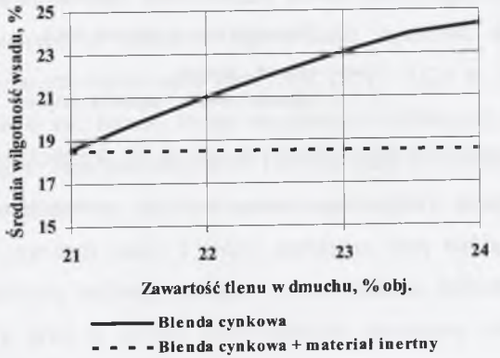
Rys 9. Wpływ stężenia tlenu w dmuchu na udział materiału obojętnego w mieszaninie blendy cynkowej i materiału obojętnego w procesie prażenia

Fig. 9. The influence of oxygen concentration in the blast on the share of neutral material in the zinc blende and neutral material mix in the roasting process

Znacznie większa intensywność procesu w przypadku prażenia mieszaniny blendy cynkowej i materiału obojętnego w porównaniu z procesem selektywnego prażenia blendy cynkowej wynika stąd, że w pierwszym przypadku rolę czynnika schładzającego warstwę fluidalną w części spełnia materiał obojętny, który jednocześnie wprowadza cynk do prażonki. W przypadku selektywnego prażenia blendy cynkowej czynnikiem schładzającym warstwę fluidalną jest głównie woda wprowadzana wraz z blendą cynkową (lub ogólniej mieszanką wsadową) oraz w postaci natrysku. Wpływa to oczywiście na to, że średnia wilgotność wsadu w obydwu rozpatrywanych wariantach procesu prażenia jest zróżnicowana. Przedstawiono to na rys.*10* w postaci wykresów pokazujących zależność niezbędnej średniej wilgotności wsadu od zawartości tlenu w dmuchu dla obydwu rozpatrywanych wariantów procesu prażenia.

Na rysunku tym widoczny jest wzrost średniej wilgotności wsadu, równoważny wzrostowi strumienia wody wprowadzanego do reaktora w postaci natrysku, od 18.5% mas. przy zawartości tlenu w dmuchu wynoszącej 21% obj. do około 25% obj. przy zawartości tlenu w dmuchu wynoszącej 24% obj. Wynika stąd wniosek, że w przypadku procesu

selektywnego prażenia blendy cynkowej zmiana zawartości tlenu w dmuchu wymaga odpowiedniej zmiany warunków prażenia polegającej przede wszystkim na zwiększeniu natrysku wody na złoże fluidalne. Może to mieć poważny wpływ na stan pracy złoża fluidalnego. W przypadku prażenia mieszaniny blendy cynkowej i materiału obojętnego średnia wilgotność wsadu może być utrzymywana w zależności od kompozycji mieszanki na w przybliżeniu stałym poziomie, na przykład takim, który zapewnia optymalne warunki hydrodynamiczne w warstwie fluidalnej. W tym opracowaniu średnia wilgotność wsadu została przyjęta arbitralnie na poziomie 18.5% mas. Dla konkretnego agregatu wartość ta powinna być zweryfikowana na podstawie eksperymentalnej i ustalona na poziomie odpowiadającym jego specyfice.



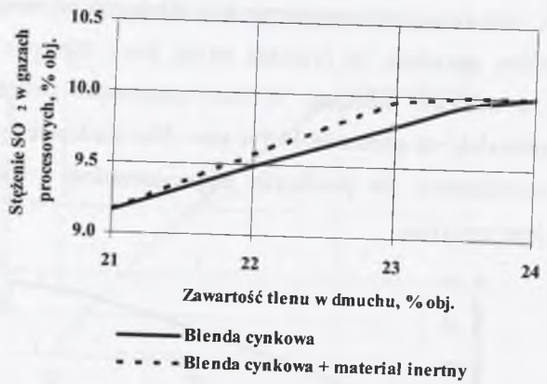
Rys. 10. Średnia wilgotność mieszanki wsadowej wprowadzanej do pieca fluidyzacyjnego

Fig. 10. The average dampness of charge mix fed into the fluidization furnace

Na rys.*11* przedstawiono wpływ zawartości tlenu w dmuchu na stężenie SO_2 w gazach procesowych. Charakter tej zależności jest w przybliżeniu liniowy. Przebieg krzywych na wykresie wskazuje, że w procesie selektywnego prażenia blendy cynkowej można oczekiwać nieco niższego stężenia SO_2 w porównaniu z procesem prażenia mieszaniny blendy cynkowej i materiału obojętnego. W tym pierwszym przypadku poziom 10% obj. SO_2 w gazach procesowych osiąga się przy zawartości tlenu w dmuchu wynoszącej około24 % obj., podczas gdy w drugim, przy stężeniu tlenu w dmuchu na poziomie 23% obj.

Maksymalne dopuszczalne stężenie SO_2 w gazach procesowych przy stałej ilości dmuchu w praktyce wynika ze zdolności przerobowych FKS. W tym opracowaniu przyjęto, że maksymalne stężenie SO_2 w gazach procesowych może wynosić 10% obj.. Narzuca to pewną maksymalną zdolność przerobową instalacji dla określonej struktury mieszanki

wsadowej. Powiększenie zdolności przerobowych FKS oznaczałoby możliwość powiększenia tej wartości.



Rys. 11. Wpływ zawartości tlenu w dmuchu na stężenie SO_2 w gazach procesowych

Fig. 11. The influence of oxygen concentration in the blast on the SO_2 concentration in process gases

VI. Modelowanie procesu przerobu materiałów cynkonośnych metodą fumingowania

Proces fumingowania opracowano w celu odzysku cynku i ołowiu z żużli powstających w procesie przerobu materiałów ołowionośnych w piecach szybowych oraz innych odpadów i półproduktów cynkowo - ołowiowych. Stosowany jest również w metalurgii cyny, gdzie jest wykorzystywany do produkcji koncentratów cyny z niskojakościowych surowców pierwotnych oraz materiałów zwrotnych o niskiej zawartości cyny, a relatywnie wysokiej zawartości żelaza.

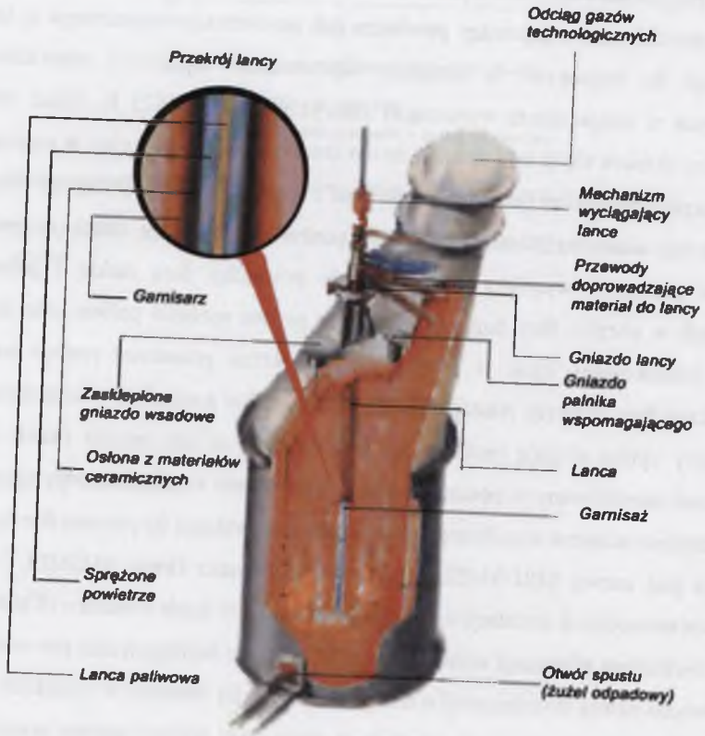
W przypadku materiałów cynkowo-ołowiowych idea procesu fumingowania sprowadza się do wdmuchiwania mieszaniny powietrza lub powietrza wzbogaconego w tlen oraz pyłu węglowego do stopionych (z udziałem odpowiednich topników) materiałów cynkowo-ołowiowych w temperaturze wynoszącej zazwyczaj 1523 – 1623 K. Skład wdmuchiwanej mieszaniny dobiera się w taki sposób, że ma ona charakter redukcyjny w stosunku do tlenku cynku rozpuszczonego w fazie żużlowej. Ilość i sposób iniekcji mieszaniny ustala się tak, że uzyskuje się silnie turbulentny przepływ gazów przez ciekły żużel, co zapewnia dużą szybkość procesów wymiany masy i ciepła pomiędzy fazą ciekłą i gazową. W tych warunkach w obrębie fazy żużlowej następuje proces spalania paliwa oraz redukcji tlenku cynku. Zredukowany cynk w postaci pary opuszcza przestrzeń reakcji wraz z innymi składnikami fazy gazowej. Następnie w wyniku kontaktu z utleniającą atmosferą stosowanego pieca pary cynku ulegają reoksydacji, a powstający w ten sposób tlenek cynku zostaje ostatecznie odzyskiwany w postaci bogatego koncentratu w układzie odpylającym. Na rys.*12* przedstawiono schemat współczesnego reaktora stosowanego do procesu fumingowania żużli, znanego pod nazwą SIROSMELT, opracowanego przez firmę AUSMELT [18]. Jedna z najnowocześniejszych instalacji tego typu funkcjonuje w hucie Cominko (Kanada) [19].

Mechanizm eliminacji ołowiu z żużla w procesie fumingowania jest odmienny. Ołów i jego związki należą do substancji o relatywnie wysokiej lotności: w wysokich temperaturach, w warunkach silnej turbulencji, wywołanej przez gazy technologiczne przepływające przez ciekły żużel, parują i w postaci najpierw pary, a po kondensacji i reakcji ze składnikami fazy gazowej w postaci różnego typu związków chemicznych przenoszone są również do układu odpylającego.

Jedną z podstawowych wad procesu fumingowania jest to, że podobnie jak ołów zachowują się inne niepożądane związki chemiczne o dużej lotności zawierające metale alkaliczne i związki arsenu. Substancje te pogarszają jakość otrzymywanych koncentratów

cynkowo-ołowiowych, a czasami ograniczają ich przydatność do dalszej przeróbki pirometalurgicznej.

W Polsce proces fumingowania nie był tej pory stosowany w metalurgii metali nieżelaznych. Możliwość zastosowania tego procesu do recyklingu EAFD była analizowana w pracy [20]. Wydaje się jednak, że w sytuacji nagromadzenia znacznych ilości odpadów cynkowo-ołowiowych pochodzących z elektroliz cynku, procesu ISP oraz generowanych przez hutnictwo żelaza i stali wydaje się być wart głębszej analizy.



Rys. 12. Podstawowe elementy konstrukcyjne nowoczesnego pieca do fumingowania żużla opracowanego przez firmę AUSMELT [18]

Fig. 12. The basis construction elements of a modern slag fuming furnace designed by the AUSMELT company [18]

VI.1. Konstrukcja modelu

Ogólne zasady, które wykorzystano do konstrukcji modelu procesu fumingowania materiałów cynkonośnych, nazywanego dalej FUM_v.1, były identyczne, jak opisano w pkt. IV. Reaktor stosowany do procesu fumingowania traktowano jako układ termodynamiczny znajdujący się w warunkach izobaryczno-izotermicznych. Stan początkowy układu definiowano przez skład chemiczny żużla, współczynniki aktywności tlenku cynku i tlenku żelaza w żużlu oraz skład chemiczny mieszaniny azotu, tlenu, metanu i pyłu węglowego wprowadzanej metodą iniekcji do ciekłego żużla. Zakładano, że masa fazy żużlowej jest na tyle duża, że wyniku reakcji z założoną porcją wprowadzanej mieszaniny gazów i pyłu węglowego jej skład nie ulega zmianie.

Zakładano dalej, że procesy przebiegające w reaktorze w obrębie fazy ciekłej są na tyle szybkie, że faza gazowa opuszczająca przestrzeń reakcji znajduje się w stanie równowagi z żużlem, co oznacza, że na wyjściu reaktora reakcje

$$(ZnO) + CO_{(g)} = Zn_{(g)} + CO_{2_{(g)}} \quad (26)$$

$$(ZnO) + H_{2(g)} = Zn_{(g)} + H_2O_{(g)} \quad (27)$$

są w stanie równowagi termodynamicznej. Ponieważ reakcje (26) i (27) w zależności od stanu wyjściowego mogą osiągać nieskończenie wiele stanów równowagi, przyjęto, że skład wprowadzanej do reaktora mieszanki dobrano w taki sposób, że w warunkach równowagi reakcji (26) i (27) skład fazy gazowej jest utleniający w stosunku do żelaza, czyli że równowaga reakcji

$$(FeO) + CO_{(g)} = Fe_{(s)} + CO_{2(g)} \quad (28)$$

$$(FeO) + H_{2(g)} = Fe_{(s)} + H_2O_{(g)} \quad (29)$$

jest przesunięta w lewo. W kategoriach technologicznych oznacza to eliminację możliwości powstawania metalicznego żelaza (tak zwanego wilka).

Kolejnym założeniem było to, że reaktor pracuje w warunkach dynamicznych, jednak z termodynamicznego punktu widzenia zachodzące w nim procesy mogą być traktowane jako przebiegające w warunkach równowagi kwazistatycznej. Dzięki temu proces redukcji cynku z żużla traktowano jako szereg następujących po sobie stanów, w których rozpatrywany układ w każdej chwili znajdował się w stanie równowagi termodynamicznej.

W opracowanym modelu uwzględniono wyłącznie proces redukcji cynku z żużla. Założono, że wszystkie inne procesy mają mały wpływ na osiągane wskaźniki, więc zostały pominięte.

VI.1.1. Parametry wejścia

W modelu uwzględniono następujące parametry wejścia:

- temperaturę ciekłego żużla,
- skład chemiczny żużla,
- współczynniki aktywności ZnO i FeO w żużlu,
- temperaturę gazów i pyłu węglowego wprowadzanego do żużla,
- rodzaj substancji wprowadzanych do ciekłego żużla,
- proporcje pomiędzy zawartością tlenu i azotu w dmuchu.

VI.1.2. Parametry wyjścia

Parametrami określającymi wyjście modelu były wielkości (i ich pochodne) odniesione do 1 Nm^3 dmuchu, które zdefiniowano następująco:

Maksymalna szybkość procesu redukcji cynku z żużla:

$$r_f = \frac{1}{V_D}\left(\frac{\partial m_{ZnO}}{\partial t}\right)_{s.ż=const} \quad (s.ż. - skład\ żużla) \tag{30}$$

Przez tak zdefiniowaną maksymalną szybkość procesu redukcji cynku z żużla, nazywaną dalej szybkością procesu fumingowania, rozumiano masę cynku wyredukowaną z żużla przez jednostkową objętość dmuchu o znanym składzie w warunkach równowagi termodynamicznej.

Jednostkowe zużycie węgla:

$$C/Zn = \left(\frac{\partial m_C}{\partial m_{Zn}}\right)_{s.ż=const} \tag{31}$$

Zgodnie z równaniem (31) jednostkowe zużycie węgla oznacza ilość węgla niezbędną do wyredukowania 1 kg Zn z żużla o zadanym składzie chemicznym.

Jednostkowe zużycie metanu:

$$Mt_f = \left(\frac{\partial Mt}{\partial m_{Zn}}\right)_{s.ż=const} \tag{32}$$

określa ilość metanu niezbędną do wyredukowania 1 kg ZnO z żużla o zadanym składzie chemicznym.

VI.1.3. Równania więzów

Zgodnie z opisanym w pkt. V.1 modelem reaktora, równania więzów wyrażono przez odpowiednie stałe równowagi:

$$\frac{1}{n}\frac{n_{Zn}n_{CO_2}}{n_{CO}a_{ZnO}}\frac{p}{\varepsilon} = K_{p(CO)} \tag{33}$$

$$\frac{1}{n}\frac{n_{Zn}n_{H_2O}}{n_{H_2}a_{ZnO}}\frac{p}{\varepsilon} = K_{p(H_2)} \tag{34}$$

oraz nierówności

$$\frac{n_{CO_2}}{a_{FeO}n_{CO}} \geq K_{Fe} \tag{35}$$

$$\frac{n_{H_2O}}{a_{FeO}n_{H_2}} \geq K_{Fe} \tag{36}$$

wyrażające warunek przesunięcia równowagi reakcji (28) i (29) w lewo.

VI.1.4. Funkcja celu

Funkcję celu dla rozpatrywanego reaktora zdefiniowano w postaci warunku:

$$X_{Zn} = \frac{n_{Zn}}{n} = \max. \tag{37}$$

Warunek (37) oznacza, że poszukiwano takich rozwiązań, dla których stężenie par cynku w gazach opuszczających przestrzeń reakcji osiąga wartości maksymalne. W praktyce było to równoważne poszukiwaniu takich parametrów wejściowych, przy których osiąga się maksymalną szybkość redukcji cynku z żużla.

VI.2. Struktura matematyczna modelu FUM_v.1

Model fumingowania materiałów cynkonośnych zgodnie z przyjętą w pkt. IV metodyką zapisano w postaci układu równań nieliniowych wyrażających:

- zasadę zachowania energii (równanie (4)) w postaci

$$\Delta H_{ZnO} + \Delta H_C + \Delta H_{H_2O_{(l)}} + \Delta H_{H_2O_{(g)}} + \Delta H_{O_{2(g)}} + \Delta H_{N_{2(g)}} - \\ - \Delta h_{Zn_{(g)}} - \Delta h_{CO_{2(g)}} - \Delta h_{CO_{(g)}} - \Delta h_{H_2O_{(g)}} - \Delta h_{H_{2(g)}} - \Delta h_{N_{2(g)}} = 0 \tag{38}$$

- zasadę zachowania masy (zestaw równań (5)) w postaci

$$n_{Zn_{(g)}} = N_{ZnO} \tag{39}$$

$$n_{H_{2(g)}} = N_{H_2O_{(l)}} + N_{H_2O_{(g)}} - n_{H_2O_{(g)}} \tag{40}$$

$$n_{CO_{2(g)}} = 2N_{O_{2(g)}} + N_{ZnO} + N_{H_2O_{(l)}} + N_{H_2O_{(g)}} - n_{H_2O} - N_C \tag{41}$$

$$n_{CO_{(g)}} = 2N_C - 2N_{O_{2(g)}} - N_{ZnO} - N_{H_2O_{(l)}} - N_{H_2O_{(g)}} - n_{H_2O_{(g)}} \tag{42}$$

$$n_{N_{2(g)}} = N_{N_2(g)} \quad (43)$$

Równania (41) i (42) uzyskano na podstawie bilansu masy węgla i tlenu w analizowanym układzie, który można przedstawić w postaci równania stechiometrycznego

$$N_C C + N_{O_{2(t)}} O_2 = n_{CO_{(g)}} CO_{(g)} + n_{CO_2(g)} CO_{2(g)} \quad (44)$$

Z równania (44) wynikają następujące związki

$$N_C = n_{CO_{(g)}} + n_{CO_{2(g)}} \quad (45)$$

$$N_{O_2} = \frac{1}{2} n_{CO_{(g)}} + n_{CO_{2(g)}} \quad (46)$$

Rozwiązując układ równań (45) i (46), otrzymuje się ostatecznie zależności:

$$n_{CO_{(g)}} = 2\left(N_C - N_{O_2}\right) \quad (47)$$

$$n_{CO_{2(g)}} = 2N_{O_2} - N_C \quad (48)$$

Układ równań (38) – (43) rozwiązano, traktując go jako problem optymalizacyjny zdefiniowany przez:

- równania więzów – równania (33), (34) i nierówności (35), (36),
- funkcję celu (37).

VI.3. Algorytm obliczeniowy programu FUM_v.1

Algorytm obliczeniowy zastosowany do rozwiązania problemu matematycznego zdefiniowanego w pkt. VI.2 przedstawiono na rys.6. W pierwszej fazie procesu obliczeniowego określa się parametry wejścia, tj. skład chemiczny żużla, współczynniki aktywności ZnO i FeO oraz założoną temperaturę procesu fumingowania. Zakłada się, że masa żużla jest nieskończenie duża, natomiast dmuch ma wartość jednostkową wynoszącą 1 Nm^3. Następnie wprowadza się wielkości startowe zmiennych, a mianowicie przybliżoną masę ZnO wyredukowanego przez dmuch jednostkowy i niezbędną do tego celu ilość reduktora (pyłu węglowego lub metanu). Na podstawie tych danych program oblicza skład fazy gazowej, entalpie substratów i produktów procesu oraz termodynamiczne stałe równowagi. Po wykonaniu tych obliczeń następuje porównanie wyników z równaniami więzów. Jeśli nie są spełnione, program generuje nową masę tlenku cynku i reduktora, po czym następuje kolejna iteracja. Nowe wartości zmiennych generowane są w taki sposób, aby kolejne iteracje zmierzały do rozwiązania realizującego założoną funkcję celu.

VI.4. Symulacja procesu fumingowania żużla

Opracowany model symulacyjny FUM_v.1 wykorzystano do symulacji procesu fumingowania żużla zawierającego w stanie początkowym 25% mas. ZnO, o składzie chemicznym zbliżonym do EAFD. Przyjęto, że przerabiany materiał jest najpierw stapiany na przykład w piecu elektrycznym z odpowiednimi topnikami, a dopiero potem, w stanie ciekłym kierowany do reaktora, w którym następuje proces fumingowania. Zagadnienia te zostały szerzej opisane w pracach [20, 21]. Przyjęty do obliczeń początkowy skład chemiczny materiału podano w tabl.6.

Tablica 6

Początkowy skład chemiczny żużla w procesie fumingowania

Zawartość składnika, % mas.							
ZnO	PbO	FeO	CaO	SiO_2	MgO	Na_2O	K_2O
25	7	23	12	30	1	1	1

W tabl.7 podano przykład rozwiązania przez program FUM_v.1 jednego z założonych wariantów procesu fumingowania żużla.

Tablica 7

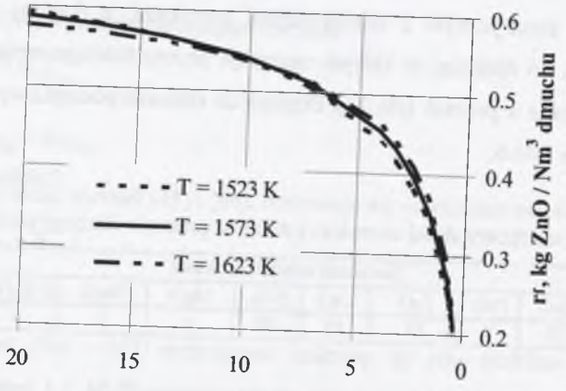
Przykład rozwiązania przez program FUM_v.1 jednego z wariantów procesu fumingowania żużla

PARAMETRY WEJŚCIA		
Masa ZnO	kg	1.000
Współczynnik aktywności ZnO w żużlu		1.000
Ułamek molowy ZnO w żużlu		0.0109
Aktywność ZnO w żużlu		0.0109
Współczynnik aktywności FeO w żużlu		1.000
Ułamek molowy FeO w żużlu FeO		0.2836
Aktywność FeO w żużlu		0.2836
Parametry operacyjne		
Temperatura topu	K	1573
Temperatura dmuchu	K	293
Zawartość tlenu w dmuchu	% obj.	30
Wilgotność dmuchu	g/Nm^3	2
Wilgotność pyłu węglowego	% mas.	6.00
Ilość metanu	Nm^3	0.00
Straty ciepła		0
PARAMETRY WYJŚCIA		
Maksymalna szybkość procesu fumingowania	kg ZnO/Nm^3	1.9059
Ilość pyłu węglowego	kg	0.6659
C/Zn		0.7792

Uwaga. Na polach białych znajdują się wielkości wprowadzone przez użytkownika programu natomiast na szarych obliczone przez program

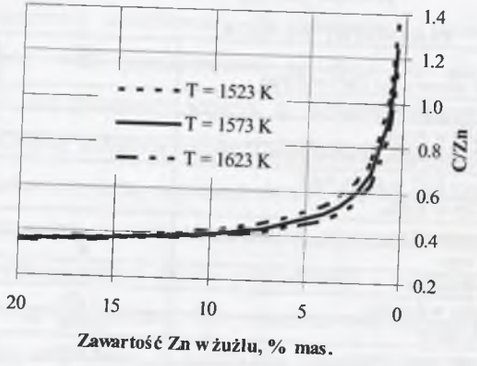
Zastosowanie modelu FUM_v.1 umożliwiło ustalenie zależności, pozwalających na ocenę wpływu różnych parametrów na proces fumingowania.

Na rys.*13* i *14* przedstawiono odpowiednio wpływ temperatury procesu fumingowania na maksymalną szybkość eliminacji cynku z żużla oraz jednostkowe zużycie węgla.



Rys. 13. Wpływ temperatury na maksymalną szybkość procesu fumingowania

Fig. 13. The influence of temperature on the maximum speed of the fuming process



Rys. 14. Wpływ temperatury na jednostkowe zużycie węgla w procesie fumingowania

Fig. 14. The influence of temperature on the unit carbon consumption in the fuming process

Charakterystyczny kształt krzywych widocznych na tych rysunkach wskazuje na to, że proces fumingowania w zależności od zawartości cynku w żużlu można umownie podzielić na dwie fazy:

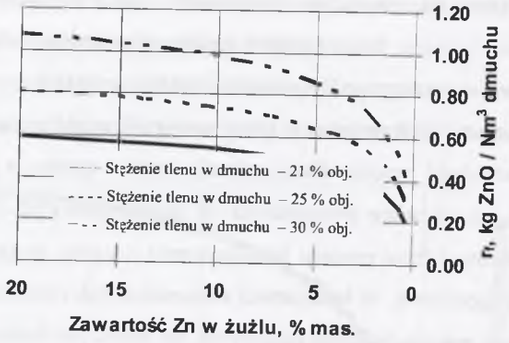
W pierwszej fazie procesu - przy zawartości cynku w żużlu powyżej 5% mas. maksymalna szybkość procesu fumingowania nieznacznie maleje, a jednostkowe zużycie węgla nieznacznie rośnie w miarę spadku zawartości cynku w żużlu.

W drugiej, końcowej fazie procesu, w której zawartość cynku w żużlu spada poniżej 5% mas., maksymalna szybkość procesu fumingowania szybko maleje, a jednostkowe zużycie węgla gwałtownie rośnie w miarę zmniejszania się zawartości cynku w żużlu. Można więc stwierdzić, że w końcowej fazie procesu fumingowania warunki do redukcji cynku z żużla ulegają znacznemu pogorszeniu. W kategoriach ekonomicznych oznacza to, że końcowa faza procesu fumingowania jest tym bardziej kosztowna, im niższa jest końcowa zawartość cynku w żużlu. Innym wnioskiem, który można sformułować na podstawie przebiegu krzywych na omawianych rysunkach, jest to, że wpływ temperatury procesu fumingowania w zakresie 1523 - 1623 K na maksymalną szybkość redukcji cynku z żużla jest niewielki, zwłaszcza w końcowej fazie procesu.

Na rys. *15* i *16* przedstawiono odpowiednio wpływ zawartości tlenu w dmuchu na maksymalną szybkość redukcji cynku z żużla i jednostkowe zużycie węgla w procesie fumingowania.

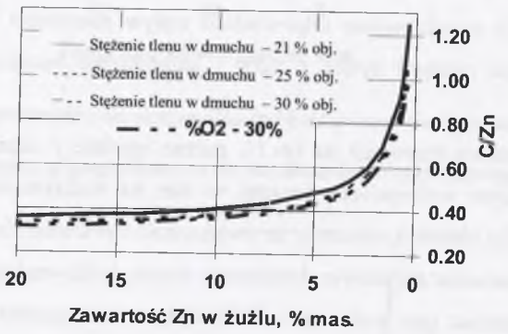
Analizując przebieg krzywych na rys.*15*, można zgodnie z oczekiwaniem zauważyć silny, korzystny wpływ wzbogacenia dmuchu w tlen na maksymalną szybkość procesu fumingowania. Wyniki obliczeń wskazują, że zwiększenie zawartości tlenu w dmuchu z 21% obj. do 30% obj. pozwala na prawie dwukrotny wzrost maksymalnej szybkości procesu fumingowania. Natomiast, jak widać na rys.*16*, wpływ wzbogacenia dmuchu w tlen na jednostkowe zużycia węgla jest słaby.

Na rys. *17* i *18* przedstawiono wpływ temperatury dmuchu na maksymalną szybkość procesu fumingowania i jednostkowe zużycie węgla. Biorąc pod uwagę położenie krzywych na tych rysunkach, można stwierdzić, że w analizowanym zakresie temperatur dmuchu, maksymalna szybkość procesu fumingowania rośnie ze wzrostem temperatury dmuchu w przybliżeniu o 7% na każde 100K, natomiast jednostkowe zużycie węgla, zgodnie z oczekiwaniem, maleje.



Rys. 15. Wpływ stężenia tlenu w dmuchu na szybkość procesu fumingowania żużla

Fig.15. The influence of oxygen concentration in the blast on the speed of the slag fuming process



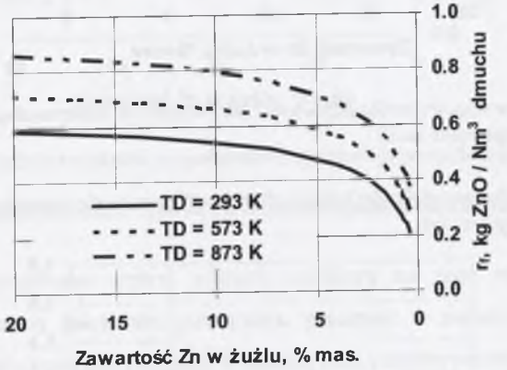
Rys. 16. Wpływ stężenia tlenu w dmuchu na jednostkowe zużycie węgla w procesie fumingowania

Fig. 16. The influence of oxygen concentration in the blast on the unit carbon consumption in the fuming process

Analiza wpływu zawartości tlenu w dmuchu oraz temperatury dmuchu na maksymalną szybkość procesu fumingowania i jednostkowe zużycie węgla dotyczyła aspektów techniczno-technologicznych zagadnienia. Należy pamiętać, że podwyższenie zawartości tlenu w dmuchu lub temperatury dmuchu wiąże się z realnymi kosztami, które w przypadku kompleksowej analizy tego zagadnienia powinny również zostać uwzględnione.

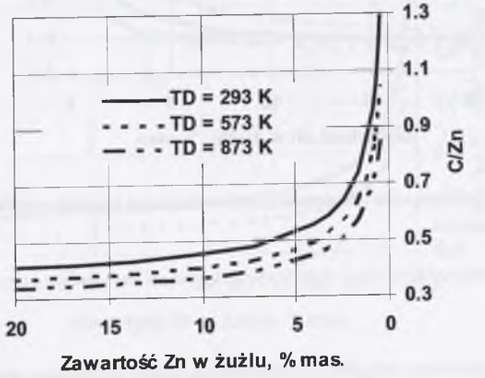
Na rys.*19* i *20* przedstawiono wpływ typu żużla na maksymalną szybkość procesu fumingowania i jednostkowe zużycie węgla. Na rysunkach tych wyeksponowano efekt, jaki można osiągnąć w wyniku optymalizacji składu żużla. Pamiętając, że współczynniki

aktywności składników roztworu (w tym wypadku żużla) zależą od jego składu, widoczne na tym rysunku krzywe można interpretować jako krzywe reprezentujące żużle charakteryzujące się (z punktu widzenia tlenku cynku ZnO) ujemnym ($\gamma_{ZnO}<1$) i dodatnim ($\gamma_{ZnO}>1$) odchyleniem od prawa Raoulta. Biorąc pod uwagę, że żużle o charakterze kwaśnym wykazują zazwyczaj ujemne odchylenia od prawa Raoulta natomiast zasadowe żużle wykazują odchylenia dodatnie, można przypuszczać, że w procesie fumingowania preferowane są żużle o charakterze zasadowym, ponieważ w takim przypadku można oczekiwać większej szybkości procesu fumingowania oraz mniejszego zużycia reduktora.



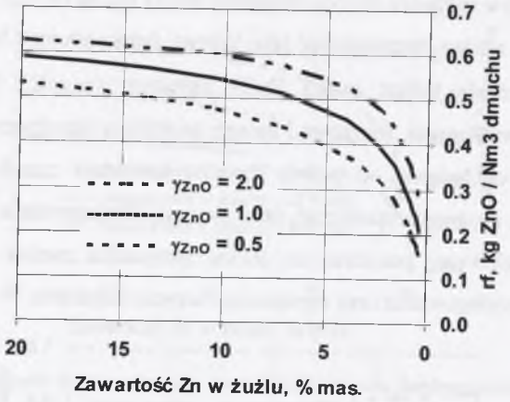
Rys. 17. Wpływ temperatury dmuchu na maksymalną szybkość procesu fumingowania żużla

Fig. 17. The influence of blast temperature on the maximum speed of the slag fuming process



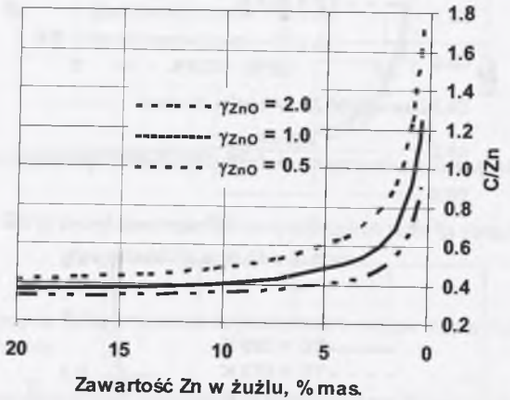
Rys. 18. Wpływ temperatury dmuchu na jednostkowe zużycie węgla w procesie fumingowania

Fig. 18. The influence of blast temperature on the unit carbon consumption in the fuming process



Rys. 19. Wpływ współczynnika aktywności ZnO w żużlu na maksymalną szybkość procesu fumingowania żużla

Fig. 19. The influence of the ZnO slag activity coefficient on the maximum speed of the slag fuming process

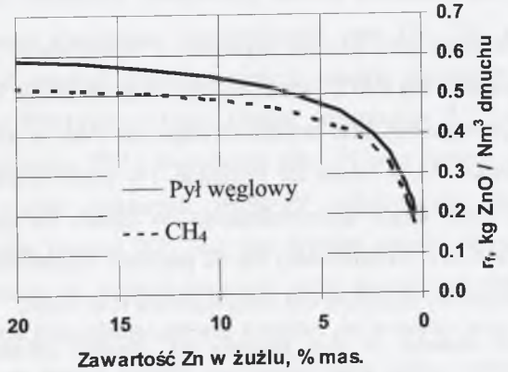


Rys. 20. Wpływ współczynnika aktywności ZnO w żużlu na zużycie węgla w procesie fumingowania

Fig. 20. The influence of ZnO slag activity coefficient on the carbon consumption in the fuming process

Na rys.*21* przedstawiono skutki zastosowania gazu ziemnego jako alternatywnego w stosunku do pyłu węglowego paliwa i reduktora w procesie fumingowania. Problem zastąpienia pyłu węglowego przez gaz ziemny jest szczególnie istotny w świetle rosnącej ceny węgla oraz problemów związanych z kosztami wytworzenia pyłu węglowego. Charakter zależności na rys.*21* wskazuje, że w przypadku pyłu węglowego maksymalna szybkość

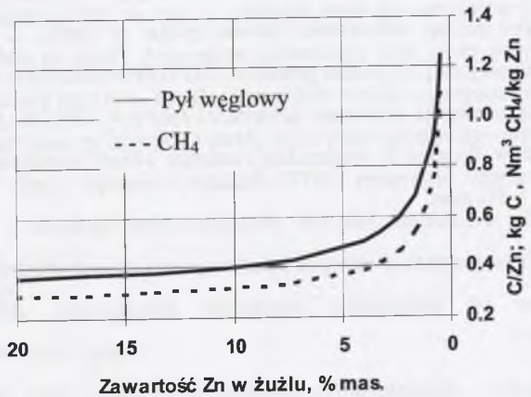
procesu fumingowania - w zależności od stadium procesu - jest o około 10 -20% większa niż w przypadku zastosowania metanu.



Rys. 21. Wpływ rodzaju reduktora na maksymalną szybkość procesu fumingowania żużla

Fig. 21. The influence of reducer type on the maximum speed of the slag fuming process

Na rys.*22* zilustrowano wpływ rodzaju reduktora na jego zużycie w procesie fumingowania. Ocena tej zależności jest trudna, ponieważ w zasadzie dotyczy aspektu ekonomicznego, który z kolei jest związany z bieżącą ceną rozpatrywanych w tym przypadku nośników energii.



Rys. 22. Jednostkowe zużycie reduktora w procesie fumingowania

Fig. 22. The unit reducer consumption in the fuming process

Na podstawie przedstawionej wyżej analizy można stwierdzić ogólnie, że w przypadku procesu fumingowania EAFD o założonym w niniejszej pracy składzie chemicznym oczekuje się, że:

- przy zastosowaniu jako dmuchu powietrza o temperaturze 293 K ilość dmuchu przypadająca na 1 Mg EAFD kształtowałaby się na poziomie wynoszącym od około 7 kNm^3 w początkowej fazie procesu do około 20 kNm^3 w końcowej fazie procesu przy zawartości Zn w żużlu na poziomie 1% mas. Wskaźnik węglowy C/Zn wyrażający masę węgla doprowadzanego do układu na jednostkę masy cynku zawartego w EAFD kształtowałby się na poziomie odpowiednio od 0.36 do 1.24. Wielkości te zostały odliczone bez uwzględnienia strat ciepła;
- wzbogacenie dmuchu w tlen pozwala na znaczne zwiększenie maksymalnej szybkości procesu fumingowania. Zwiększenie stężenia tlenu w dmuchu z 21% obj. do 30% obj. pozwala na wzrost szybkości procesu fumingowania o prawie 100 %. Wzrost zawartości tlenu w dmuchu nie ma jednak znaczącego wpływu na jednostkowe zużycie węgla;
- charakter uzyskanych zależności wskazuje na to, że zawartość cynku w żużlu, wówczas gdy aktywność tlenku cynku kształtuje się na poziomie powyżej 0.05, nie ma większego wpływu na maksymalną szybkość procesu fumingowania oraz jednostkowe zużycie węgla. Wielkości te ulegają drastycznie niekorzystnym zmianom przy niskiej aktywności tlenku cynku w żużlu. Z tej przyczyny w niektórych sytuacjach [22] proces przerobu EAFD prowadzi się w dwóch agregatach. W pierwszym następuje obniżenie zawartości cynku w żużlu do poziomu około 8 - 12% mas., a w drugim w warunkach znacznie silniej redukujących do poziomu docelowego < 3% mas.

VII. Modelowanie warunków pracy strefy dysz pieca szybowego ISF

Prezentowana w niniejszym opracowaniu analiza warunków pracy strefy dysz pieca szybowego ISF stanowi rozwinięcie wcześniejszych prac [23, 24], których celem było opracowanie koncepcji instalacji przystosowanej do iniekcji materiałów pylistych do strefy dysz pieca szybowego ISF (SIM) w Hucie Cynku „Miasteczko Śl." S.A. Iniekcja dyszowa stosowana była w Duisburgu [25] i Avonmouth [26, 27] oraz Harima [28] do iniekcji pyłu węglowego, EAFD oraz niektórych pylistych półproduktów cynkowo-ołowiowych powstających w obrębie procesu ISP. Jest ona również szeroko stosowana za granicą w procesie wielkopiecowym do iniekcji dyszowej paliw zastępczych [29, 30, 31, 32]. Jako materiały stanowiących potencjalne surowce możliwe do przerobu przy wykorzystaniu SIM brano (podobnie jak w innych hutach) pod uwagę tanie paliwa proszkowe, takie jak na przykład pył węglowy, pyły cynkowo-ołowiowe własne i inne pochodzące z recyklingu, takie jak EAFD, o odpowiednio wysokiej zawartości cynku i ołowiu.

Bezpośrednim powodem podjęcia tych działań było poszukiwanie dróg prowadzących do obniżenia kosztów produkcji cynku. Innym, równie ważnym celem była ocena warunków zagospodarowania surowców wtórnych, co zazwyczaj wiąże się z rozwiązaniem konkretnych problemów ekologicznych.

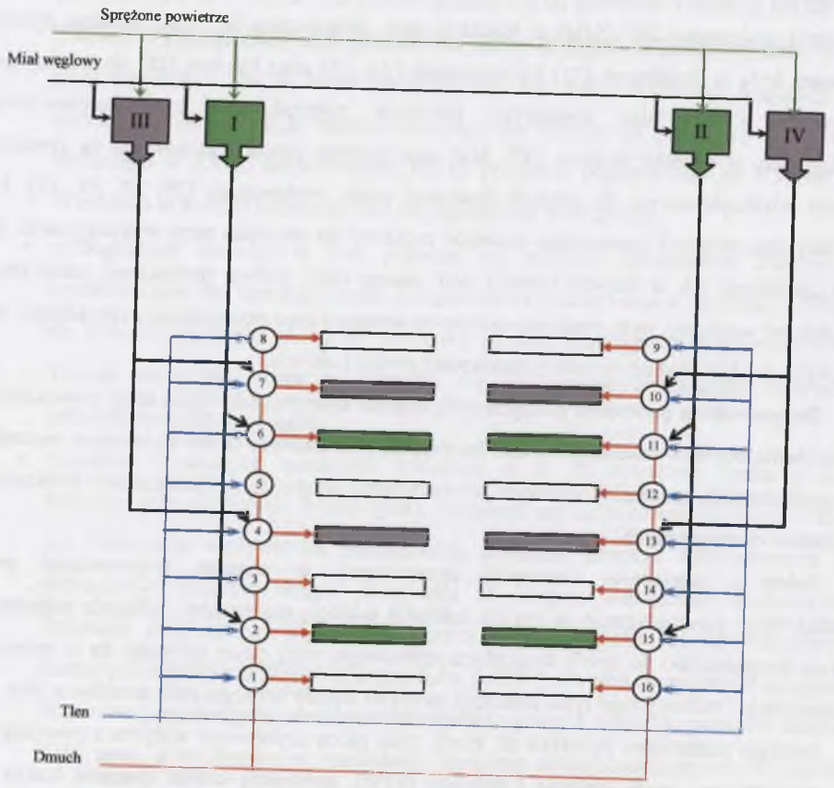
Jeden z wariantów koncepcji opracowanej w ramach wspomnianej pracy, przedstawiony schematycznie na rys.*23*, zakładał iniekcję materiałów pylistych poprzez 8 z 16 dysz bezpośrednio do strefy dysz pieca szybowego, przy czym przyjęto, że w momencie uruchomienia i budowy tego typu instalacji możliwe będzie wzbogacenie dmuchu w tlen.

Iniekcja materiałów pylistych do strefy dysz pieca szybowego wpływa z pewnością na stan energetyczny strefy topienia i redukcji (STR), geometrię komór spalania koksu oraz warunki topienia i redukcji wprowadzanych do niej materiałów. Zmiany w tej strefie wymagają odpowiedniej reakcji, która powinna umożliwić utrzymywanie w przestrzeni pieca szybowego stałych, optymalnych warunków, niezależnie od własności materiałów wprowadzanych do strefy dysz.

Celem pracy było opracowanie modelu symulacyjnego, przydatnego do ustalania właściwych parametrów technologicznych procesu przerobu surowców proszkowych (pylistych) metodą iniekcji do strefy dysz pieca szybowego ISF. Zakres pracy obejmował:

- sformułowanie modelu symulacyjnego strefy dysz pieca szybowego,
- „normalizację" modelu,
- testowanie modelu,

- przystosowanie modelu do wykorzystania w zakresie podejmowania decyzji technologicznych w sytuacji uruchomienia instalacji SIM i jej eksploatacji.



Rys. 23. Schemat instalacji pilotowej do iniekcji materiałów do strefy dysz pieca szybowego ISF [23]

Fig. 23. The diagram of installation for material injection into the ISF shaft furnace tuyere zone [23]

Sformułowany dalej model symulacyjny oparto na zaproponowanym przez Greenwooda [33] modelu strefowym pieca szybowego ISP, który zmodyfikowano uwzględniając proces iniekcji materiałów poprzez strefę dysz. Zgodnie ze wspomnianym modelem przestrzeń pieca szybowego podzielono umownie na trzy strefy:

- górną, w której następuje proces nagrzewania wsadu (**SNW**),

- pośrednią, nazywaną strefą równowagi (**SR**).
- dolną, określaną jako strefę topienia i redukcji (**STR**)

Przystępując do rozwiązania naszkicowanych problemów, kierowano się tym, aby opracowany model symulacyjny był możliwie elastyczny, tzn. prosty w użyciu i możliwy do zastosowania w różnych sytuacjach technologicznych.

VII.1. Opis modelu PS_v.1

Jak wspomniano wyżej, z punktu widzenia fizycznego przestrzeń pieca szybowego wypełnioną przez wsad podzielono umownie na trzy przylegające do siebie strefy, a mianowicie strefę topienia i redukcji (STR), strefę równowagi (SR) oraz strefę nagrzewania wsadu (SNW).

Strefa topienia i redukcji (STR)

Jak była mowa w pkt. IV, w ujęciu fizycznym i matematycznym STR traktowano jako tak zwaną „czarną skrzynkę", dla której poszukiwano związków pomiędzy parametrami wejścia i wyjścia dla różnych sytuacji technologicznych, nie wnikając szczegółowo w naturę przebiegających w niej procesów. Taki sposób postępowania przyjęto, mając na uwadze złożoność przebiegających w niej procesów fizykochemicznych. Przyjmowano zatem, że w STR główne procesy fizykochemiczne to:

- proces spalania koksu, który można zapisać ogólnie w postaci reakcji

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad (49)$$

$$C_{(s)} + 1/2O_{2(g)} = CO_{(g)} \quad (50)$$

- procesy redukcji tlenków metali reprezentowane przez następujące podstawowe reakcje

$$ZnO_{(s)} + CO_{(g)} = Zn_{(g)} + CO_{2(g)} \quad (51)$$

$$ZnO_{(s)} + H_{2(g)} = Zn_{(g)} + H_2O_{(g)} \quad (52)$$

$$PbO_{(c)} + CO_{(g)} = Pb_{(c)} + CO_{2(g)} \quad (53)$$

$$Fe_2O_{3_{(s)}} + CO_{(g)} = 2FeO_{(c)} + CO_{2(g)} \quad (54)$$

$$ZnFe_2O_{4_{(s)}} + 2CO_{(g)} = Zn_{(g)} + 2FeO_{(c)} + 2CO_{2(g)} \quad (55)$$

- proces rozkładu pary wodnej wprowadzonej z dmuchem:

$$H_2O_{(g)} + CO_{(g)} = H_{2_{(g)}} + CO_{2(g)} \quad (56)$$

- procesy nagrzewania, topienia oraz tworzenia żużla.

Ze względu na brak odpowiednich danych w modelu STR pominięto niektóre efekty energetyczne, takie jak na przykład ciepło tworzenia żużla. Przyjęto, że wielkości tego typu efektów energetycznych mają niewielkie znaczenie w ogólnym bilansie energii STR.

Strefa równowagi (SR)

Jako strefę równowagi określa się przestrzeń usytuowaną bezpośrednio nad STR. Zakłada się, że w SR ma miejsce stan równowagi dynamicznej pomiędzy fazą stałą i strumieniem przepływających gazów procesowych, a temperatura fazy stałej różni się zaledwie o kilkanaście stopni od temperatury fazy gazowej. Ocenia się, że w dolnej części strefy SR temperatura jest równa temperaturze na wylocie ze STR i wynosi w przybliżeniu około 1473 K, natomiast w części górnej około 1300 K.

Podstawowymi procesami przebiegającymi w SR są:

- procesy wtórnego utleniania cynku,
- procesy redukcji ołowiu i wyższych tlenków żelaza,
- reakcja Boudouarda,

$$CO_{2(g)} + C_{(s)} = 2CO_{(g)} \qquad (57)$$

Podstawowym procesem fizycznym mającym miejsce w SR jest proces nagrzewania wsadu. W wyniku opisanych wyżej procesów w SR następuje:

- obniżenie stężenia par cynku w wyniku procesu reoksydacji,
- wzrost stężenia tlenku węgla przy jednoczesnym obniżeniu stężenia dwutlenku węgla w wyniku przebiegu reakcji (57).

Strefa nagrzewania wsadu (SNW)

Strefa nagrzewania wsadu (SNW) stanowi górną warstwę słupa wsadu wypełniającego przestrzeń pieca szybowego. Temperatura gazów oraz fazy stałej w SNW zmienia się w czasie, przyjmując wartości ekstremalne bezpośrednio po załadunku wsadu do pieca szybowego. Temperatura strumienia gazów procesowych w SNW znacznie przewyższa temperaturę fazy skondensowanej, zwłaszcza bezpośrednio po załadunku wsadu. Średnio, temperatura fazy gazowej w SNW zależy od wielu parametrów, takich jak temperatura dmuchu, spieku, koksu, ale również masy i rodzaju wsadowanych złomów cynku i odpadów.

Głównymi procesami przebiegającymi w SNW są:

- reoksydacja par cynku na skutek obniżenia temperatury fazy gazowej,
- nagrzewanie wsadu ciepłem jawnym gazów procesowych oraz ciepłem procesu reoksydacji par cynku.

Bilans SNW ma znaczący wpływ na pracę pieca szybowego, ponieważ jest jednym z czynników kształtujących gradient temperatury wzdłuż osi pionowej pieca szybowego.

VII.1.1. Parametry wejścia

Zakładano, że podstawowe parametry wejścia do STR są następujące:

- masa, skład chemiczny i temperatura faz skondensowanych wprowadzanych do STR, takich jak spiek, koks, pył węglowy, itp. W modelu uwzględniono również fazy skondensowane wprowadzane do STR, które występują w sposób niejawny. Taką fazą jest tlenek cynku powstający w szybie pieca w wyniku procesu reoksydacji,
- ilość, temperatura i wilgotność mediów gazowych, tj. dmuchu, gazu nośnego niezbędnego do transportu materiałów pylistych do strefy dysz oraz doprowadzanego tlenu.

VII.1.2. Parametry wyjścia

Opracowany program komputerowy PS_v.1 pozwala na obliczanie następujących parametrów charakteryzujących wyjście STR, a pośrednio również najważniejszych wskaźników pracy pieca szybowego, takich jak:

- ilość gazów procesowych,
- skład chemiczny gazów procesowych,
- zużycie węgla,
- masa ołowiu,
- masa żużla,
- skład chemiczny żużla,

oraz szeregu wskaźników pochodnych wspomagających proces podejmowania decyzji technologicznych.

VII.1.3. Równania więzów

Podane niżej równania więzów sformułowano tak, aby możliwie ściśle uwzględniały specyfikę procesu jednoczesnego otrzymywania cynku i ołowiu w piecu szybowym.

Temperatura na granicy STR i SR

Jednym z najważniejszych więzów przyjętych w modelu była temperatura na granicy STR i SR. Temperaturę tę przyjęto arbitralnie w trakcie „normalizacji" modelu na poziomie 1473 K. Model został przygotowany w taki sposób, że temperatura ta jako jeden z parametrów może być łatwo korygowana w miarę doskonalenia modelu w wyniku

pogłębiania wiedzy o procesach przebiegających w szybie pieca oraz weryfikacji na podstawie danych przemysłowych.

Warunek równowagi na granicy STR i SR

Warunek równowagi na granicy STR i SR wynika z przyjętego modelu strefowego pieca szybowego i zakłada, że w tym rejonie pieca reakcje:

- redukcji tlenku cynku tlenkiem węgla (51),
- redukcji tlenku cynku wodorem (52),
- rozkładu wilgoci (56)

są w stanie równowagi termodynamicznej. Warunek ten w formie matematycznej można zapisać w postaci zestawu następujących równań wyrażających odpowiednie stałe równowagi termodynamicznej:

$$K_{p_{ZnI}} = \frac{1}{n}\frac{n_{Zn}n_{CO_2}}{n_{CO}}\frac{p}{\varepsilon} \tag{58}$$

$$K_{p_{ZnII}} = \frac{1}{n}\frac{n_{Zn}n_{H_2O}}{n_{H_2}}\frac{p}{\varepsilon} \tag{59}$$

$$K_{p_{H_2}} = \frac{n_{H_{2(g)}}n_{CO_{(g)}}}{n_{CO(g)}n_{H_2O_{(g)}}} \tag{60}$$

Warunek równowagi fazy gazowej opuszczającej przestrzeń pieca wypełnioną wsadem

Warunek równowagi fazy gazowej opuszczającej przestrzeń pieca szybowego wypełnioną wsadem, a więc SNW, jest konsekwencją przyjętego założenia, że reakcje (51) i (52) w każdym punkcie przestrzeni pieca szybowego znajdują się w stanie równowagi. Ponieważ temperatura gazów procesowych opuszczających SNW jest znacząco różna od temperatury na granicy STR i SR, warunek równowagi fazy gazowej opuszczającej SNW można zapisać w postaci równań:

$$K^{\circ}_{p_{ZnI}} = \frac{1}{n^{\circ}}\frac{n^{\circ}_{Zn}n^{\circ}_{CO_2}}{n^{\circ}_{CO}}\frac{p^{\circ}}{\varepsilon} \tag{61}$$

$$K^{\circ}_{p_{ZnII}} = \frac{1}{n^{\circ}}\frac{n^{\circ}_{Zn}n^{\circ}_{H_2O}}{n^{\circ}_{H_2}}\frac{p^{\circ}}{\varepsilon} \tag{62}$$

$$K^{\circ}_{p_{H_2}} = \frac{n^{\circ}_{H_2}n^{\circ}_{CO_2}}{n^{\circ}_{CO}n_{H_2O}} \tag{63}$$

przy czym górny indeks „°" oznacza, że przyporządkowane mu wielkości odnoszą się do fazy gazowej opuszczającej SNW. W modelu temperaturę tę określono jako „temperaturę pod sklepieniem pieca" i w wersji obliczeniowej stanowiącej stan odniesienia przyjęto jako 1300 K.

Proces reoksydacji par cynku

Proces reoksydacji par cynku jest następstwem spadku temperatury strumienia gazów w SR i SNW. W prezentowanej wersji modelu temperatura ta została przyjęta jako 1473 K na granicy STR i SR i 1300 K na wylocie ze SNW (model dopuszcza możliwość weryfikacji tych wielkości). W wyniku spadku temperatury reakcje (51) i (52) przebiegają w lewo, a efekt tych procesów, uwzględniając stechiometrię reakcji, można zapisać w postaci następującego zestawu równań:

$$n^{\circ}_{Zn} = n_{Zn} - \Delta N_{ZnI} - \Delta N_{ZnII} \tag{64}$$

$$n^{0}_{CO_2} = n_{CO_2} - \Delta N_{ZnI} - \Delta N_B \tag{65}$$

$$n^{\circ}_{CO} = n_{CO} + \Delta N_{ZnI} + 2\Delta N_C \tag{66}$$

$$N^{\circ}_{H_2} = N_{H_2} + \Delta N_{ZnII} \tag{67}$$

$$n^{\circ}_{H_2O} = n_{H_2O} - \Delta N_{ZnII} \tag{68}$$

$$n^{\circ} = n - \Delta N_{ZnI} - \Delta N_{ZnII} + \Delta N_C \tag{69}$$

$$\Delta N_{Zn_c} = \Delta N_{ZnI} + \Delta N_{ZnII} \tag{70}$$

Tlenek cynku powstający w wyniku procesu reoksydacji stanowi fazę stałą rozproszoną w fazie gazowej pieca szybowego i wraz z nią w postaci drobnych kryształów przemieszcza się z dolnych do górnych rejonów pieca. Efektem tego zjawiska jest przenoszenie ciepła oraz zmiana składu fazy gazowej. Traktując słup wsadu jako złoże porowate, można przyjąć, że pewna część reoksydowanego cynku osadza się na kawałkowym wsadzie w szybie pieca szybowego i powtórnie powraca do STR. Ten rodzaj wsadu ma charakter „niejawny", ponieważ krąży pomiędzy STR a pozostałą przestrzenią pieca szybowego wypełnioną wsadem i nie jest pozycją uwzględnianą w bilansach technologicznych. W modelu opisane wyżej zjawisko musiało zostać uwzględnione, ponieważ ma poważny wpływ na bilans energetyczny i masowy STR. Dokonano tego, wprowadzając współczynnik nazwany dalej współczynnikiem filtracji, który zdefiniowano jako stosunek masy reoksydowanego cynku powracającego w wyniku filtracji do STR do ogólnej masy cynku wypływającego z STR. Odpowiednia formuła matematyczna definiująca współczynnik filtracji ma postać

$$\Phi = \frac{\Delta N_{Zn}}{\Delta N_{Zn_r}} 100\% \tag{71}$$

Wartość liczbowa współczynnika filtracji nie jest znana i prawdopodobnie - w zależności od własności przerabianego wsadu - może się zmieniać w dość szerokim przedziale. W obliczeniach wykonanych w ramach niniejszego opracowania przyjęto, że wartość współczynnika filtracji kształtuje się na poziomie $\Phi = 90$ %.

Wpływ reakcji Boudouarda na zużycie koksu i skład fazy gazowej

Strumień gazów procesowych zawierających dwutlenek węgla CO_2, przepływając przez SR, reaguje ze znajdującym się w jej przestrzeni koksem zgodnie z reakcją Boudouarda (57). W wyniku tego procesu następuje zużycie koksu oraz odpowiadająca mu zmiana składu fazy gazowej w kierunku obniżenia stężenia dwutlenku węgla CO_2 i wzrostu stężenia tlenku węgla CO. Relacje ilościowe pomiędzy tymi wielkościami wynikają ze stechiometrii reakcji (57) i wyrażają się związkami:

$$\Delta N_{CO_2} = -\Delta N_C \tag{72}$$

$$\Delta N_{CO} = 2\Delta N_C \tag{73}$$

Powyższe równania zostały uwzględnione w zależnościach (65) i (66) określających ilość składników opuszczających przestrzeń pieca szybowego wypełnioną wsadem.

Uwzględnienie procesu zgazowania koksu w SR nie tylko polepsza jakość modelu, ale także daje możliwość oceny reakcyjności koksu pochodzącego z różnych źródeł lub okresów jego produkcji u producenta.

Rozwiązania dopuszczalne

Rozwiązania dopuszczalne zdefiniowano w prezentowanej wersji modelu jako takie, które eliminują możliwość przebiegu procesów niepożądanych, a nawet groźnych dla pracy pieca szybowego. Jednym z takich procesów mógłby być proces redukcji tlenków żelaza do żelaza metalicznego reprezentowany przez reakcję

$$FeO_{(C)} + CO_{(g)} = Fe_{(s)} + CO_{2(g)} \tag{74}$$

nazywany w żargonie metalurgicznym procesem „wytapiania wilka" na trzonie pieca szybowego. Warunek ten sformułowano w postaci nierówności

$$K_{Fe} \le \frac{n_{CO_2}}{a_{FeO} n_{CO}} \tag{75}$$

W kategoriach chemicznych warunek ten oznacza, że dopuszcza się tylko takie rozwiązania, które prowadzą do składu fazy gazowej w STR zapewniającej przebieg reakcji (74) w lewo.

Kolejnym warunkiem ograniczającym rozwiązania dopuszczalne było przyjęcie, że skład fazy gazowej w STR musi zapewniać przebieg reakcji

$$ZnFe_2O_4 + 2CO = Zn_{(g)} + 2FeO_{(s)} + 2CO_{2(g)} \tag{76}$$

w kierunku redukcji ferrytów cynku, co w formie matematycznej reprezentuje nierówność

$$K_p \ge \frac{N_{Zn}}{N}\left(\frac{n_{CO_2}}{n_{CO}}\right)^2 \frac{p}{\varepsilon} \tag{77}$$

Ten warunek jest o tyle istotny, że, jak to zostało stwierdzone na podstawie wcześniejszych badań [34, 35], ferryty cynku należą do ważnych składników spieku cynkowo - ołowiowego oraz pyłów EAFD stanowiących potencjalny surowiec przydatny do przerobu w SIM.

Doskonalenie opracowanego modelu daje możliwość formułowania innych równań więzów lub funkcji celu, na przykład dotyczących składu powstającego żużla.

VII.2. Struktura matematyczna modelu PS_v.1

Model strefy dysz pieca szybowego nazywany dalej PS_v.1 opracowany zgodnie z przyjętą w pkt. IV metodyką zapisano w postaci układu równań nieliniowych wyrażających:

- zasadę zachowania energii - równanie (4)

$$\begin{aligned}&\left(\begin{aligned}&\Delta H_{ZnO} + \Delta H_{ZnFe_2O_4} + \Delta H_{PbSO_4} + \Delta H_{PbO} + \Delta H_{Fe_2O_3} + \Delta H_{Fe_3O_4} + \Delta H_{CaO} + \\ &+ \Delta H_{CaCl_2} + + \Delta H_{SiO_2} + \Delta H_{MgO} + \Delta H_{Al_2O_3} + \Delta H_{Na_2O} + \Delta H_{K_2O} + \Delta H_{H_2O_{(l)}} + \\ &+ \Delta H_{H_2O_{(g)}} + \Delta H_C + \Delta H_{O_{2(g)}} + \Delta H_{N_{2(g)}} + \Delta H_{CH_{4(g)}}\end{aligned}\right) + \\ &-\left(\Delta h_{Zn_{(g)}} + \Delta h_{CO_{2(g)}} + \Delta h_{CO_{(g)}} + \Delta h_{H_2O_{(g)}} + \Delta h_{H_{2(g)}} + \Delta h_{N_{2(g)}}\right) + \\ &-\left(\begin{aligned}&\Delta h_{ZnO} + \Delta h_{Pb} + \Delta h_{PbO} + \Delta h_{FeO} + \Delta h_{FeS} + \Delta h_{CaO} + \Delta h_{CaCl_2} + \Delta h_{SiO_2} + \\ &+ \Delta h_{MgO} + \Delta h_{Al_2O_3} + \Delta h_{Na_2O} + \Delta h_{K_2O}\end{aligned}\right) = 0\end{aligned} \tag{78}$$

- zasadę zachowania masy - zestaw równań (5)

$$n_{ZnO} = \eta_{Zn}\left(N_{ZnO} + N_{ZnFe_2O_4}\right) \tag{79}$$

$$n_{PbO} = \eta_{Pb}\left(N_{PbO} + N_{PbSO_4}\right) \tag{80}$$

$$n_{Pb} = N_{PbO} + N_{PbSO_4} - n_{PbO} \tag{81}$$

$$n_{FeO} = 2N_{Fe_2O_3} + 3N_{Fe_3O_4} + 2N_{ZnFe_2O_4} - N_{PbSO_4} \tag{82}$$

$$n_{FeS} = N_{PbSO_4} \quad (83)$$

$$n_{SiO_2} = N_{SiO_2} \quad (84)$$

$$n_{CaO} = N_{CaO} \quad (85)$$

$$n_{CaCl_2} = N_{CaCl_2} \quad (86)$$

$$n_{MgO} = N_{MgO} \quad (87)$$

$$n_{Al_2O_3} = N_{Al_2O_3} \quad (88)$$

$$n_{Na_2O} = N_{Na_2O} \quad (89)$$

$$n_{K_2O} = N_{K_2O} \quad (90)$$

$$n_{Zn_{(g)}} = N_{ZnO} + N_{ZnFe_2O_4} - n_{ZnO} \quad (91)$$

$$n_{H_2O_{(g)}} = N_{H_2O} + N_{H_2O_{(g)}} - n_{H_{2(g)}} \quad (92)$$

$$n_{N_{2(g)}} = N_{N_{2(g)}} \quad (93)$$

Powyższy układ równań rozwiązano, wykorzystując opcję „SOLVER" w programie komputerowym Microsoft Office Excel, traktując go jako problem optymalizacyjny zdefiniowany przez równania więzów w postaci (58) - (73) oraz nierówności (75) i (77).

VII.3. Algorytm obliczeniowy modelu PS_v.1

Skład fazowy substratów i produktów procesu

Opracowany model wymaga możliwie precyzyjnej znajomości składu fazowego substratów i produktów procesu. Ustalenie tych wielkości w warunkach ruchowych (jak również często eksperymentalnych), zwłaszcza w odniesieniu do niektórych substancji występujących w niewielkich ilościach, jest niemożliwe. Z tej przyczyny - podobnie jak w omówionym wcześniej modelu procesu fluidyzacji FLU_v.1 - założono, że podstawowe pierwiastki występują w postaci najprostszych właściwych dla warunków procesowych form tlenkowych, przy czym przyjęto jednocześnie następujące dodatkowe założenia, a mianowicie:

- siarka występująca w spieku jest całkowicie związana w postaci $PbSO_4$,
- pewna część cynku w substratach występuje w postaci ferrytu $ZnFe_2O4$. To założenie wynikało z faktu, że - jak stwierdzono we wcześniejszej pracy [34] - ferryty cynku stanowią znaczną część cynku zawartego w spieku cynkowo-ołowiowym, a zwłaszcza w pyłach EAFD. Opracowany program daje możliwość uwzględnienia stopnia związania tlenku cynku w ferryt cynku,

- brakującą do 100% mas. masę substancji traktowano jako $2CaO{\cdot}SiO_2$, czyli substancję obojętną chemicznie, ale uczestniczącą w procesie wymiany energii. Taki sposób ujęcia zagadnienia dał możliwość kontroli bilansu masy pierwiastków w układzie. Niezgodność bilansowa jest sygnalizowana komunikatem.

Algorytm obliczeniowy zastosowany w modelu PS_v.1 przedstawiono na rys.*6*.

VII.3.1. Normalizacja modelu

Normalizacja modelu polegała na takim doborze nieznanych i niedostępnych pomiarom parametrów występujących w algorytmie obliczeniowym, dla których odpowiedź modelu na zestaw danych wejściowych jest zbliżona do obserwowanego w praktyce zestawu wielkości wyjściowych. Do parametrów wymagających normalizacji w opracowanym programie należały:

- temperatura na granicy STR i SR. Wielkość tą ustalono na poziomie T = 1473 K,
- temperatura gazów opuszczających przestrzeń pieca szybowego wypełnioną wsadem, którą przyjęto na poziomie T_g = 1300 K,
- współczynnik filtracji Φ = 90 %,
- stężenie CO_2 w gazach procesowych. Przyjęto 8.5 % obj.

Przyjmując powyższe wartości odpowiedzi modelu PS_v.1 były zbliżone do obserwowanych w praktyce kształtujących się średnio na poziomie [36]:

- Zużycie spieku - 22.68 Mg/h.
- Dmuch powietrzny - 37.1 kNm^3/h.
- Temp. dmuchu - 1139 K.
- Koks/Zn (spiek) - 0.837.
- Temperatura gazów pod sklepieniem pieca - 1300 K.
- Skład gazu po redukcyjnego, [% obj.]: CO_2 - 8.54, CO -2 6.9, H_2 - 1.59.
- Skład spieku [% mas.]: Zn - 4.5, Pb - 18.5, Fe - 7.6, CaO - 3.5, SiO_2 - 3.8, MgO - 0.44, Al_2O_3 - 0.4, S - 0.8, Na_2O+K_2O - 0.44.

VII.4. Symulacja warunków przerobu spieku cynkowo – ołowiowego w piecu szybowym

Opracowany model symulacyjny PS_v.1 wykorzystano do testowania wpływu ważniejszych parametrów pracy pieca na wyniki produkcyjne mierzone ilością cynku zawartego w postaci pary w gazach opuszczających przestrzeń pieca szybowego wypełnioną wsadem oraz innych wskaźników technologicznych mających wpływ na ekonomikę procesu

otrzymywania cynku w piecu szybowym. Jako stan odniesienia przejęto następujące warunki pracy pieca szybowego:

- Dmuch powietrzny - 37 kNm^3/h.
- Temperatura dmuchu - 1150 K.
- Zawartość Zn w spieku - 44.5 % mas.
- Zawartość Pb w spieku - 18.5 % mas.
- Zawartość pozostałych składników w spieku przyjęto na poziomie zbliżonym do podanego w pkt. VII.3.1

Przykład zastosowania programu PS_v.1 do ustalenia ilości pyłu węglowego i tlenu w przypadku iniekcji określonej masy EAFD do strefy dysz pieca szybowego ISF przedstawiono w tabl. 8, 9, 10, 11 i 12. W tabl. 8 podano charakterystykę materiałów wsadowych, w tabl. 9 podstawowe parametry wejścia do modelu w kategoriach technologicznych stanowiące zespół podstawowych danych operacyjnych, w tabl. 10 parametry określające wyjście modelu obliczone przez program, w tabl. 11 bilans masy i energii, natomiast w tabl. 12 bilans kontrolny pierwiastków.

Wyniki symulacji różnych warunków pracy pieca szybowego przedstawiono na rys.*24*, *25*, *26*, *27*, *28* i *29* oraz ujęto w sposób syntetyczny w tabl.13. W tablicy tej przedstawiono tak zwaną „dźwignię" przyrostu produkcji cynku, czyli wartość odpowiadającą przyrostowi produkcji cynku przypadającą na określony przyrost parametru operacyjnego.

Tablica 8

Charakterystyka materiałów wsadowych

Składnik	Udział	Masa	Zawartość składnika, % mas													
	%	kg	H_2O	Zn	Pb	Fe	Ca	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	S	Cl	C	R
Spiek Zn-Pb	71.18	24847.7	0.0	41.0	18.5	7.6	4.8	3.8	0.4	0.4	0.2	0.2	0.8			4.4
EAFD	2.85	993.9	10.0	25.0	7.0	25.0	3.0	1.5	0.0	1.7	1.5	1.5	1.0	2.5		0.7
Koks	24.70	8621.0	0.0					9.0	3.0						88.0	0.0
Pył C	1.28	446.4	5.0				0.0	5.0	2.0						88.0	0.0
Razem	100.0	34908.9														

Uwaga. *Na polach szarych znajdują się wielkości obliczone przez program PS_v.1*

Tablica 9

Podstawowe dane operacyjne

Parametry wejściowe

Dmuch powietrza:	Ilość	Nm^3/h	37000
	Zawartość tlenu	%	21.0
	Zawartość H_2O	g/Nm^3	20.0
	Temperatura	K	1150
Dmuch tlenu:	Ilość	Nm^3/h	412
	Zawartość tlenu	%	100.0
	Temperatura	K	298
Ciśnienie w okrężnicy		bar	1.30
Temperatura pod sklepieniem pieca		K	1300
Zawartość CO_2 w gazach		%	8.5
Temperatura ołowiu		K	1523
Temperatura żużla		K	1523
Temperatura na wlocie do STR		K	1473
Założony uzysk Zn w żużlu		%	5.00
Założony uzysk Pb w żużlu		%	2.00
Udział ZnO w EAFD jako ferryt [%]		%	50
Udział EAFD w stosunku do spieku		%	4
Współczynnik filtracji		%	90
Straty ciepła		[MJ/h]	15062.400

Uwaga. *Na polach szarych znajdują się wielkości obliczone przez program PS_v.1*

Tablica 10

Parametry wyjściowe

Przerób spieku	Mg/24h	596.345
Produkcja cynku	Mg/24h	211.841
Produkcja cynku reoksydowanego	Mg/24h	26.250
Produkcja żużla	Mg/24h	211.427
C/Zn (spiek)		0.745
Koks/Zn (spiek)		0.846
Stopień zużycia koksu w szybie pieca	%	13.770
C/Zn (EAFD)		1.581
masa EAFD/1Nm^3 tlenu	kg/1Nm^3	2.414
Masa cynku reoksydowanego przez $CO_{2(g)}$	kmol/h	153.631
Masa cynku reoksydowanego przez $H_2O_{(g)}$	kmol/h	13.659
Masa cynku reoksydowanego ogółem	kmol/h	167.291
Stopień reoksydacji [%]	%	104.805
Ilość gazów opuszczających wsad	kNm^3/h	50.447

Skład gazów opuszczających wsad, %					
Zn	CO_2	CO	H_2	H_2O	N_2
6.00	8.50	25.41	0.99	1.15	57.94

Uwaga. *Na polach szarych znajdują się wielkości obliczone przez program PS_v.1*

Tablica 11

Bilans masy i energii

SUBSTRATY				Razem		T	ΔH
				kmol/h	kg/h	K	MJ/h
Spiek							
$ZnO_{(s)}$				146.3	11904.2	1473	-42587.2
$PbSO_{4(s)}$				6.8	2067.8	1473	-4975.5
$PbO_{(s)}$				17.6	3923.6	1473	-2678.2
$Fe_2O_{3(s)}$				18.6	2969.1	1473	-11746.5
$CaO_{(s)}$				32.7	1835.2	1473	-18782.1
$SiO_{2(s)}$				17.3	1038.4	1473	-14113.1
$MgO_{(s)}$				3.0	120.2	1473	-1621.1
$Al_2O_{3(s)}$				1.1	109.3	1473	-1644.1
$Na_2O_{(s)}$				1.0	60.1	1473	-302.2
$K_2O_{(s)}$				0.6	60.1	1473	-163.4
$R_{(s)}$				18.8	3237.2	1473	-39626.1
ZnO powstający w wyniku procesu reoksydacji w szybie pieca							
ZnO(s)				146.4	11911.1	1473.0	-42612.0
EAFD							
$ZnO_{(s)}$				2.1	170.1	298	-732.4
$ZnFe_2O_{4(s)}$				2.1	503.8	298	-2463.9
$PbSO_{4(s)}$				0.3	103.4	298	-314.7
PbO(s)				0.0	6.3	298	-6.2
$Fe_3O_{4(s)}$				0.2	55.1	298	-63.6
$CaCl_{2(s)}$				0.4	42.8	298	-306.7
$CaO_{(s)}$				0.4	24.3	298	-274.8
$SiO_{2(s)}$				0.3	16.4	298	-248.5
$MgO_{(s)}$				0.5	19.0	298	-283.7
$Al_2O_{3(s)}$				0.0	0.0	298	0.0
$Na_2O_{(s)}$				0.3	16.4	298	-110.6
$K_2O_{(s)}$				0.2	16.4	298	-62.9
$H_2O_{(l)}$				6.1	109.3	298	-1734.2
$R_{(s)}$				0.0	8.0	298	-106.9
Koks							
$C_{(s)}$				547.1	6570.9	1473	11325.7
$SiO_{2(s)}$				11.2	672.0	1473	-9134.0
$Al_2O_{3(s)}$				2.2	224.0	1473	-3369.5
Pył węglowy							
$C_{(s)}$				112.3	1349.2	298	0.0
$SiO_{2(s)}$				1.3	76.7	298	-1162.1
$Al_2O_{3(s)}$				0.3	30.7	298	-503.8
$H_2O_{(l)}$				4.3	76.7	298	-1216.2
Dmuch główny							
$O_{2(g)}$				366.5	11728.7	1150	10170.8
$N_{2(g)}$				1304.0	36530.0	1150	34051.9
$H_2O_{(g)}$				41.6	748.9	1150	-8713.3
Dmuch nośny							
$O_{2(g)}$				0.0	0.0	298	0.0
$N_{2(g)}$				0.0	0.0	298	0.0
$CH_{4(g)}$				0.0	0.0	298	0.0
$H_2O_{(g)}$				0.0	0.0	298	0.0
Razem					98335.1		-156111.2

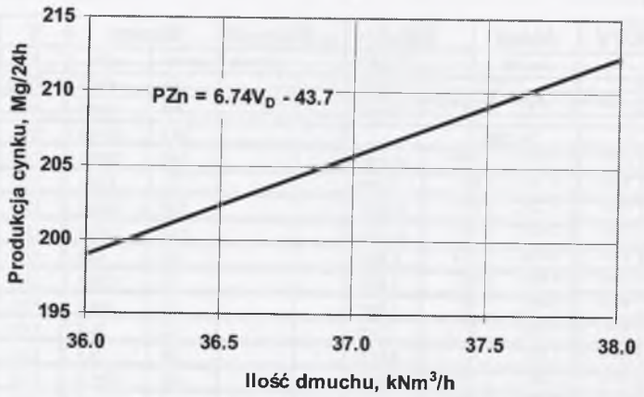
ciąg dalszy tablicy 11

PRODUKTY	Metal	Żużel	Gazy	Razem		T	ΔH
	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kg/h	K	MJ/h
$ZnO_{(l)}$		7.4185		7.4	603.7	1523	-1745.0
$PbO_{(l)}$		0.4880		0.5	108.9	1523	-59.8
$Pb_{(l)}$	24.2788			24.3	5030.6	1523	929.6
$FeO_{(l)}$		34.9193		34.9	2508.8	1523	-5575.5
$FeS_{(l)}$		7.1594		7.2	629.4	1523	85.9
$SiO_{2(l)}$		30.0152		30.0	1803.4	1523	-24686.2
$CaO_{(l)}$		33.1576		33.2	1859.4	1523	-16446.6
$CaCl_{2(l)}$		0.3854		0.4	42.8	1523	-246.9
$MgO_{(l)}$		3.4550		3.5	139.2	1523	-1654.9
$Al_2O_{3(l)}$		3.5697		3.6	364.0	1523	-5062.1
$Na2O_{(l)}$		1.2345		1.2	76.5	1523	-302.0
$K_2O_{(l)}$		0.8122		0.8	76.5	1523	-165.1
$R_{(l)}$		18.8406		18.8	3245.2	1523	-36920.9
$Zn_{(g)}$			289.4074	289.4	18921.5	1473	44811.4
$CO_{(g)}$			213.3956	213.4	5977.2	1473	-15869.5
$CO_{2(g)}$			446.0036	446.0	19628.6	1473	-149158.5
$Pb_{(g)}$				0.0	0.0	1473	0.0
$H_{2(g)}$			9.0893	9.1	18.3	1473	322.2
$H_2O_{(g)}$			42.8050	42.8	771.1	1473	-8330.3
$N_{2(g)}$			1304.0375	1304.0	36530.0	1473	48900.6
Razem					98335.2		-171173.6
Straty ciepła							15062.4
Różnica bilansowa					0.1		0.0

Tablica 12

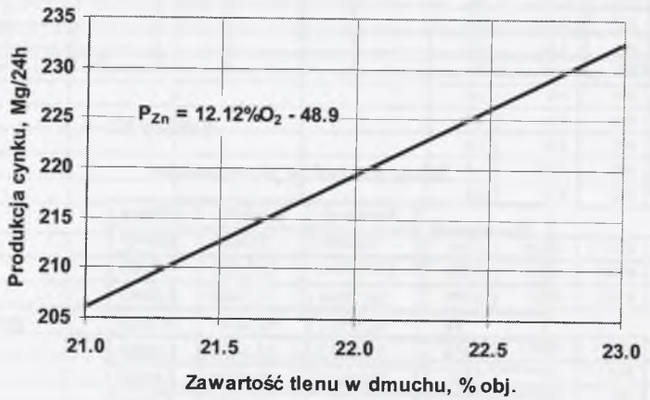
Bilans kontrolny pierwiastków

Pierwiastek	Substraty	Produkty	Różnica
	kmol/h	kmol/h	kmol/h
Zn	297.9314	297.931	0.0000
Pb	24.7668	24.7668	0.0000
Fe	42.0787	42.0787	0.0000
Ca	33.5429	33.5429	0.0000
Si	30.0470	30.0470	0.0000
Al	7.1544	7.1544	0.0000
Mg	3.4550	3.4550	0.0000
Na	2.4689	2.4689	0.0000
K	1.6245	1.6245	0.0000
R	18.6036	18.6036	0.0000
S	7.1594	7.1594	0.0000
C	662.1955	662.1955	0.0000
O	1305.0302	1305.0302	0.0000
N	2608.0749	2608.0749	0.0000
Cl	0.7707	0.7707	0.0000



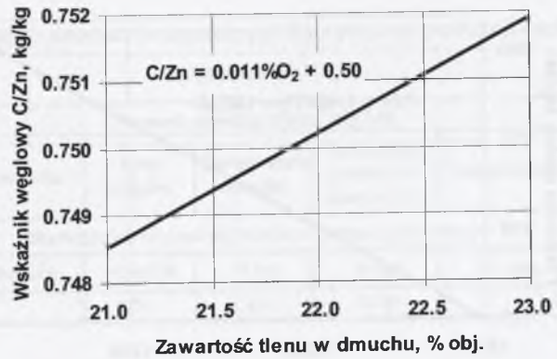
Rys. 24. Wpływ ilości dmuchu na produkcję cynku w piecu szybowym

Fig. 24. The influence of the blast amount on the zinc production in the shaft furnace



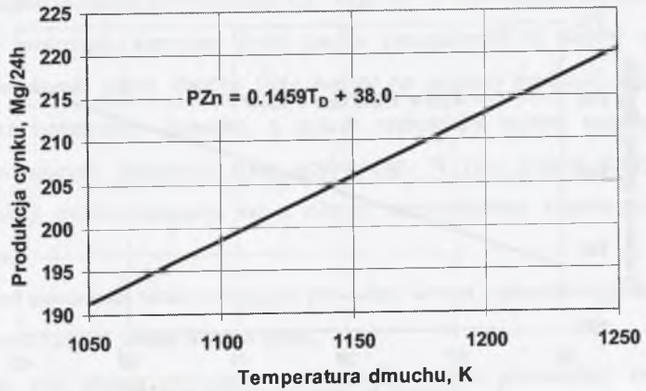
Rys. 25. Wpływ stężenia tlenu w dmuchu na produkcję cynku w piecu szybowym

Fig. 25. The influence of oxygen concentration in the blast on the zinc production in the shaft furnace



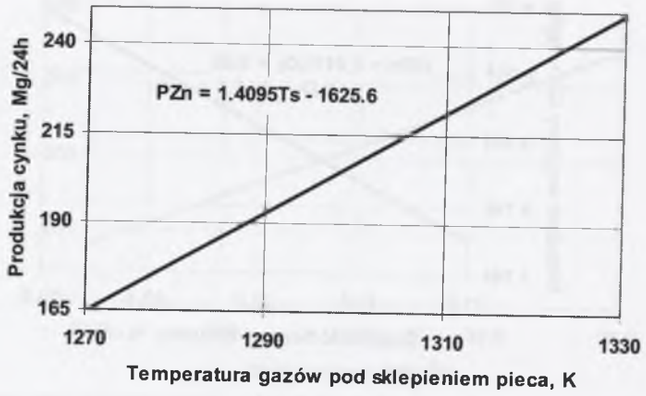
Rys. 26. Wpływ stężenia tlenu w dmuchu na jednostkowe zużycie koksu w piecu szybowym ISF

Fig. 26. The influence of oxygen concentration in the blast on the unit carbon consumption in the ISF shaft furnace



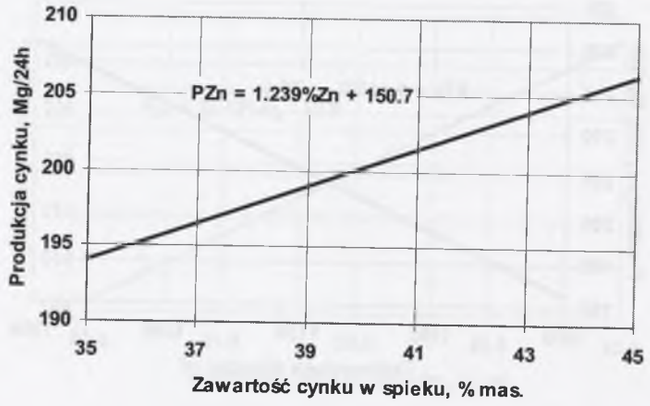
Rys. 27. Wpływ temperatury dmuchu na produkcję cynku w piecu szybowym

Fig. 27. The influence of blast temperature on the zinc production in the shaft furnace



Rys. 28. Wpływ temperatury gazów pod sklepieniem pieca szybowego na produkcję cynku

Fig. 28. The influence of gas temperature under the shaft furnace roof on the zinc production



Rys. 29. Wpływ zawartości cynku w spieku (przy stałej zawartości ołowiu) na produkcję cynku w piecu szybowym

Fig. 29. The influence of the sinter zinc content (with constant lead content) on the zinc production in the shaft furnace

Tablica 13

Wpływ ważniejszych parametrów operacyjnych na przyrost produkcji cynku w piecu szybowym

Przyrost produkcji cynku, Mg/24h				
Dodatek tlenu do dmuchu	Ilość dmuchu	Temperatura dmuchu	Temperatura gazów pod sklepieniem	Zawartość cynku w spieku
Bezwzględna wartość przyrostu parametru operacyjnego				
1% obj. tlenu w dmuchu	1kNm^3/h	10 deg	10 deg	1% mas. Zn w spieku
12.12	6.74	1.49	14.09	1.24

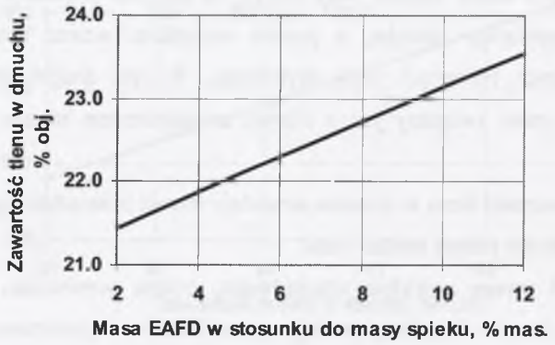
Na podstawie uzyskanych rezultatów testowania modelu można sformułować następujące wnioski:

- Wzrost ilości dmuchu powietrznego wprowadzanego do pieca szybowego daje przyrost produkcji cynku w przybliżeniu ekwiwalentny do wzbogacenia dmuchu w tlen. Na podstawie danych widocznych w tabl.13 można stwierdzić, że przyrost produkcji cynku przypadający na 100 Nm^3/h tlenu wynosi 3.27 Mg/h, podczas gdy w przypadku dmuchu powietrznego 3.21 Mg/24h. W tym drugim przypadku wiąże się to ze znacznym wzrostem ilości gazów procesowych na skutek jednoczesnego wprowadzenia azotu. Bardzo silny wpływ na przyrost produkcji cynku wykazuje wzrost temperatury dmuchu, a przede wszystkim wzrost temperatury gazów opuszczających przestrzeń pieca szybowego. W tym drugim przypadku wzrost produkcji cynku związany jest z silnym zmniejszeniem stopnia reoksydacji par cynku.
- Wzrost zawartości tlenu w dmuchu powoduje wzrost jednostkowego zużycia węgla. Zależność ta jest jednak bardzo słaba.
- Biorąc pod uwagę powyższe stwierdzenia, można powiedzieć, że zwiększenie zawartości tlenu w dmuchu powoduje wzrost kosztów wytworzenia jednostki masy cynku, co nie oznacza spadku ogólnego wolumenu zysku, który będzie zależał od przyrostu produkcji oraz bieżących kosztów tlenu i koksu.
- Jednostkowe zużycie węgla C/Zn zależy silnie od temperatury dmuchu oraz temperatury gazów opuszczających przestrzeń pieca szybowego.
- Stopień reoksydacji cynku słabo zależy od parametrów operacyjnych pieca szybowego i kształtuje się na poziomie około 100%. Stopień reoksydacji par cynku silnie rośnie jedynie w przypadku obniżenia temperatury gazów opuszczających

przestrzeń pieca szybowego wypełnioną wsadem. Warto w tym miejscu zauważyć, że do czynników sprzyjających obniżeniu temperatury górnej części pieca należy załadunek zimnego wsadu oraz złomów cynku.

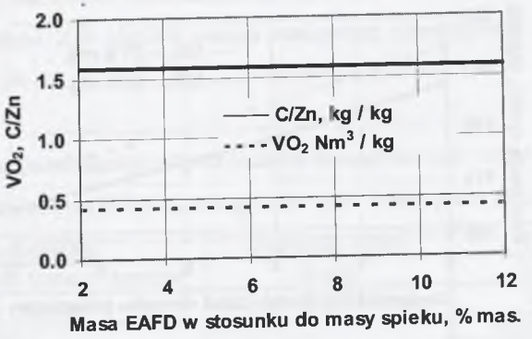
Na rys. *30* i *31* przedstawiono wyniki analizy procesu iniekcji EAFD do strefy dysz pieca szybowego. Obliczenia wykonano, przyjmując, że parametry operacyjne odpowiadają podanemu wyżej stanowi odniesienia, oraz zakładając, że w zakresie przerobu spieku cynkowo-ołowiowego parametry pracy pieca szybowego są niezależne od ilości wprowadzanej mieszanki poprzez SIM. Wyniki obliczeń prowadzą do następujących ogólnych wniosków:

- W przypadku iniekcji mieszaniny EAFD i pyłu węglowego do strefy dysz pieca szybowego zużycie tlenu kształtować się będzie na poziomie około 0.4 Nm^3 tlenu /1kg EAFD.
- Wskaźnik węglowy C/Zn liczony dla mieszaniny EAFD i pyłu węglowego w procesie iniekcji materiałów pylistych poprzez strefę dysz będzie około dwukrotnie większy od właściwego dla przerobu spieku cynkowo-ołowiowego i kształtował się będzie na poziomie ok. 1.6 kg C / kg Zn niezależnie od masy EAFD w stosunku do masy przerabianego spieku.



Rys. 30. Wymagana zawartość tlenu w dmuchu w zależności od masy EAFD wprowadzanego przez SIM do strefy dysz pieca szybowego

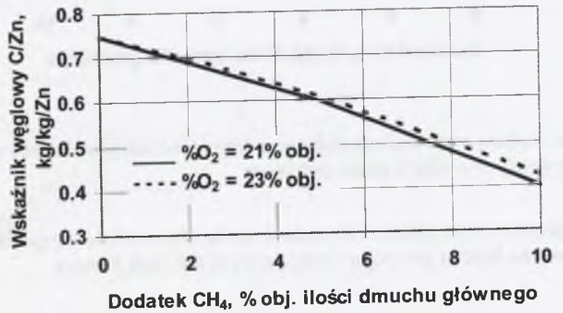
Fig. 30. The required oxygen content in the blast, depending on the mass of EAFD fed through the SIM to the shaft furnace tuyere zone



Rys. 31. Wpływ ilości EAFD wprowadzanych poprzez SIM do strefy dysz pieca szybowego na zużycie tlenu i pyłu węglowego

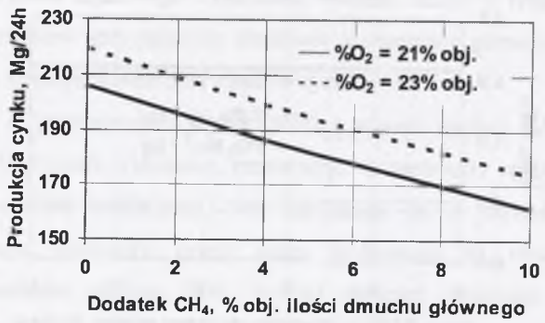
Fig. 31. The influence of the amount of EAFD fed through the SIM to the shaft furnace tuyère zone on the oxygen and carbon dust consumption

Opracowany program PS_v.1 wykorzystano również do oceny skutków zastąpienia części koksu stosowanego w piecu szybowym ISF gazem ziemnym. Istnieją doniesienia o tego typu przedsięwzięciach podejmowanych w procesie wielkopiecowym ze względu na wysoką cenę koksu. Możliwość podjęcia tego typu przedsięwzięcia była również przedmiotem analizy w HC Miasteczko Ślaskie [37]. Wyniki symulacji procesu w takich warunkach przedstawiono na rys.*32*, *33* i *34*.



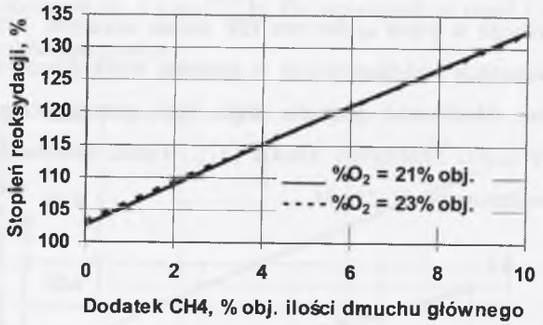
Rys. 32. Wpływ dodatku metanu do dmuchu oraz zawartości tlenu w dmuchu na zużycie koksu

Fig. 32. The influence of the addition of methane to the blast and the oxygen content in the blast on the coke consumption



Rys. 33. Wpływ dodatku metanu do dmuchu oraz zawartości tlenu w dmuchu na produkcję cynku w piecu szybowym

Fig. 33. The influence of the addition of methane to the blast and the oxygen content in the blast on the shaft furnace zinc production



Rys. 34. Wpływ dodatku metanu do dmuchu oraz zawartości tlenu w dmuchu na stopień reoksydacji par cynku w piecu szybowym

Fig. 34. The influence of the addition of methane to the blast and the oxygen content in the blast on the level of zinc vapor reoxidation in the shaft furnace

Wyniki symulacji wykazały, że tak zwany wskaźnik zastąpienia koksu przez metan (który można w przybliżeniu traktować jako gaz ziemny) przy stałej zawartości tlenu w dmuchu w całym analizowanym zakresie dodatku metanu był stały i wynosił:

CH_4/koks = 759 Nm^3 / 1Mg

Na podstawie zależności widocznych na rys. *32* i *33* można natomiast ustalić, że produkcję cynku rzędu 200 Mg/24h można realizować alternatywnie przy wskaźnikach widocznych w tabl. 14.

Tablica 14

Porównanie wielkości zużycia mediów energetycznych i tlenu w piecu szybowym ISF przy zastąpieniu części koksu przez metan

Wyszczególnienie	Jednostka miary	Wartość	
Zawartość tlenu w dmuchu	% obj.	21	22
Dodatek metanu	% obj. ilości dmuchu	0	4
Koks / Zn		0.82	0.62
Ilość tlenu	Nm^3/h	0	480
Ilość koksu	Mg/h	8540	6600
Ilość metanu	Mg/h	0	1520

Jak widać w tablicy 14, zastąpienie koksu metanem wymagałoby dokonania szczegółowej analizy ekonomicznej, która prawdopodobnie wykazałaby nieopłacalność takiego przedsięwzięcia.

VIII. Modelowanie procesów wymiany masy i ciepła w kondensatorze cynku pieca szybowego ISF

Proces jednoczesnego otrzymywania cynku i ołowiu w piecu szybowym (ISP) należy do bardziej złożonych procesów występujących w metalurgii metali nieżelaznych.

Osobliwością procesu ISP (i wszystkich innych pirometalurgicznych metod otrzymywania cynku) jest to, że cynk powstający w procesie redukcji występuje w postaci pary. Ten fakt sprawia, że w pirometalurgicznych procesach otrzymywania cynku w odróżnieniu od otrzymywania większości metali nieżelaznych zachodzi konieczność kondensacji produktu procesu pary cynku.

Proces kondensacji par cynku przebiega w środowisku, w którym występują również takie składniki gazowe, jak CO, CO_2, N_2, H_2O i inne. Niektóre z nich w pewnych warunkach termodynamicznych mogą mieć charakter utleniający w stosunku do par cynku. Jeśli proces taki ma miejsce, to określa się go jako proces reoksydacji par cynku. Można łatwo wykazać, że typowy proces kondensacji pary cynku, polegający na ochłodzeniu gazów opuszczających przestrzeń pieca szybowego, doprowadziłoby do prawie całkowitej reoksydacji cynku. Z tej przyczyny piec szybowy ISF współpracuje ze szczególnym typem kondensatora. Kondensator pieca wypełniony jest ciekłym ołowiem, w którym następuje proces bezpośredniego rozpuszczania pary cynku. Określenie „kondensacja" ma więc w tym przypadku znaczenie umowne.

Rozpuszczony w ołowiu cynk jest wydzielany w układzie separacyjnym i kierowany do procesu rafinacji. Funkcjonowanie układu kondensacyjno - separacyjnego odgrywa kluczową rolę w procesie otrzymywania cynku w piecu szybowym, ponieważ decyduje o efektywności odzysku cynku z fazy gazowej opuszczającej szyb pieca.

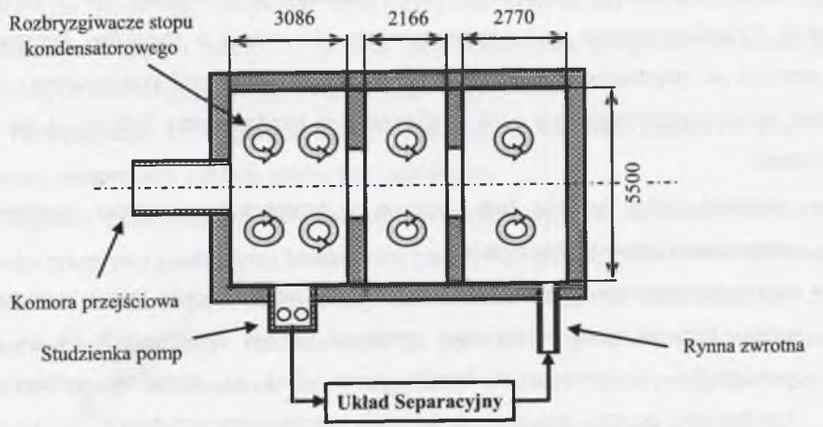
W niniejszym opracowaniu podjęto próbę oceny wpływu niektórych parametrów pracy kondensatora cynku na uzysk kondensacji cynku, posługując się metodą matematycznego modelowania.

VIII.1. Zasada działania i parametry techniczne kondensatora cynku

Kondensator cynku pieca szybowego ISF ma kształt prostopadłościenny. Połączony jest z piecem tak zwaną komorą przejściową, której wlot usytuowany jest nieco powyżej powierzchni wsadu znajdującego się w piecu. Przestrzeń kondensatora jest podzielona przegrodami usytuowanymi prostopadle do kierunku strumienia gazów przepływających przez kondensator na trzy części nazywane sekcjami. W każdej przegrodzie znajduje się

otwór, przez który faza gazowa przemieszcza się poprzez kolejne sekcje z szybu pieca do kanału wylotowego wyprowadzającego gazy z kondensatora do układu odpylającego. Schemat kondensatora cynku przedstawiono na rys.35.

Kondensator napełniony jest ciekłym stopem Pb-Zn zawierającym około 2.5 % mas. Zn nazywanym dalej stopem kondensatorowym. W I sekcji kondensatora znajduje się studzienka syfonowa, z której stop kondensatorowy w sposób ciągły wypompowywany jest z kondensatora do tak zwanego układu separacyjnego. W układzie separacyjnym następuje ochłodzenie stopu kondensatorowego do temperatury około 713 K, dzięki czemu - zgodnie w układem równowag fazowych Pb-Zn - następuje jego rozwarstwienie na dwie fazy ciekłe: górną, bogatą w cynk, i dolną, bogatą w ołów. W układzie separacyjnym, dzięki odpowiedniemu systemowi przelewów, następuje wyprowadzenie górnej, bogatej w cynk warstwy do zbiornika likwacyjnego, a następnie do zbiornika cynku. Warstwa dolna, bogata w ołów, o w przybliżeniu stałej temperaturze wynoszącej około 713 K, powraca tak zwaną rynną zwrotną do III sekcji kondensatora. W ten sposób uzyskuje się ciągłą cyrkulację ciekłego stopu kondensatorowego przez kondensator. Ważniejsze parametry technologiczne i konstrukcyjne kondensatora cynku w Hucie Cynku Miasteczko Śl. S.A. podano w tabl.15.



Rys. 35. Schemat kondensatora cynku pieca szybowego ISF. (widok z góry)

Fig. 35. The diagram of the ISF shaft furnace zinc condenser. (view from the top)

Tablica 15

Ważniejsze parametry techniczne i konstrukcyjne kondensatora cynku w Hucie Cynku Miasteczko Śl. S.A.

Wyszczególnienie					Wartość	J. m.
Liczba sekcji					3	szt.
Liczba rozbryzgiwaczy :						
I sekcja	Dwa asymetryczne i dwa symetryczne				4	szt.
II sekcja	Dwa symetryczne				2	szt.
III sekcja	Dwa symetryczne				2	szt.
Wymiary sekcji kondensatora:		Długość	Szerokość	Wysokość	Objętość	
I sekcja		3.086	5.500	0.860	14.597	m, m^3
II sekcja		2.166	5.500	0.860	10.245	m, m^3
III sekcja		2.770	5.500	0.860	13.102	m, m^3
Odległość między lustrem metalu a sklepieniem					0.86	m
Pole przekroju kondensatora					4.73	m^2
Powierzchnia przelotu gazów pomiędzy sekcjami					2.51	m^2
Wydajność projektowa pomp ołowiu (2 x 2000 ton/h)					3700	Mg/h
Temperatura ołowiu w rynnie zwrotnej					713	K
Temperatura ołowiu w studzience pomp (530-550 °C)					813	K
Silniki rozbryzgiwaczy stopu kondensatorowego:						
			Moc		55	kW
			Liczba obrotów		740	Obr./min

W każdej sekcji kondensatora zainstalowane są tak zwane rozbryzgiwacze ołowiu (stopu kondensatorowego). Konstrukcja rozbryzgiwaczy jest zbliżona do konstrukcji mieszadeł. Charakterystyczną cechą rozbryzgiwacza jest wirnik o specjalnej konstrukcji, która pozwala na rozproszenie stopu kondensatorowego w przestrzeni kondensatora cynku. Kierunek obrotów rozbryzgiwaczy i ich konfiguracja w kondensatorze dobrane są tak, aby jednocześnie:

- zapewnić dobry kontakt fazy gazowej z przepływającym przez kondensator strumieniem gazów procesowych,
- nadać strumieniowi stopu kondensatorowego przepływającemu przez kondensator cynku kierunek ruchu ułatwiający transport zgarów znajdujących się na jego powierzchni w kierunku studzienki pomp, skąd są następnie wybierane z kondensatora poprzez specjalnie do tego celu przeznaczone urządzenie.

Przykład konfiguracji oraz kierunku obrotów wirników rozbryzgiwaczy w kondensatorze przedstawiono na rys.*35*. Na rysunku jest widoczne, że w I sekcji kondensatora cynku znajdują się dwa rozbryzgiwacze pracujące w sposób symetryczny w stosunku do

kierunku przepływu gazów procesowych i dwa asymetryczne, podczas gdy w II i III sekcji kondensatora znajdują się po dwa rozbryzgiwacze symetryczne.

Procesy wymiany masy i ciepła przebiegające w kondensatorze decydują o efektywności procesu otrzymywania cynku w piecu szybowym. Szybkość tych procesów, wzajemne relacje pomiędzy nimi i ostatecznie ich skutki zależą od szeregu parametrów natury technicznej i technologicznej. Ocena wpływu tych parametrów na efekt najważniejszy, uzysk kondensacji cynku, jest niezwykle skomplikowana między innymi ze względu na trudności lub brak możliwości pomiaru odpowiednich wielkości fizycznych i fizykochemicznych charakteryzujących jego stan fizykochemiczny i termodynamiczny. Jedną z takich niezwykle trudnych do pomiaru wielkości w warunkach przemysłowych jest pomiar stężenia pary cynku rzędu 4-7% obj. w gazach procesowych o temperaturze około 1300 K. Problem ten, stanowiący klucz do oceny rozkładu stężenia par cynku w kondensatorze cynku na podstawach eksperymentalnych, nie jest do tej pory rozwiązany.

VIII.2. Opis modelu

Podstawowym założeniem dotyczącym stanu pracy kondensatora cynku było przyjęcie, że wszystkie przebiegające w nim procesy fizykochemiczne mają charakter stacjonarny [38].

Kondensator traktowano jako przestrzeń (podzieloną myślowo na trzy komory o jednakowym przekroju, nazywane dalej sekcjami) wypełnioną rozproszonym ciekłym ołowiem zawierającym około 2.5% mas. Zn, przez którą przepływa strumień gazów procesowych zawierających $Zn_{(g)}$, $CO_{(g)}$, $CO_{2(g)}$ i $N_{2(g)}$.

Przyjmowano, że w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku przepływu gazów pole prędkości, temperatury i składu gazów jest jednorodne.

Zgodnie z zasadą pracy kondensatora uwzględniono, że w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu gazów przez kondensator przepływa strumień stopu kondensatorowego, a temperatura i skład stopu w każdej sekcji kondensatora mogą być inne. Biorąc pod uwagę intensywne mieszanie stopu kondensatorowego przez rozbryzgiwacze, zakładano jednak, że w każdej sekcji kondensatora pole temperatury i składu przepływającego stopu jest jednorodne.

Założono dalej, że funkcjonujące w poszczególnych sekcjach rozbryzgiwacze stopu kondensatorowego pozwalają na równomierne rozproszenie ołowiu w przestrzeni kondensatora, tzn. że w dowolnym elemencie objętości kondensatora znajdują się takie same pod względem kształtu elementy rozproszonej fazy ciekłej, a prawdopodobieństwo ich znalezienia jest takie samo. To założenie pozwoliło na ustalenie prostej relacji pomiędzy

elementarną powierzchnią, na której przebiegają procesy wymiany masy i ciepła, a elementem długości kondensatora w postaci równania

$$\frac{dF_m}{F_m^o} = \frac{dl}{l_o} \tag{94}$$

Równanie (94) po przekształceniu do postaci

$$dF_m = \frac{F_m^o}{l_o} dl \tag{95}$$

pozwoliło na zastąpienie w wyprowadzonych dalej równaniach elementu powierzchni przez element długości kondensatora, co umożliwiło przedstawienie rozwiązań rozpatrywanych problemów w postaci funkcji długości kondensatora.

Przejęto, że rozproszone w kondensatorze elementy fazy ciekłej mają kształt kulisty i mogą być reprezentowane przez kroplę o pewnej średniej średnicy. Ze względu na warunki fizyczne powstawania tych elementów założono, że w ich wnętrzu istnieje cyrkulacja na tyle silna, że procesy transportu masy i ciepła z powierzchni kropli do jej wnętrza mogą być pominięte.

Kolejnym istotnym założeniem było, że liczba kropel stopu kondensatorowego w poszczególnych sekcjach kondensatora jest proporcjonalna do ilości rozbryzgiwaczy, co w praktyce oznaczało, że sumaryczna powierzchnia kropel w sekcjach jest proporcjonalna do ilości rozbryzgiwaczy.

W opracowanym modelu uwzględniono, że w kondensatorze pomiędzy strugą przepływających gazów procesowych a rozproszonym stopem kondensatorowym mogą przebiegać następujące procesy fizykochemiczne:

- wymiany masy,
- wymiany ciepła,
- wtórnego utlenienia par cynku (tak zwany proces reoksydacji par cynku).

Proces wymiany masy pomiędzy przepływającym strumieniem fazy gazowej a stopem kondensatorowym, polegający na rozpuszczaniu pary cynku w stopie, traktowano jako proces przenikania cynku z fazy gazowej do stopu kondensatorowego, który można umownie zapisać w postaci formuły

$$Zn_{(g)} \rightarrow [Zn]_{(Pb)} \tag{96}$$

Zakładano, że proces przenikania cynku zachodzi wyłącznie przez powierzchnię znajdujących się w przestrzeni kondensatora kropel ciekłego stopu kondensatorowego.

Odnośnie do procesu wymiany ciepła w kondensatorze cynku przyjmowano, że zachodzi on przez wnikanie wyłącznie do kropel stopu kondensatorowego oraz że pewna część ciepła jest rozpraszana do otoczenia. Efekty energetyczne wynikające z przenoszenia pyłów z szybu pieca do kondensatora i wyprowadzania zgarów z kondensatora poprzez studzienkę pomp zaniedbano, przyjmując, że są w przybliżeniu równoważne, chociaż w rzeczywistości oznacza to pominięcie pewnego efektu „pseudoegzotermicznego".

Proces reoksydacji par cynku jest procesem homogenicznym typu gaz - gaz. Procesy tego typu [39, 41] szczególnie wydajnie zachodzą na powierzchni fazy skondensowanej, zwłaszcza stałej, która może stanowić dla nich swoisty rodzaj katalizatora. Biorąc to pod uwagę, można przypuszczać, że w warunkach pracy kondensatora cynku proces reoksydacji par cynku może szczególnie intensywnie przebiegać na powierzchni pyłów rozproszonych w jego przestrzeni. Proces reoksydacji par cynku wywołuje niekorzystne zjawiska w pracy kondensatora cynku, a mianowicie częściowe utlenienie par cynku w kondensatorze, a więc obniżenie uzysku kondensacji cynku, oraz ze względu na charakter egzotermiczny, podwyższenie temperatury gazów w kondensatorze.

VIII.3. Modelowanie procesu wymiany masy w kondensatorze pieca szybowego

Równania opisujące procesy wymiany masy i ciepła w kondensatorze sformułowano na podstawie bilansu masy i ciepła dla elementu objętości kondensatora wyodrębnionego przez pomyślane płaszczyzny prostopadłe do strumienia przepływającego gazu, znajdujące się w odległości nieskończenie małej równej „dl". Zgodnie z przyjętymi wcześniej założeniami w tej elementarnej objętości kondensatora znajduje się elementarna powierzchnia wymiany masy i ciepła wynosząca odpowiednio dF_m i dF_c, oraz elementarna powierzchnia dF_r, na której może przebiegać proces reoksydacji par cynku. Ponieważ wielkości te nie są znane ani możliwe do bezpośredniego pomiaru, wyprowadzone równania doprowadzano do takiej postaci, aby powierzchnię wymiany ciepła oraz powierzchnię, na której przebiega proces reoksydacji, można odnieść do powierzchni, na której przebiega proces rozpuszczania par cynku. W ten sposób możliwe było ograniczenie liczby zmiennych i zwiększenie przejrzystości modelu bez dodatkowych uproszczeń w tym zakresie.

VIII.3.1. Kondensacja par cynku

Zgodnie z I prawem Ficka, dla procesu dyfuzji nieekwimolarnej w warunkach stacjonarnych strumień masy składnika „i" do powierzchni międzyfazowej wyraża równanie [40]:

$$J_i = \rho D \frac{dX_i}{dy} + X_i \sum_1^n J_i \tag{97}$$

Dla procesu kondensacji par cynku w kondensatorze cynku pieca szybowego, który zapisano umownie w postaci formuły (96), równanie (97) przyjmuje postać

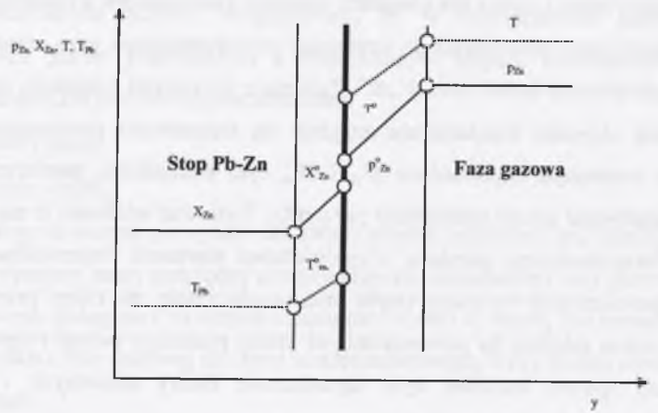
$$J_k = \rho D_{Zn} \frac{dX_{Zn}}{dy} + X_{Zn} J_k \tag{98}$$

a po uporządkowaniu i rozdzieleniu zmiennych

$$\frac{dX_{Zn}}{1 - X_{Zn}} = \frac{J_k}{\rho D_{Zn}} dy \tag{99}$$

Przyjmując, że proces wymiany masy i ciepła przebiega w warunkach stacjonarnych na powierzchni płaskiej zgodnie z modelem warstewkowym Nernsta, to stosownie do oznaczeń na rys. *36* po scałkowaniu i uporządkowaniu równanie (99) przyjmuje postać

$$J_k = \rho \frac{D_{Zn}}{\delta} \ln \frac{1 - X^{\circ}_{Zn}}{1 - X_{Zn}} \tag{100}$$



Rys. 36. Rozkład stężenia cynku i temperatury w pobliżu granicy faz

Fig. 36. The distribution of zinc concentration and temperature near the phase limit

Ponieważ w warunkach rzeczywistych stężenia par cynku w fazie gazowej oraz na powierzchni międzyfazowej są znacznie mniejsze od jedności

$$\begin{aligned} X_{Xn} &<< 1 \\ X^{\circ}_{Zn} &<< 1 \end{aligned} \tag{101}$$

to występujące w równaniu (100) funkcje logarytmiczne można, popełniając niewielki błąd, przybliżyć funkcjami liniowymi

$$\begin{aligned} \ln\left(1 - X^{\circ}_{Zn}\right) &\approx -X^{\circ}_{Zn} \\ \ln\left(1 - X_{Zn}\right) &\approx -X_{Zn} \end{aligned} \tag{102}$$

Podstawiając (102) do (100), uzyskuje się wówczas zależność

$$J_k = \rho \frac{D_{Zn}}{\delta} \left(X_{Zn} - X^{\circ}_{Zn}\right) \tag{103}$$

przedstawiającą strumień masy cynku do powierzchni międzyfazowej. Zgodnie z modelem warstewkowym wnikania masy, zależność (103) można przedstawić w postaci równania

$$J_k = \rho k_m \left(X_{Zn} - X^{\circ}_{Zn}\right) \tag{104}$$

w którym k_m oznacza współczynnik wnikania masy.

Gęstość fazy gazowej w równaniu (104) można obliczyć na podstawie znanego związku wynikającego z równania Clapeyrona:

$$\rho = \frac{p}{RT} \tag{105}$$

Współczynnik wnikania masy k_m w praktyce może być ustalony na podstawie równania korelacyjnego określającego zależność pomiędzy odpowiednimi liczbami kryterialnymi stosownie do warunków hydrodynamicznych procesu wymiany.

VIII.3.2. Proces reoksydacji par cynku

Proces reoksydacji par cynku w kondensatorze może mieć miejsce wówczas, gdy skład fazy gazowej w danych warunkach znajduje się w obszarze, w którym równowaga reakcji

$$ZnO + CO_{(g)} = Zn_{(g)} + CO_{2_{(g)}} \tag{106}$$

przesunięta jest w prawo. Warunek ten w ujęciu matematycznym jest spełniony wówczas, gdy

$$\frac{X_{Zn} X_{CO_2}}{X_{CO}} \frac{p}{\varepsilon} > K_p \tag{107}$$

W takiej sytuacji stężenie par cynku w fazie gazowej oraz dwutlenku węgla maleje, natomiast stężenie tlenku węgla rośnie, przy czym zgodnie ze stechiometrią reakcji (106) zachodzą związki

$$dn_{Zn} = dn_{CO_2} = -dn_{CO} \tag{108}$$

Opis kinetyki procesu reoksydacji par cynku jest trudny ze względu na brak odpowiednich danych eksperymentalnych. Kierując się ogólnymi przesłankami [41], postulowano, że szybkość procesu reoksydacji można przybliżyć funkcją

$$J_r = k_r \exp\left(-\frac{\Delta E_r}{RT}\right)\cdot\left(X_{Zn}X_{CO_2}\frac{p}{\varepsilon} - X_{CO}K_p\right) \tag{109}$$

Trzeba przy tym podkreślić, że kształt funkcji (109) ma charakter arbitralny i został przyjęty (wymyślony) wyłącznie na użytek tego opracowania po to, aby można, wykorzystując opracowany dalej model, podjąć próbę symulacji wpływu procesu reoksydacji na przebieg procesu kondensacji w kondensatorze. Omawiana funkcja spełnia jednak pewne warunki konieczne, a mianowicie:

- W warunkach, gdy faza gazowa znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, jej wartość jest równa zeru, ponieważ wyrażenie wewnątrz nawiasu wynika z prawa działania mas.
- Uwzględnia w sposób zgodny z równaniem Arrheniusa zależność szybkości reakcji chemicznej od temperatury.

W obliczeniach przyjęto, że wartość energii aktywacji procesu reoksydacji jest rzędu ΔE_r=100 kJ/mol, a więc na poziomie typowym dla reakcji heterogenicznych.

VIII.3.3. Zmiana składu fazy gazowej

W wyniku procesu wymiany masy pomiędzy fazą gazową i fazą ciekłą w kondensatorze cynku następuje zmiana składu fazy gazowej. Relacje pomiędzy stężeniem składników w fazie gazie gazowej a ich masą określa równanie:

$$X_i n = n_i \tag{110}$$

Różniczkując to równanie, uzyskuje się zależność

$$n dX_i + X_i dn = dn_i \tag{111}$$

przy czym

$$n = \sum n_i \tag{112}$$

Zmianę liczby moli cynku oraz liczby moli fazy gazowej w tych warunkach opisują równania

$$dn_{Zn} = -J_k dF_{ml} - J_r dF_r \tag{113}$$

$$dn_{CO_2} = -J_r dF_r \tag{114}$$

$$dn_{CO} = J_r dF_r \tag{115}$$

$$dn_{N_2} = 0 \tag{116}$$

$$dn = -J_k dF_m - J_r dF_r \tag{117}$$

Wstawiając do równania (111) równania (112), (113), (114), (115) i (116) oraz pamiętając o zależności (95), po przekształceniach uzyskuje się następujący układ równań określający rozkład stężenia składników fazy gazowej wzdłuż długości każdej z sekcji kondensatora cynku:

$$\frac{dX_{Zn}}{dl} = -\frac{1}{n}(1-X_{Zn})\cdot\left(J_k + J_r\frac{F_r^o}{F_m^o}\right)\cdot\frac{F_m^o}{l_o} \tag{118}$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{dl} = -\frac{1}{n}\left[J_r\frac{F_r^o}{F_m^o} - X_{CO_2}\left(J_k + J_r\frac{F_r^o}{F_m}\right)\right]\cdot\frac{F_{mm}^o}{l_o} \tag{119}$$

$$\frac{dX_{CO}}{dl} = \frac{1}{n}\left[J_r\frac{F_r^o}{F_m^o} + X_{CO}\left(J_k + J_r\frac{F_r^o}{F_m^o}\right)\right]\cdot\frac{F_{mm}^o}{l_o} \tag{120}$$

$$\frac{dX_{N_2}}{dl} = \frac{1}{n}X_{N_2}J_{Zn}\frac{F_m^o}{l_o} \tag{121}$$

VIII.4. Modelowanie procesu wymiany ciepła w kondensatorze pieca szybowego

Stosownie do przyjętego modelu strumień ciepła wnikającego do rozproszonego ołowiu można zapisać w postaci równania

$$nc_{pg}dT_g = -\alpha(T - T_{Pb})dF_c - J_r\Delta H_r dF_r \tag{122}$$

a po przekształceniach w postaci

$$\frac{dT_g}{dl} = -\frac{\alpha}{nc_{pg}}\left[(T_g - T_{Pb})\frac{F_c}{F_m} + J_r\frac{\Delta H_r}{\alpha}\frac{F_r}{F_m}\right]\cdot\frac{F_m^o}{l_o} \tag{123}$$

VIII.5. Bilans masy i ciepła

Przedstawione wyżej równania różniczkowe pozwalają na ustalenie rozkładu składu fazy gazowej i jej temperatury wzdłuż kondensatora cynku, pod warunkiem że znana jest średnia temperatura stopu kondensatorowego rozproszonego w każdej sekcji kondensatora. Temperaturę tę ustalano na podstawie bilansów masy i ciepła, które sporządzano oddzielnie

dla poszczególnych sekcji kondensatora, wykorzystując procedurę podobną do opisanej w pkt. V.4 i VI.2. Zgodnie z zasadą pracy kondensatora parametry wyjścia z I sekcji stanowiły parametry wejścia do II sekcji, a parametry wyjścia z II sekcji parametry wejścia dla III sekcji kondensatora. Sposób wykonania obliczeń objaśniono bardziej szczegółowo dalej, na rys.*39*, na którym przedstawiono zastosowany algorytm obliczeniowy.

VIII.6. Wielkości fizykochemiczne determinujące procesy wymiany masy i ciepła

VIII.6.1. Molowe ciepło właściwe

Molowe ciepło właściwe fazy gazowej obliczano z podanych niżej wzorów ustalonych na podstawie danych [42], [43], [13].

$$c_{pCO_2} = 53.138 + 4.188 \cdot 10^{-3} T - 29.177 \cdot 10^{5} T^{-2} - 0.538 \cdot 10^{-6} T^{2} \quad (124)$$

$$c_{pCO} = 33.349 + 2.057 \cdot 10^{-3} T - 18.327 \cdot 10^{5} T^{-2} - 0.232 \cdot 10^{-6} T^{2} \quad (125)$$

$$c_{pN_2} = 22.552 + 13.209 \cdot 10^{-3} T + 3.130 \cdot 10^{5} T^{-2} - 3.389 \cdot 10^{-6} T^{2} \quad (126)$$

$$c_{pZn} = 20.786 \quad (127)$$

Ponieważ stop kondensatorowy zawiera około 97% mas. ołowiu, wpływ obecności cynku w stopie pominięto i molowe ciepło właściwe stopu kondensatorowego przybliżono przez molowe ciepło właściwe ołowiu za pomocą formuły [12]

$$c_{p_{Pb}} = 32.489 - 3.088 \cdot 10^{-3} T \quad (128)$$

VIII.6.2. Prężność pary nasyconej cynku

Zależność prężności pary nasyconej cynku od temperatury w zakresie 673-873 K ustalono na podstawie danych termodynamicznych podanych przez Barina [12] w postaci funkcji

$$\ln\left(\frac{p^{\circ}_{Zn}}{\varepsilon}\right) = 12.3997 - \frac{14457}{T} \quad (129)$$

VIII.6.3. Współczynniki aktywności cynku i ołowiu w stopie kondensatorowym

Współczynniki aktywności cynku i ołowiu w stopie kondensatorowym Pb-Zn obliczono ze wzorów Krupkowskiego [44]

$$\ln(\gamma_{Zn}) = \left(\frac{2720}{T} - 0.800\right)(1 - X_{Zn})^{1.48} \quad (130)$$

$$\ln(\gamma_{Pb}) = \left(\frac{2720}{T} - 0.800\right)\left\{ (1 - X_{Zn})^{1.48} - 3.083 \cdot (1 - X_{Zn})^{0.48} + 2.083 \right\} \quad (131)$$

VIII.6.4. Molowe ciepło kondensacji par cynku

Zależność molowego ciepła kondensacji cynku od temperatury obliczano na podstawie danych [44], które wykorzystując metodę regresji liniowej opisano funkcją:

$$\Delta H_k = -127845 + 10.59 \cdot T \quad (132)$$

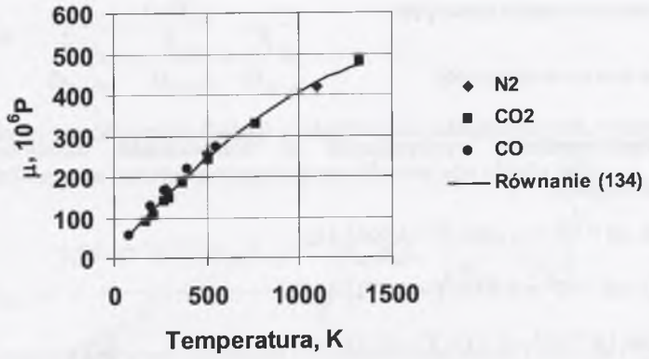
VIII.6.5. Molowe ciepło procesu reoksydacji par cynku

Molowe ciepło procesu reoksydacji par cynku w zakresie temperatur 700 – 1400 K ustalono na podstawie danych [46], które przy wykorzystaniu metody regresji liniowej opisano funkcją:

$$\Delta H_r = -200846 + 10.37 \cdot T \quad (133)$$

VIII.6.6. Lepkość dynamiczna fazy gazowej

Lepkość dynamiczną składników mieszaniny wpływającej do kondensatora na podstawie danych [46] przedstawiono na rys. *37*.



Rys. 37. Lepkość dynamiczna składników mieszaniny gazowej [46]

Fig. 37. The dynamic viscosity of the gas mix components [46]

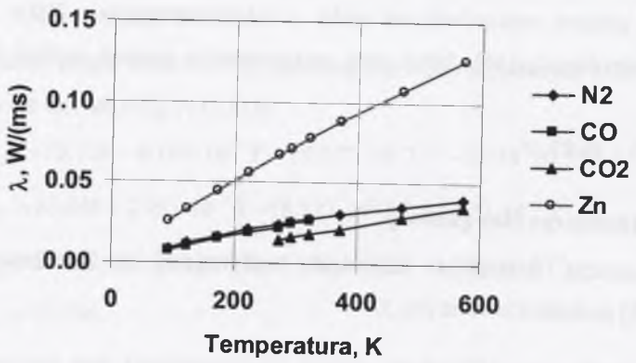
Na podstawie rys. 37 przedstawiającego lepkość poszczególnych składników fazy gazowej przyjęto, że punkty odpowiadające lepkości poszczególnych gazów wyznaczają w

przybliżeniu jedną krzywą. Funkcję opisującą tę krzywą wyznaczono, stosując metodę regresji. W rezultacie uzyskano równanie

$$\mu = \left(-1.432 \cdot 10^{-4} T^2 + 5.347 \cdot 10^{-1} T + 14.18\right) \cdot 10^{-7} \quad (134)$$

VIII.6.7. Przewodnictwo cieplne fazy gazowej

Funkcje określające zależność przewodnictwa cieplnego CO, CO_2 i N_2 od temperatury przedstawiono w postaci wielomianu drugiego stopnia na podstawie danych [46] przedstawionych na rys.*38*.



Rys. 38. Przewodnictwo cieplne gazów [46]

Fig. 38. The gas heat conductivity [46]

Wartości współczynników występujących w wielomianach określono przy wykorzystaniu metod regresji:

$$\lambda_{N_2} = \left(-6.563 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 1.074 \cdot T - 3.396\right) \cdot 10^{-4} \quad (135)$$

$$\lambda_{CO} = \left(-3.623 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0.948 \cdot T - 3.771\right) \cdot 10^{-4} \quad (136)$$

$$\lambda_{CO_2} = \left(-0.230 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0.711 \cdot T - 47.97\right) \cdot 10^{-4} \quad (137)$$

Przewodnictwo cieplne par cynku obliczono, zakładając [45], że liczba Prandtla dla gazów w szerokim zakresie temperatur zachowuje wartość stałą, przy czym w przypadku gazów jednoatomowych wartość ta wynosi w przybliżeniu około 0.67

$$Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda} = 0.67 \quad (138)$$

Po przekształceniu tego związku i wykorzystaniu zależności (134) i (127) otrzymuje się następującą funkcję określającą przewodnictwo cieplne pary cynku w zależności od temperatury:

$$\lambda_{Zn} = \left(-6.795 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 2.537 \cdot T + 28.47\right) \cdot 10^{-4} \quad (139)$$

Jeśli składniki mieszaniny gazowej (jak to ma miejsc w rozpatrywanym przypadku) nie różnią się znacznie masą cząsteczkową (Mi/Mj < 4), to wówczas przewodnictwo cieplne mieszaniny gazów można obliczać, traktując je jako wielkość addytywną [45]:

$$\lambda = X_{Zn}\lambda_{Zn} + X_{CO}\lambda_{CC} + X_{CO_2}\lambda_{CO_2} + X_{N_2}\lambda_{N_2} \quad (140)$$

Podstawiając w równaniu (134) zależności (135) – (139) na zależność przewodnictwa cieplnego rozpatrywanej mieszaniny gazów od temperatury, uzyskuje się zależność:

$$\lambda = \left[-\left(6.795 \cdot X_{Zn} + 3.623 \cdot X_{CO} + 0.230 \cdot X_{CO_2} + 6.563 \cdot X_{N_2}\right) \cdot 10^{-4} T^2 + \right.$$
$$+ \left(2.537 \cdot X_{Zn} + 0.948 \cdot X_{CO} + 0.711 \cdot X_{CO_2} + 1.074 \cdot X_{N_2}\right) \cdot T +$$
$$\left. + 28.47 \cdot X_{Zn} - 3.771 \cdot X_{CO} - 47.97 \cdot X_{CO_2} - 3.396 \cdot X_{N_2}\right] \cdot 10^{-4} \quad (141)$$

VIII.6.8. Współczynnik dyfuzji par cynku w fazie gazowej

Współczynnik dyfuzji par cynku w mieszaninie gazów Zn, CO, CO_2 i N_2, znajdujących się w kondensatorze, obliczano ze wzoru Wilkego [45]

$$D_{Zn} = \frac{1 - X_{Zn}}{\frac{X_{CO_2}}{D_{Zn-CO_2}} + \frac{X_{CO}}{D_{Zn-CO}} + \frac{X_{N_2}}{D_{Zn-N_2}}} \quad (142)$$

Z kolei współczynniki dyfuzji w układach dwuskładnikowych, występujące w równaniu (142), obliczano ze wzorów podanych przez Slattery'ego i Birda [45]

$$D_{Zn-i} = \frac{2.75 \cdot 10^{-3} T^{1.823} \left(T_{kZn} T_{ki}\right)^{-0.495} \left(p_{kZn} p_{ki}\right)^{\frac{10}{3}} \left(\frac{1}{M_{Zn}} + \frac{1}{M_i}\right)^{\frac{1}{2}}}{p} \quad (143)$$

Parametry krytyczne niezbędne do zastosowania wzoru (143) dla CO_2, CO i N_2 przyjęto na podstawie tablic fizykochemicznych [46], natomiast parametry krytyczne dla pary cynku oszacowano, wykorzystując następujące podane niżej związki, a mianowicie:

Temperaturę krytyczną par cynku obliczono na podstawie przybliżonej zależności [45]

$$T_k \approx 1.5 T_w \quad (144)$$

natomiast ciśnienie i objętość krytyczną ze związku pomiędzy parametrami w stanie krytycznym podanym przez Jatkara [45]

$$\frac{T_k}{p_k} = \frac{V_k - 8\cdot 10^{-6}}{2.108} \tag{145}$$

oraz współczynnika ściśliwości zdefiniowanego przez równanie [45]

$$z_{kZn} = \frac{p_k V_k}{RT_k} \tag{146}$$

Rozwiązując układ równań (145) i (146) ze względu na p_{kZn}, V_{kZn}, przy uwzględnieniu zależności (144), otrzymuje się następujące związki:

$$p_k = 0.1875\cdot 10^6 T_w (z_k R - 2.108) \tag{147}$$

$$V_k = \frac{8\cdot 10^{-6} R z_k}{z_k R - 2.108} \tag{148}$$

Przyjmując w powyższych równaniach na współczynnik ściśliwości wartość stosowaną zazwyczaj w korelacjach uniwersalnych [45] na poziomie

$$z_k = 0.27 \tag{149}$$

uzyskuje się ostatecznie następujące wyrażenia określające przybliżone wartości parametrów w stanie krytycznym

$$p_k = 0.2565\cdot 10^5 T_w \tag{150}$$

$$V_k = 1.313\cdot 10^{-4} \tag{151}$$

Podstawiając w równaniu (150) temperaturę wrzenia cynku pod ciśnieniem 1013.25 hPa wynoszącą 1179 K, na ciśnienie krytyczne cynku uzyskuje się wartość 302.4 $\cdot 10^5$ Pa.

Tablica 16

Parametry krytyczne składników fazy gazowej

Składnik	T_k	p_k	V_k
	K	10^5 Pa	10^{-4} m^3/mol
Zn	1768.5	302.41	1.313
CO_2	304.0	73.97	956.5
CO	132.8	34.96	930.2
N_2	125.9	33.94	900.3

Przyjmując ciśnienie ogólne p = 1013.25 hPa, współczynniki dyfuzji cynku w poszczególnych składnikach mieszaniny gazowej można po podstawieniu danych z tabl. 16 do zależności (143) przedstawić w postaci równań:

$$D_{Zn-CO_2} = 2.173\cdot 10^{-10} T^{1.823} \tag{152}$$

$$D_{Zn-CO} = 2.954\cdot 10^{-10} T^{1.823} \tag{153}$$

$$D_{Zn-N_2} = 3.003\cdot 10^{-10} T^{1.823} \tag{154}$$

Zgodnie ze wzorem (142) zależność współczynnika dyfuzji par Zn w mieszaninie gazowej od jej składu i temperatury wyraża wówczas zależność

$$D_{Zn} = \frac{1 - X_{Zn}}{\frac{X_{CO_2}}{2.173} + \frac{X_{CO}}{2.954} + \frac{X_{N_2}}{3.003}} 10^{-10} T^{1.823} \tag{155}$$

VIII.6.9. Współczynniki wnikania

Współczynniki wnikania masy i ciepła obliczono, zakładając, że proces wymiany masy ciepła pomiędzy fazą gazową a rozproszoną fazą ciekłą może być przybliżony przez model odpowiadający procesowi wymiany masy i ciepła podczas opływu kuli przez fazę gazową. Dla takiego przypadku można zastosować następujące związki pomiędzy odpowiednimi liczbami kryterialnymi [45]:

$$Sh = 2.0 + 0.6\cdot Re^{0.5} Sc^{0.33} \tag{156}$$

$$Nu = 2.0 + 0.6\cdot Re^{0.5} Pr^{0.33} \tag{157}$$

z których po przekształceniu obliczono współczynniki wnikania masy i ciepła z następujących równań:

$$k_m = Sh\frac{D}{d} \tag{158}$$

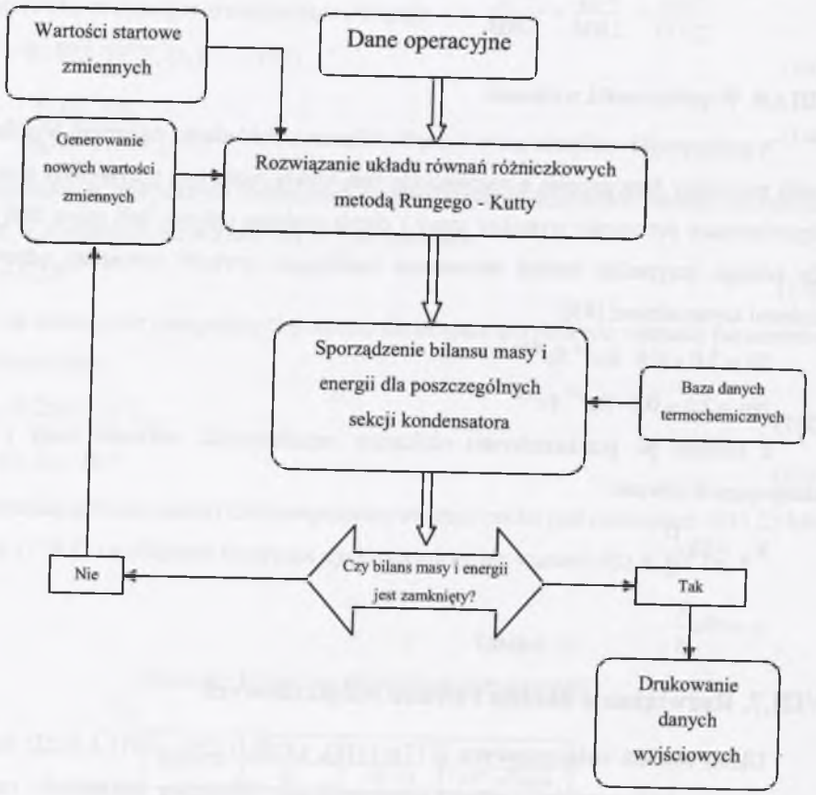
$$\alpha = Nu\frac{\lambda}{d} \tag{159}$$

VIII.7. Rozwiązanie układu równań różniczkowych

Układ równań różniczkowych (117), (118), (119), (120), (121) i (123) rozwiązano numerycznie, wykorzystując metodę Rungego-Kutty. Właściwą dokładność rozwiązania układu równań kontrolowano przez wielkość kroku obliczeniowego, który ustalono na podstawie relacji pomiędzy pierwszą, drugą i trzecią poprawką zgodnie z sugestią zalecaną w przypadku stosowania tej metody [47].

Uzyskane rozkłady składu fazy gazowej oraz temperatury gazów w kondensatorze zależały od założonych średnich temperatur rozpylonego stopu kondensatorowego w poszczególnych sekcjach kondensatora. Za rozwiązania właściwe przyjmowano te, dla których zachowany był bilans masy i ciepła dla każdej sekcji kondensatora.

Problemy obliczeniowe związane z ustaleniem średnich temperatur stopu kondensatorowego w poszczególnych sekcjach kondensatora, spełniających wspomniane warunki, rozwiązano, wykorzystując opcję SOLVER w arkuszu obliczeniowym Microsoft Excel. Algorytm procesu obliczeniowego nazwanego KON_v.1 przedstawiono na rys. *39*.



Rys. 39. Algorytm programu KON_v.1

Fig. 39. The KON_v.1 program algorithm

VIII.8. Normalizacja modelu

Jak już wcześniej wspomniano, przez normalizację modelu rozumiano taki dobór nieznanych wielkości i współczynników występujących w równaniach, aby odpowiedzi modelu na zestaw rzeczywistych danych technologicznych były zgodne z obserwowanymi w rzeczywistości. Zagadnienie to rozwiązano poprzez odpowiednie testy modelu oraz (wobec braku innych możliwości) stosując zasadę zdroworozsądkową. Pamiętano przy tym, że niektóre z wielkości występujących w modelu nie są niezależne. Dla przykładu, pomiędzy wydajnością rozbryzgiwacza a średnią średnicą wytworzonych kropel stopu i ich sumaryczną powierzchnią musi zachodzić związek:

$$\frac{m_{Pb}}{F_m} = \frac{\rho_{Pb} d}{6} \qquad (160)$$

Kierując się tymi zasadami, przyjęto następujące wielkości niedostępne bezpośrednim pomiarom:

- masę stopu kondensatorowego rozproszonego przez jeden rozbryzgiwacz - 750 kg,
- średnicę reprezentatywnej kropli stopu kondensatorowego - 5 mm.

W tabl.17 podano zespół wszystkich danych oraz wyników obliczeń, które traktowano jako stan odniesienia w stosunku do innych symulowanych warunków pracy kondensatora. Należy przy tym zauważyć (co w tabl.17 nie jest bezpośrednio widoczne), że przyjęty stan odniesienia charakteryzował się tym, że skład gazów na wlocie do kondensatora spełniał warunek równowagi termodynamicznej.

VIII.9. Symulacja procesu kondensacji par cynku w kondensatorze pieca szybowego ISF

Na rys.*40* przedstawiono rozkład strumienia masy cynku do stopu kondensatorowego oraz uzysku kondensacji cynku wzdłuż kondensatora, natomiast w tabl. 18 bilans masy i energii dla poszczególnych sekcji kondensatora w stanie, który traktowano dalej jako stan odniesienia (standardowy).

Uzysk kondensacji cynku U_k, zdefiniowany jako wyrażony w procentach stosunek liczby moli cynku rozpuszczonego w stopie kondensatorowym do liczby moli cynku wprowadzanego do kondensatora w postaci pary jako składnika fazy gazowej, obliczano z zależności:

$$U_k = \frac{100}{N_0 \cdot X_{Zn}^0} \cdot \frac{F_m^o}{l_o} \int_o^l J_k dl \qquad (161)$$

Całkę występującą w równaniu (161) obliczano numerycznie przy wykorzystaniu metody trapezów.

Tablica 17

Wielkości charakteryzujące geometrię i stan pracy kondensatora, przyjęte jako stan odniesienia

Skład gazów w komorze przejściowej		X^o_{Zn}	X^o_{CO2}	X^o_{CO}	X^o_{N2}
		0.0700	0.0900	0.2218	0.6182
Ilość gazów wlotowych		kNm^3/h	43		
		kmol/s	0.5329		
Temperatura gazów na wlocie do kondensatora		K	1273		
Ciśnienie		N/m^2	101300		
Natężenie przepływu ołowiu w układzie K-S		Mg/h	3750		
Temperatura ołowiu w studzience pomp		K	813		
Temperatura ołowiu w rynnie zwrotnej		K	713		
Numer sekcji			S_I	S_{II}	S_{III}
Objętość		m^3	14.597	10.245	13.102
Powierzchnia przekroju		m^2	4.73	4.73	4.73
Długość		m	3.09	2.17	2.77
Liczba rozbryzgiwaczy		szt.	4	2	2
Masa rozproszonego ołowiu		kg/1 rozb.	750	750	750
Masa Pb rozproszonego w sekcji		kg/ sekcję	3000	1500	1500
Średnica średniej kropli		m	0.005	0.005	0.005
Powierzchnia wymiany masy		m^2	318.58	159.29	159.29
Fr/Fm			0.00	0.00	0.00
Fc/Fm			1.00	1.00	1.00
Średnia temperatura Pb rozproszonego w sekcji		K	814	737	723
Średnia temperatura Pb wypływającego z sekcji		K	814	737	723
Zawartość cynku w ołowiu kondensatorowym		% mas.	2.47	2.29	2.26
Ułamek molowy Zn			0.0744	0.0690	0.0683
Współczynnik aktywności cynku			9.66	13.15	14.03
Prężność pary cynku na granicy faz		Pa	3.39	0.68	0.49
Temperatura gazów odlotowych		K	849	784	740
Uzysk kondensacji		%	79.20	9.72	4.04
Uzysk kondensacji razem			92.96		
Reoksydacja	Energia aktywacji	J/(mol K)	100000		
	Stała		0		
Ilość kroków obliczeniowych w sekcji			50	50	50

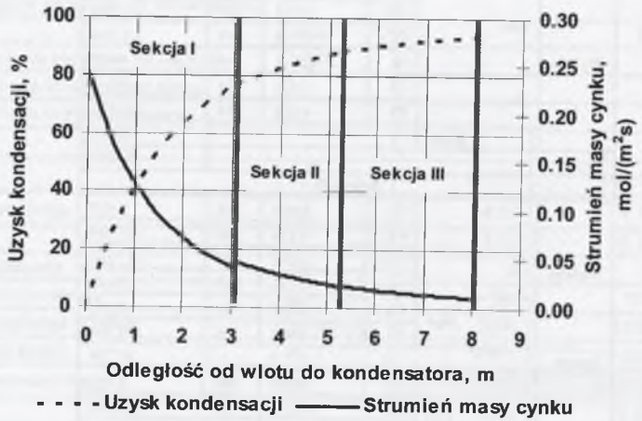
Uwaga. Na polach szarych umieszczono wielkości obliczane przez model

Tablica 18

Bilans masy i energii poszczególnych sekcji kondensatora w stanie standardowym

Opis	Strumień masy kmol / s			Temperatura K	Entalpia kJ / s
Sekcja I					
Wejście	Gaz	Zn	0.037	1273	5.621
		CO	0.118	1273	-9.613
		CO_2	0.048	1273	-16.588
		N_2	0.329	1273	10.083
	Stop	Zn	0.364	737	7.097
		Pb	4.908	737	85.617
Razem					82.217
Wyjście	Gaz	Zn	0.007	849	0.927
		CO	0.118	849	-11.294
		CO_2	0.048	849	-17.704
		N_2	0.331	849	5.497
	Stop	Zn	0.394	814	8.641
		Pb	4.908	814	96.876
	Straty				-0.725
Razem					82.217
Sekcja II					
Wejście	Gaz	Zn	0.007	849	0.927
		CO	0.118	849	-11.294
		CO_2	0.048	849	-17.704
		N_2	0.331	849	5.497
	Stop	Zn	0.360	723	6.864
		Pb	4.908	723	83.504
Razem					67.794
Wyjście	Gaz	Zn	0.003	784	0.404
		CO	0.118	784	-11.543
		CO_2	0.048	784	-17.869
		N_2	0.331	784	4.814
	Stop	Zn	0.364	737	7.097
		Pb	4.908	737	85.617
	Straty				-0.725
Razem					67.794
Sekcja III					
Wejście	Gaz	Zn	0.003	784	0.404
		CO	0.118	784	-11.543
		CO_2	0.048	784	-17.869
		N_2	0.331	784	4.813
	Stop	Zn	0.358	713	6.721
		Pb	4.908	713	81.997
				Razem	64.523
Wyjście	Gaz	Zn	0.001	740	0.190
		CO	0.118	740	-11.705
		CO_2	0.048	740	-17.975
		N_2	0.331	740	4.369
	Stop	Zn	0.360	723	6.864
		Pb	4.908	723	83.504
	Straty				-0.724
Razem					64.523

Przebieg krzywych na rys.40 wskazuje na to, że charakterystyki strumienia masy cynku i uzysku kondensacji cynku są nieliniowe, przy czym w I sekcji kondensatora strumień masy cynku jest zdecydowanie wyższy niż w kolejnych sekcjach kondensatora. Z tej przyczyny uzysk kondensacji cynku w I sekcji osiąga pułap 80%, podczas gdy na dwie kolejne przypada dalsze około 13% uzysku kondensacji. Taki rozkład strumienia masy cynku i uzysku kondensacji wynika zapewne między innymi stąd, że powierzchnia wymiany masy i ciepła w pierwszej sekcji kondensatora jest dwukrotnie większa niż w kolejnych sekcjach, niemniej jednak wielkości te świadczą o tym, że zasadnicza masa par cynku kondensuje w I sekcji kondensatora.



Rys. 40. Rozkład strumienia masy cynku i uzysku kondensacji cynku w kondensatorze w stanie standardowym

Fig. 40. The distribution of zinc mass stream and the zinc condensation output in the condenser in standard state

Na omawianym rysunku widoczna jest nieciągłość funkcji przedstawiającej strumień masy cynku do stopu kondensatorowego na granicy I i II sekcji kondensatora. Taka nieciągłość występuje również na granicy sekcji II i III, ale różnica pomiędzy granicą lewo- i prawostronną strumienia masy w tym punkcie jest niewielka i nie jest dostrzegalna na rysunku. Nieciągłości te wynikają z istoty modelu kondensatora, w którym przyjęto, że zmiana stężenia cynku w stopie kondensatorowym na granicy sekcji ma charakter skokowy, co ma wpływ na strumień masy cynku.

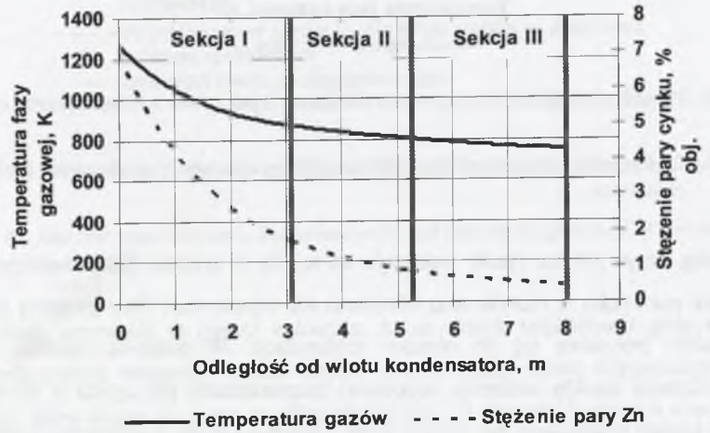
Intensywny proces wymiany masy i ciepła w I sekcji kondensatora powoduje, że przedstawione na rys.*41* charakterystyki rozkładu stężenia pary cynku i temperatury gazów

wzdłuż kondensatora mają również charakter nieliniowy, przy czym w analizowanym przypadku stężenie pary cynku w I sekcji kondensatora spada gwałtownie z około 7 % obj. do około 1.4% obj., natomiast temperatura gazów z 1273 K do około 850 K. W kolejnych sekcjach charakterystyki te mają charakter w przybliżeniu liniowy, a temperatura gazów procesowych na wylocie z kondensatora osiąga poziom około 730 K.

Jednym z istotniejszych aspektów analizy warunków pracy kondensatora cynku pieca szybowego ISF jest ocena możliwości reoksydacji par cynku, ponieważ z tego punktu widzenia procesy zachodzące w kondensatorze działają w przeciwnych kierunkach:

- Rozpuszczanie par cynku, czyli spadek stężenia par cynku w fazie gazowej przesuwa jej skład w obszar redukcji tlenku cynku, w więc obszar, w którym proces reoksydacji nie może przebiegać.
- Ochładzanie fazy gazowej powoduje zmianę wartości termodynamicznej stałej równowagi w kierunku przeciwnym, a mianowicie w kierunku procesu reoksydacji.

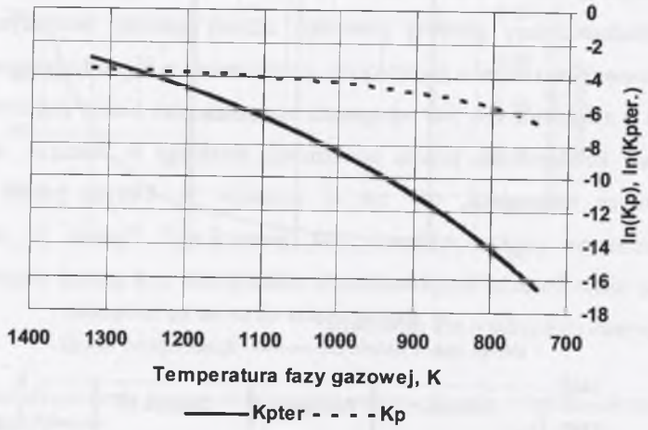
Istotna w związku z tym jest odpowiedź na pytanie, czy biorąc pod uwagę rzeczywiste warunki pracy kondensatora, proces kondensacji przebiega w obszarze, w którym może wystąpić proces reoksydacji, czy też w obszarze, w którym proces reoksydacji z termodynamicznego punktu widzenia jest niemożliwy? Pytanie to można również sformułować nieco bardziej bezpośrednio, a mianowicie: czy proces rozpuszczania cynku wyprzedza proces reoksydacji czy odwrotnie?



Rys. 41. Rozkład temperatury fazy gazowej i stężenia cynku w fazie gazowej w kondensatorze w stanie standardowym

Fig. 41. The distribution of gas phase temperature and the gas phase zinc concentration in the condenser in standard state

Aby otrzymać odpowiedź na tak sformułowane pytanie, na rys.*42* przedstawiono w sposób graficzny warunki „termodynamiczne" procesu kondensacji par cynku w kondensatorze. Krzywa zaznaczona symbolem „K_{pter}" reprezentuje stan równowagi reakcji (106). Powyżej tej krzywej skład fazy gazowej ma charakter utleniający w stosunku do pary cynkowej, natomiast poniżej znajduje się obszar, w którym faza gazowa ma charakter redukujący w stosunku do par cynku. Jako punkt wyjściowy dla symulacji procesu kondensacji wybrano w tym przypadku taki stan, w którym skład fazy gazowej odpowiadał składowi równowagowemu dla temperatury 1273 K, natomiast rzeczywista temperatura gazów była o 50 K wyższa i wynosiła 1323 K. W stanie wyjściowym faza gazowa znajdowała się w obszarze redukcji.



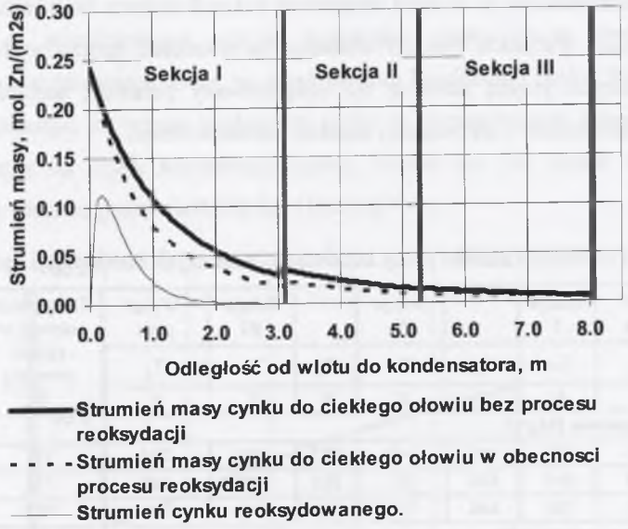
Rys. 42. Warunki termodynamiczne procesu kondensacji par cynku w kondensatorze cynku

Fig. 42. The thermodynamic conditions of the process of zinc vapor condensation in the zinc condenser

Przebieg krzywych na rys.*42* wskazuje na to, że w wyniku jednoczesnego procesu rozpuszczania par cynku w ołowiu oraz obniżania się temperatury fazy gazowej skład fazy gazowej szybko przesuwa się do obszaru reoksydacji. W praktyce oznacza to, że z termodynamicznego punktu widzenia, procesowi rozpuszczania par cynku w ołowiu może towarzyszyć proces reoksydacji par cynku, który zmniejsza uzysk kondensacji cynku. W tej sytuacji niezmiernie ważne jest ograniczenie występowania lub najlepiej eliminacja tych czynników, które decydują o szybkości procesu reoksydacji, takich jak stopień zapylenia

gazów, czyli wielkość powierzchni, na której może przebiegać proces reoksydacji. Innym ważnym czynnikiem jest niewątpliwie eliminacja do minimum stanów, w których następuje skokowy wzrost zawartości par cynku w fazie gazowej pieca, na przykład na skutek wprowadzania do pieca dużych porcji złomu cynku.

Nieco inne aspekty procesu reoksydacji uwidoczniono na rys.*43*, na którym przedstawiono wyniki symulacji procesu kondensacji par cynku w obecności procesu reoksydacji. Na rysunku tym widoczny jest strumień masy cynku do ciekłego stopu kondensatorowego oraz strumień cynku reoksydowanego, w przypadku gdyby szybkość procesu reoksydacji cynku była opisana równaniem (109).



Rys. 43. Strumień masy cynku do ciekłego ołowiu bez i w obecności procesu reoksydacji

Fig. 43. The zinc mass stream to liquid lead with and without the presence of the reoxidation process

Przebieg krzywych na rys.*43* wskazuje, że na skutek ochładzania gazu w pierwszej sekcji kondensatora następuje bardzo szybki wzrost ilości cynku ulęgającego procesowi reoksydacji, która osiąga apogeum w odległości około 1/3 długości I sekcji, a więc w zasadzie w okolicy wlotu gazów piecowych do kondensatora. Następnie szybkość procesu reoksydacji bardzo gwałtownie maleje. W zasadzie w rozpatrywanym tutaj przypadku proces reoksydacji całkowicie zanika już w końcowej części I sekcji kondensatora i w kolejnych sekcjach nie odgrywa znaczącej roli. Gwałtowny spadek szybkości procesu reoksydacji wynika z

wykładniczego, a więc bardzo silnego, wpływu temperatury na szybkość tego procesu. Taki obraz procesu reoksydacji wskazuje na to, że mało znaczący (jakby się wydawało) efekt wynikający z omówionego wyżej „przegrzania" gazów wpływających do kondensatora w świetle tych wyników może mieć znaczący wpływ na rozmiary procesu reoksydacji w rejonie wlotu gazów do kondensatora.

Stawia to również w jaśniejszym świetle znaczącą rolę powietrza górnoszybowego jako czynnika, który w sposób bardzo istotny może determinować rozmiary procesu reoksydacji, a więc ostatecznie uzysk kondensacji cynku.

W tabl.19 oraz na rys. *44*, *45*, *46* i *47* przedstawiono wpływ różnych czynników oraz stanów pracy kondensatora na rozkład temperatur w kondensatorze oraz sumaryczny uzysk kondensacji cynku. Wszystkie wykresy widoczne na rysunkach, sporządzono na podstawie obliczeń, w których jedyną zmienną był rozpatrywany parametr, natomiast wszystkie pozostałe były niezmienne i odpowiadały stanowi standardowemu.

Tablica 19

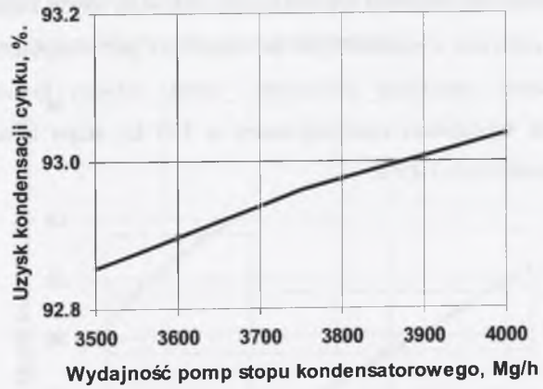
Wpływ różnych stanów pracy kondensatora na uzysk kondensacji cynku

Parametr	Wlot gazu	Sekcja I		Sekcja II		Sekcja III	Wylot gazu	Temperatura ołowiu w rynnie zwrotnej	Uzysk cynku %
	T_g	T_{Pb}	T_g	T_{Pb}	T_g	T_{Pb}	T_g		
	K	K	K	K	K	K	K	K	
Wydajność pomp ołowiu [Mg/h]									
3500	1273	820	855	740	787	726	744	713	92.85
3750	1273	814	849	737	783	725	742	713	92.96
4000	1273	808	844	735	780	722	739	713	93.04
Ilość gazów wlotowych [kNm3/h]									
40	1273	808	840	735	777	722	737	713	93.38
43	1273	814	849	737	784	723	740	713	92.96
46	1273	819	858	739	790	724	744	713	92.53
Temperatura gazów wlotowych [K]									
1223	1223	808	840	736	779	723	739	713	92.97
1273	1273	814	849	737	784	723	740	713	92.96
1323	1323	819	859	738	788	723	742	713	92.95
Zawartość Zn w gazach wlotowych [% obj.]									
5.00	1273	806	847	736	783	723	740	713	93.40
6.00	1273	810	848	737	783	723	740	713	93.22
7.00	1273	814	849	737	784	723	740	713	92.96
Awaria 1 rotora									
I sekcja	1273	813	880	742	799	725	746	713	91.69
II sekcja	1273	812	848	742	810	726	750	713	91.41
III sekcja	1273	812	847	742	785	721	756	713	91.39

Ciąg dalszy tabl. 19

Zmiana wydajności rozbryzgiwaczy ołowiu, kg/rozbryzgiwacz									
500	1273	809	893	741	825	725	768	713	87.53
750	1273	814	849	737	784	723	740	713	92.96
1000	1273	815	831	735	765	722	730	713	94.80
Zmiana średnicy hipotetycznej kropli rozproszonego stopu, mm									
4	1273	815	828	735	762	722	728	713	95.04
5	1273	814	849	737	784	723	740	713	92.96
6	1273	811	878	740	811	725	758	713	89.55
Temperatura ołowiu w rynnie zwrotnej, K									
713	1273	814	849	737	784	723	740	713	92.96
723	1273	823	857	747	793	733	750	723	92.73
733	1273	831	866	757	802	743	760	733	92.44

Na rys.*44* przedstawiono wpływ wydajności pomp stopu kondensatorowego, zainstalowanych w studzience pomp, na uzysk procesu kondensacji cynku. Przebieg krzywej na rysunku wskazuje, że wzrost wydajności pomp w rozpatrywanym zakresie wpływa w sposób korzystny na uzysk kondensacji cynku. Wzrost ten jest jednak bardzo słaby i kształtuje się średnio na poziomie 0.038 % / (100 Mg Pb/h)



Rys. 44. Wpływ wydajności pomp stopu kondensatorowego na uzysk kondensacji cynku

Fig. 44. The influence of the efficiency of the condenser alloy pumps on the zinc condensation output

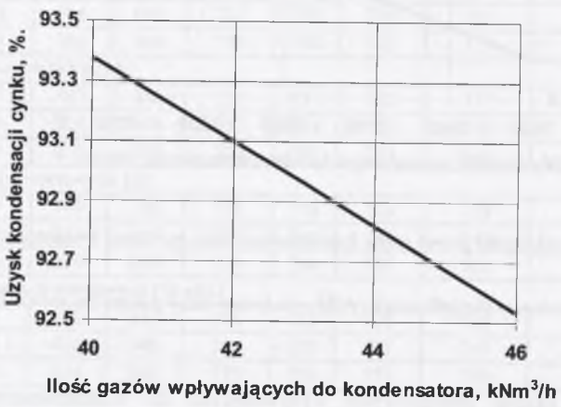
Wzrost ilości gazów procesowych wpływających do kondensatora cynku (przy pozostałych parametrach pracy kondensatora niezmienionych) wpływa niekorzystnie na uzysk kondensacji cynku. Na rys.*45* widoczne jest, że zależność ta jest stosunkowo słaba, a jej charakter jest w przybliżeniu liniowy. Przeprowadzone obliczenia prowadzą do wniosku, że

spadek uzysku kondensacji cynku przy wzroście ilości gazów doprowadzanych do kondensatora jest rzędu 0.142% / 1kNm^3 gazów procesowych.

Testowanie modelu prowadzi do wniosku, że - jak widać w tabl.19, w zakresie temperatur 1223 – 1323 K temperatura gazów procesowych na wlocie do kondensatora w zasadzie nie ma wpływu na uzysk kondensacji cynku.

W przypadku analizy wpływu zawartości cynku w gazach procesowych w zakresie 5 - 7%obj. obserwuje się słaby spadek uzysku kondensacji ze wzrostem zawartości pary cynku w gazach. Może to oznaczać, że w przypadku zwiększonej podaży złomów cynku do pieca obniża się uzysk cynku (co nie stoi w sprzeczności ze wzrostem produkcji cynku).

Na rys.*46* przedstawiono wpływ wydajności rozbryzgiwaczy stopu kondensatorowego na uzysk kondensacji cynku. Przez wielkość tę rozumie się masę stopu kondensatorowego rozproszoną w przestrzeni kondensatora przez jeden rozbryzgiwacz. Wielkość ta nie jest znana i została w obliczeniach przyjęta w sposób arbitralny jako parametr określający cechy konstrukcyjne rozbryzgiwacza. Wykonane obliczenia wykazują, że wydajność rozbryzgiwaczy jest jednym z kluczowych parametrów decydujących o powierzchni wymiany masy i ciepła w kondensatorze, ponieważ wywiera silny wpływ na uzysk kondensacji cynku, przy czym w obszarze niższych wydajności jest on większy, a przy dużych nieco mniejszy. Średnio w analizowanym przedziale zmienności wzrost uzysku kondensacji cynku przypadający na wzrost wydajności rozbryzgiwaczy o 100 kg stopu kondensatorowego (tj. około 10 dcm^3) wynosił około 1.45%.



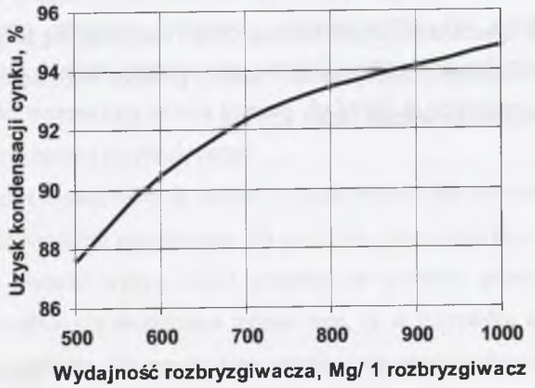
Rys. 45. Wpływ ilości gazów procesowych wprowadzanych do kondensatora na uzysk kondensacji cynku

Fig. 45. The influence of the amount of process gases fed into the condenser on the zinc condensation output

Testy przeprowadzone na opracowanym modelu doprowadziły również do ustalenia wpływu stopnia rozproszenia stopu kondensatorowego na uzysk kondensacji. Jako miarę tego stopnia przyjęto - jak zostało wcześniej omówione - średnią średnicę hipotetycznej kropli stopu zawieszonej w przestrzeni kondensatora. Wielkość tę traktowano jako miarę sprawności pracy rozbryzgiwaczy. (Warto w tym miejscu przypomnieć, że pomiędzy wydajnością rozbryzgiwaczy, powierzchnią wymiany masy i średnią średnicą kropli, o której mowa, zachodzi związek (160)).

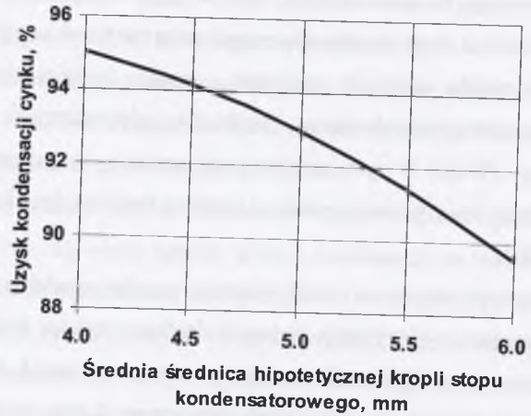
Wyniki testów przedstawione na rys.*47* wskazują na silny spadek uzysku kondensacji cynku nawet przy stosunkowo niewielkich zmianach średniej średnicy kropli rozproszonego stopu. W rozpatrywanym przedziale zmienności tego parametru uzysk kondensacji cynku zmienił się z 95% przy średniej średnicy kropli wynoszącej 4 mm do 89.5 przy średniej średnicy kropli wynoszącej 6 mm, co daje średnią wynoszącą około 2.74% na 1 mm zmiany średniej średnicy kropli. Wielkość ta wskazywałaby na celowość wnikliwej eksperymentalnej analizy tych czynników, które wpływają na stopień rozproszenia stopu kondensatorowego w przestrzeni kondensatora, a następnie ich optymalizacji.

Przedmiotem testów wykonanych na modelu była również ocena wpływu możliwych sytuacji awaryjnych na efektywność pracy kondensatora.



Rys. 46. Wpływ wydajności rozbryzgiwaczy stopu na uzysk procesu kondensacji cynku

Fig. 46. The influence of the efficiency of the alloy splashers on the zinc condensation process output



Rys. 47. Zależność uzysku kondensacji cynku od średnicy hipotetycznej kropli rozproszonego w kondensatorze stopu

Fig. 47. The dependence of zinc condensation output on the diameter of hypothetical drop of scattered condenser alloy

W tabl.19 można zauważyć, że w wyniku awarii (wyłączenia) jednego rozbryzgiwacza w I sekcji kondensatora całkowity uzysk kondensacji cynku w stosunku do stanu standardowego spada o około 1.27%, w wyniku konieczności zatrzymania 1 rozbryzgiwacza w II sekcji kondensatora spadek uzysku kondensacji cynku kształtuje się na poziomie około 1.55% a w przypadku konieczności zatrzymania 1 rozbryzgiwacza w III sekcji kondensatora spadek uzysku kondensacji cynku wynosi około 1.57%.

IX. Dyskusja wyników pracy

Przedmiotem prezentowanej pracy była analiza możliwości rozwoju wybranych procesów stosowanych w metalurgii cynku. W tym celu posłużono się opracowanymi termochemicznymi modelami symulacyjnymi analizowanych obiektów metalurgicznych.

Analizowane obiekty metalurgiczne traktowano jako tak zwane czarne skrzynki, dla których szukano związków pomiędzy parametrami określającymi stan ich wejścia i wyjścia. Związki te ustalono, wykorzystując fundamentalne prawa zachowania masy i energii oraz równania więzów wyrażające w formie matematycznej specyfikę analizowanych obiektów. Obiekty opisano równaniami matematycznymi, zakładając, że zostały spełnione warunki, aby przebiegające w nich procesy transportu masy i ciepła oraz kinetyka reakcji chemicznych były na tyle szybkie, by reakcje chemiczne przebiegały całkowicie w pożądanym kierunku lub osiągały stan równowagi termodynamicznej. Z tej przyczyny opracowane modele należy traktować raczej jako programy obliczeniowe umożliwiające charakterystykę analizowanych układów w pewnych stanach ekstremalnych, przydatne do stawiania prognoz, obarczonych jednak pewnymi błędami. Przykładem może być model FUM_v.1, w którym wyznaczana jest maksymalna szybkość redukcji cynku z żużla. Wyznaczana przez program szybkość odpowiada szybkości redukcji cynku z żużla w warunkach, gdy układ przechodzi od jednego stanu do innego poprzez sekwencję następujących po sobie stanów równowagi termodynamicznej. Można zatem w tym przypadku stwierdzić jedynie, że obliczone z takiego modelu wielkości wyznaczają pewną granicę, do której w warunkach przemysłowych można się zbliżyć, ale nie można jej przekroczyć.

Istotną cechą opracowanych modeli symulacyjnych jest również to, że abstrahują one od aspektów inżynierskich zagadnienia. Na przykład, posługując się modelem symulacyjnym PS_v.1, można oceniać wpływ ilości dmuchu na wielkość produkcji pieca szybowego. Przedstawiona analiza nie uwzględnia jednak tego, że w przypadku znacznego powiększenia ilości dmuchu konieczna jest przebudowa strefy dysz pieca szybowego, co jest problemem inżynierskim samym w sobie.

Wszystkie opracowane modele są przystosowane do ulepszenia w miarę rozwoju wiedzy o analizowanym procesie i pozyskiwania potrzebnych danych. Właściwy byłby również rozwój modeli poprzez włączanie całych nowych bloków obliczeniowych. Przykładem takiego działania przewidzianego do realizacji w przyszłości byłoby włączenie do modeli symulacyjnych FLU_v.1 i FUM_v.1 bloków obliczeniowych pozwalających na uwzględnienie procesów transportu masy i ciepła, a więc włączenie do procesu

obliczeniowego elementów z obszaru kinetyki procesu. Ważnym uzupełnieniem byłoby również włączenie do tych modeli zagadnień dotyczących problemów hydrodynamicznych dotyczących złoża fluidalnego czy też przepływu strumienia gazów przez warstwę ciekłego żużla. Rozszerzenie opracowanych modeli o te i inne moduły obliczeniowe z pewnością wpłynęłoby na znaczną poprawę ich jakości.

Od strony technicznej warto podkreślić, że wszystkie modele wykorzystują program EXCEL z pakietu Microsoft Office i dostępne w nim opcje obliczeniowe, na przykład opcję SOLVER, którą wykorzystywano do rozwiązywania układów równań nieliniowych oraz problemów optymalizacyjnych.

Przechodząc do ogólnych wniosków wynikających z analizy poszczególnych modeli, można stwierdzić:

Opracowany model symulacyjny FLU_v.1 pozwala na formułowanie, a następnie rozwiązywanie różnych problemów technologicznych obejmujących zagadnienia optymalizacji, prognozowania lub wspomagania decyzyjnego procesu fluidyzacyjnego prażenia materiałów cynkonośnych.

W tym opracowaniu model wykorzystano do symulacji warunków technologicznych w celu oceny:

- wpływu wzbogacenia dmuchu w tlen na wielkość produkcji cynku w prażonce,
- warunków przerobu w procesie prażenia fluidyzacyjnego mieszaniny blendy cynkowej i materiału obojętnego.

Symulacja odpowiednio dobranych warunków technologicznych doprowadziła do wniosku, że przy wzbogaceniu dmuchu w tlen w zakresie 21 – 23% obj. można oczekiwać wyraźnego wzrostu produkcji cynku w prażonce. Dalszy wzrost zawartości tlenu w dmuchu jest mało efektywny, ponieważ praktycznie nie wpływa na wzrost wydajności procesu. Powyżej 24% obj. tlenu w dmuchu model nie może znaleźć rozwiązań spełniających równania więzów, co w praktyce oznacza, że prażenie w takich warunkach jest niemożliwe. Analiza rozwiązań wskazuje, że przy zawartości tlenu w dmuchu powyżej 24 % obj. nie ma takiej konfiguracji parametrów wejścia, dla których stężenie SO_2 w gazach technologicznych nie przekracza 10% obj. W przełożeniu na język technologiczny można powiedzieć, że wzbogacenie dmuchu w tlen powyżej 24 % obj. wymagałoby przystosowania Fabryki Kwasu Siarkowego do bogatszych w SO_2 gazów procesowych.

Analiza rezultatów testowania modelu wskazuje również na korzystny wpływ dodatku materiału obojętnego na produkcję cynku w prażonce. Biorąc za podstawę produkcję cynku w prażonce w procesie selektywnego prażenia blendy cynkowej przy zastosowaniu dmuchu

zawierającego 21% obj. tlenu, można stwierdzić, że o ile przy zawartości tlenu w dmuchu wynoszącej 23% obj. przyrost produkcji cynku w prażonce w procesie selektywnego prażenia blendy cynkowej wynosi około 15%, to w przypadku mieszaniny blendy cynkowej i materiału obojętnego jest rzędu 40%. Na wykresach widoczne jest jednak, że produkcja cynku w prażonce netto jest w obydwu przypadkach praktycznie jednakowa.

Z tej analizy wynikają wnioski, które można - porównując efekty procesu prażenia mieszaniny blendy cynkowej i materiału obojętnego przy zastosowaniu dmuchu zawierającego 21% obj. i 23% obj. tlenu - sformułować następująco: Jeśli materiał obojętny używany jako jeden z komponentów mieszanki wsadowej stosowanej w procesie prażenia pochodzi spoza obiegu materiałowego procesu prażenia, to można oczekiwać przyrostu produkcji cynku w prażonce na poziomie 40%, natomiast jeśli materiałem obojętnym byłaby część wyprodukowanej prażonki, to przyrost produkcji cynku netto w prażonce kształtowałby się na poziomie około 15%, to jest na takim jak w procesie selektywnego prażenia blendy cynkowej. Korzystnym skutkiem takiego postępowania mogłaby być, na przykład, poprawa jakości prażonki poprzez zwiększenie stopnia usunięcia siarki, negatywnym, powiększenie strumienia masy materiału w obiegu materiałowym procesu prażenia.

Zastosowanie modelu symulacyjnego FUM_v.1 ujawniło szereg zależności, pozwalających na ocenę procesu fumingowania żużla zawierającego w przybliżeniu 20% mas. Zn, o składzie chemicznym zbliżonym do EAFD. Charakter tych zależności wskazuje na to, że proces fumingowania w zależności od zawartości cynku w żużlu można umownie podzielić na dwie fazy. W pierwszej fazie procesu - przy zawartości cynku w żużlu powyżej 5% mas. - maksymalna szybkość procesu fumingowania nieznacznie maleje, a jednostkowe zużycie węgla nieznacznie rośnie w miarę spadku zawartości cynku w żużlu. W drugiej, końcowej fazie procesu, w której zawartość cynku w żużlu spada poniżej 5% mas., maksymalna szybkość procesu fumingowania szybko maleje, a jednostkowe zużycie węgla gwałtownie rośnie w miarę zmniejszania się zawartości cynku w żużlu. Można więc stwierdzić, że w końcowej fazie procesu fumingowania warunki redukcji cynku z żużla ulegają znacznemu pogorszeniu. W kategoriach ekonomicznych oznacza to, że końcowa faza procesu fumingowania jest tym bardziej kosztowna, im niższa jest końcowa zawartość cynku w żużlu. Wynik ten można również interpretować w ten sposób, że jeśli weźmie się pod uwagę aspekty fizykochemiczne, opłacalność procesu fumingowania spada degresywnie ze spadkiem zawartości cynku w żużlu. Innym ważnym wnioskiem jest to, że wpływ temperatury procesu fumingowania w zakresie 1523 – 1623 K na maksymalną szybkość redukcji cynku z żużla jest niewielki, zwłaszcza w końcowej fazie procesu.

W zakresie wpływu wzbogacenia dmuchu w tlen na warunki procesu fumingowania stwierdzono, że zwiększenie zawartości tlenu w dmuchu z 21 % obj. do 30 % obj. pozwala na około dwukrotny wzrost maksymalnej szybkości procesu fumingowania. W przypadku jednostkowego zużycia węgla szczególnie korzystny wpływ wzbogacenia dmuchu w tlen ma miejsce w końcowej fazie procesu fumingowania przy zawartości Zn w żużlu poniżej 5% mas. Biorąc pod uwagę wyniki obliczeń, jako najbardziej racjonalne w końcowej fazie procesu fumingowania wydaje się zastosowanie dmuchu zawierającego 50-60% obj. tlenu.

Ocena wpływu temperatury dmuchu na warunki procesu fumingowania w analizowanym zakresie temperatur dmuchu pozwala na stwierdzenie, że maksymalna szybkość procesu fumingowania rośnie ze wzrostem temperatury dmuchu w przybliżeniu o 7% na każde 100 deg., natomiast jednostkowe zużycie węgla zgodnie z oczekiwaniem maleje, przy czym zależność ta ma charakter nieliniowy, degresywny.

Porównując działanie temperatury dmuchu i zawartości tlenu w dmuchu, można stwierdzić, że podwyższenie temperatury dmuchu do 573 K daje w przybliżeniu podobny efekt jak wzbogacenie dmuchu w tlen do około 25% obj.

Model symulacyjny PS_v.1 wykorzystano do testowania wpływu ważniejszych parametrów pracy pieca szybowego ISF na wyniki produkcyjne mierzone ilością cynku zawartego w postaci pary w gazach opuszczających przestrzeń pieca szybowego wypełnioną wsadem oraz innych wskaźników technologicznych mających wpływ na ekonomikę procesu otrzymywania cynku w piecu szybowym. Na podstawie uzyskanych rezultatów testowania modelu stwierdzono, że przyrost ilości tlenu wprowadzanego do strefy dysz w postaci dmuchu powietrznego lub postaci czystej (w analizowanym zakresie) daje porównywalny przyrost produkcji cynku wynoszący około 2.7 Mg/100Nm^3 tlenu. Bardzo silny wpływ na przyrost produkcji cynku wykazuje wzrost temperatury dmuchu, a przede wszystkim wzrost temperatury gazów opuszczających przestrzeń pieca szybowego. W tym drugim przypadku wzrost produkcji cynku związany jest z silnym zmniejszeniem stopnia reoksydacji par cynku. Zaskakująca jest bardzo słaba zależność pomiędzy wskaźnikiem węglowym C/Zn a wzbogaceniem dmuchu w tlen. Znacznie silniejsza jest zależność C/Zn od temperatury dmuchu oraz temperatury gazów opuszczających przestrzeń pieca szybowego.

W zakresie iniekcji EAFD do strefy dysz pieca szybowego uzyskano rezultaty wskazujące, że w przypadku iniekcji mieszaniny EAFD i pyłu węglowego do strefy dysz pieca szybowego zużycie tlenu kształtować się będzie na poziomie około 0.4 Nm^3 tlenu /1kg EAFD, a wskaźnik węglowy C/Zn liczony dla mieszaniny EAFD i pyłu węglowego w procesie iniekcji materiałów pylistych poprzez strefę dysz będzie około dwukrotnie większy

od właściwego dla przerobu spieku cynkowo-ołowiowego i będzie się kształtował na poziomie 1.6 kg C / kg Zn w zależności od masy przerabianych EAFD w stosunku do masy spieku cynkowo - ołowiowego.

Zastosowanie modelu symulacyjnego PS_v.1 do oceny skutków zastąpienia części koksu stosowanego w piecu szybowym ISF gazem ziemnym pozwoliło na ustalenie, że wskaźnik zastąpienia koksu przez metan (który można w przybliżeniu traktować jako gaz ziemny) przy stałej zawartości tlenu w dmuchu w całym analizowanym zakresie dodatku metanu był stały i wynosił: CH4/koks = 759 Nm^3/1Mg, przy czym na skutek wprowadzenia metanu od strefy dysz zwiększa się stopień reoksydacji cynku, w wyniku czego produkcja cynku ulega zmniejszeniu. Utrzymanie produkcji cynku na tym samym poziomie wymaga odpowiedniego zwiększenia zawartości tlenu w dmuchu.

Reasumując, można stwierdzić, że przy obecnych cenach koksu zastąpienie paliwa typu węglowego metanem z ekonomicznego punktu widzenia jest prawdopodobnie nieopłacalne.

Model symulacyjny KON_v.1 wykorzystano do analizy wpływu najistotniejszych parametrów pracy kondensatora na uzysk kondensacji cynku. W wyniku tej wszechstronnej analizy stwierdzono, że charakterystyki strumienia masy cynku i uzysku kondensacji cynku mają charakter nieliniowy, przy czym w I sekcji kondensatora strumień masy cynku jest zdecydowanie wyższy niż w kolejnych sekcjach kondensatora. Z tej przyczyny uzysk kondensacji cynku w I sekcji osiąga pułap aż 80%, podczas gdy na kolejne dwie przypada około 13%.

Intensywny proces wymiany masy i ciepła w I sekcji kondensatora powoduje, że przedstawiony na rys. *41* rozkład stężenia pary cynku i temperatury gazów wzdłuż kondensatora ma również charakter nieliniowy, przy czym w analizowanym przypadku stężenie pary cynku w I sekcji kondensatora spada gwałtownie z około 7 % obj. do około 1.4% obj., natomiast temperatura gazów z 1273 K do około 850 K. W kolejnych sekcjach charakterystyki te mają charakter w przybliżeniu liniowy, przy czym temperatura gazów procesowych na wylocie z kondensatora osiąga poziom około 733 K.

Jednym z istotniejszych aspektów analizy warunków pracy kondensatora cynku pieca szybowego ISF była ocena możliwości reoksydacji par cynku postępująca równolegle do procesu kondensacji. Uzyskane wyniki wskazują na to, że w wyniku jednoczesnego procesu rozpuszczania par cynku w ołowiu oraz obniżania się temperatury fazy gazowej skład fazy gazowej szybko przesuwa się w obszar reoksydacji. W praktyce oznacza to, że procesowi rozpuszczania par cynku w ołowiu towarzyszy proces reoksydacji, który zmniejsza uzysk kondensacji cynku. Szybkość procesu reoksydacji osiąga swoje apogeum w odległości około

1/3 długości I sekcji, a więc w okolicach wlotu do kondensatora, a następnie gwałtownie maleje. W zasadzie w rozpatrywanym tutaj przypadku proces reoksydacji całkowicie zanika już w końcowej części I sekcji kondensatora i w kolejnych sekcjach nie odgrywa znaczącej roli. Gwałtowny spadek szybkości procesu reoksydacji wynika z przyjętego wykładniczego wpływu temperatury na szybkość tego procesu. Taki obraz procesu reoksydacji wskazuje na to, że mało znaczący (jakby się wydawało) efekt, wynikający z omówionego wcześniej „przegrzania" gazów wpływających do kondensatora, w świetle tych wyników może mieć znaczący wpływ na rozmiary procesu reoksydacji w rejonie wlotu gazów do kondensatora.

Stawia to również w wyraźniejszym świetle znaczącą rolę powietrza górnoszybowego jako czynnika, który w sposób bardzo istotny może determinować rozmiary procesu reoksydacji, a więc ostatecznie uzysk kondensacji cynku.

Model symulacyjny KON_v.1 wykorzystano również do analizy wpływu szeregu parametrów technicznych i technologicznych na ogólny uzysk kondensacji cynku, które doprowadziły do następujących ustaleń:

- ✓ Wzrost wydajności pomp ołowiu wpływa korzystnie na uzysk kondensacji cynku. Wzrost ten jest jednak bardzo słaby i kształtuje się średnio na poziomie 0.038 % / (100 Mg Pb/h).
- ✓ Wzrost ilości gazów procesowych wpływających do kondensatora cynku (przy pozostałych parametrach pracy kondensatora niezmienionych) wpływa niekorzystnie na uzysk kondensacji cynku. Zależność ta jest stosunkowo słaba, a jej charakter w przybliżeniu liniowy. Wykonane obliczenia prowadzą do wniosku, że spadek uzysku kondensacji cynku przy wzroście ilości gazów doprowadzanych do kondensatora jest rzędu 0.142 %/1kNm^3 gazów procesowych.
- ✓ W zakresie temperatur 1223 – 1323 K temperatura gazów procesowych na wlocie do kondensatora w zasadzie nie ma wpływu na uzysk kondensacji cynku. Podobny wynik uzyskano w przypadku analizy wpływu zawartości cynku w gazach procesowych w zakresie 5 – 7% obj. W tym przypadku jednak obserwuje się tendencję malejącą uzysku kondensacji ze wzrostem zawartości pary cynku w gazach, co może oznaczać, że np. w przypadku zwiększonej podaży złomów cynku do pieca może się obniżać uzysk cynku.
- ✓ Wydajność rozbryzgiwaczy ołowiu jest jednym z kluczowych parametrów decydujących o powierzchni wymiany masy i ciepła w kondensatorze, ponieważ wywiera silny wpływ na uzysk kondensacji cynku, przy czym w obszarze niższych wydajności jest on większy, a przy dużych nieco mniejszy. Średnio w analizowanym przedziale zmienności wzrost uzysku kondensacji cynku przypadający na wzrost

wydajności rozbryzgiwaczy o 100 kg stopu kondensatorowego (tj. około 10 dcm^3) wynosił około 1.45%.

- ✓ Testy przeprowadzone na opracowanym modelu doprowadziły również do ustalenia wpływu stopnia rozproszenia stopu kondensatorowego na uzysk kondensacji. Jako miarę tego stopnia przyjęto - jak zostało wcześniej omówione - średnią średnicę hipotetycznej kropli stopu rozproszonego w przestrzeni kondensatora. Wyniki testów wskazują na silny spadek uzysku kondensacji cynku nawet przy stosunkowo niewielkich zmianach średniej średnicy kropli rozproszonego stopu. W rozpatrywanym przedziale zmienności tego parametru uzysk kondensacji cynku zmienił się z 95% przy średniej średnicy kropli wynoszącej 4 mm do 89.5% przy średniej średnicy kropli wynoszącej 6 mm, co daje średnią wynoszącą około 2.74% na 1 mm zmiany średniej średnicy kropli. Wielkość ta wskazywałaby na celowość w przyszłości analizy tych czynników, które wpływają na stopień rozproszenia stopu kondensatorowego w przestrzeni.

X. Wnioski

1. Symulacja wpływu warunków technologicznych procesu fluidyzacyjnego prażenia surowców cynkowych prowadzi do wniosku, że proces ten można intensyfikować między innymi przez wzbogacenie dmuchu w tlen oraz wzrost udziału surowców o charakterze obojętnym w mieszance wsadowej. Te czynniki powinny wyznaczać w najbliższej przyszłości podstawowe kierunki rozwoju procesu prażenia fluidyzacyjnego surowców cynkowych. Przy wzbogaceniu dmuchu w tlen z 21% obj. do 23% obj. w przypadku selektywnego przerobu blendy cynkowej można oczekiwać zwiększenia produkcji prażonki o ok. 15%. W przypadku procesu prażenia mieszaniny blendy cynkowej i materiału obojętnego przyrost masy cynku wyprodukowanego w prażonce może być rzędu 40%, jeśli materiał obojętny pochodzi spoza obiegu materiałowego procesu prażenia. Jeśli materiałem obojętnym byłaby część wyprodukowanej prażonki, to przyrost masy cynku netto w prażonce kształtowałby się na poziomie około 15%, to jest takim jak w procesie selektywnego prażenia blendy cynkowej. Korzystnym skutkiem takiego postępowania mogłaby być, na przykład, poprawa jakości prażonki poprzez zwiększenie stopnia usunięcia siarki. Negatywnym - powiększenie strumienia masy materiału w obiegu materiałowym procesu prażenia.
2. Symulacja procesu fumingowania umożliwiła ustalenie szeregu zależności, pozwalających na ocenę procesu fumingowania żużla zawierającego w przybliżeniu 25% mas. Zn, o składzie chemicznym zbliżonym do EAFD. Charakter tych zależności wskazuje na to, że w procesie fumingowania żużli występuje pewna krytyczna zawartość cynku w żużlu wynosząca ok. 5% mas. Poniżej tego stężenia maksymalna teoretyczna szybkość procesu redukcji cynku szybko maleje, a jednostkowe zużycie węgla rośnie. W kategoriach ekonomicznych oznacza to wzrost kosztu redukcji jednostki masy cynku z żużla.

   Wpływ temperatury procesu fumingowania w analizowanym zakresie 1523 – 1623 K na maksymalną szybkość procesu redukcji cynku z żużla oraz jednostkowe zużycie węgla jest niewielki.

   W zakresie wpływu wzbogacenia dmuchu w tlen stwierdzono, że zwiększenie zawartości tlenu w dmuchu z 21% obj. do 30% obj. pozwala na około dwukrotny wzrost maksymalnej szybkości procesu fumingowania. W przypadku jednostkowego zużycia węgla szczególnie korzystny wpływ wzbogacenia dmuchu w tlen ma miejsce przy zawartości Zn w żużlu poniżej 5% mas.

   Ocena wpływu temperatury dmuchu na warunki procesu fumingowania w analizowanym zakresie pozwala na stwierdzenie, że maksymalna szybkość procesu fumingowania rośnie ze wzrostem temperatury dmuchu w przybliżeniu o 7% na każde 100 deg., natomiast jednostkowe zużycie węgla zgodnie z oczekiwaniem maleje, przy czym zależność ta ma charakter nieliniowy, degresywny.
3. Na podstawie rezultatów testowania modelu symulacyjnego strefy dysz pieca szybowego ISF ustalono szereg zależności, które mogą być przydatne (w powiązaniu z analizą ekonomiczną) do podjęcia decyzji w zakresie kierunków rozwoju technologii proceu ISP. Szczególną uwagę zwrócono na intensyfikację procesu produkcji cynku przez wzbogacenie dmuchu w tlen oraz zastosowanie tzw. iniekcji dyszowej, czyli wdmuchiwania wtórnych cynkowych surowców pylistych bezpośrednio do strefy dysz. Analiza uzyskanych rezultatów pozwala na sformułowanie w tym zakresie następujących wniosków:
   - Przyrost ilości tlenu wprowadzanego do strefy dysz w postaci dmuchu powietrznego lub postaci czystej w analizowanym zakresie 21 – 23% obj. daje porównywalny przyrost produkcji cynku wynoszący około 2.7 Mg/100 Nm^3 tlenu.
   - Bardzo silny wpływ na przyrost produkcji cynku wykazuje wzrost temperatury dmuchu, a przede wszystkim wzrost temperatury gazów opuszczających przestrzeń pieca szybowego. W tym drugim przypadku wzrost produkcji cynku związany jest z silnym zmniejszeniem stopnia reoksydacji par cynku. Zaskakująca jest słaba zależność pomiędzy wskaźnikiem węglowym C/Zn a wzbogaceniem dmuchu w tlen. Znacznie silniejsza jest zależność C/Zn od temperatury dmuchu oraz temperatury gazów opuszczających przestrzeń pieca szybowego.
   - W wyniku symulacji procesu iniekcji EAFD i pyłu węglowego do strefy dysz pieca szybowego uzyskano rezultaty wskazujące, że zużycie tlenu kształtować się będzie na poziomie około 0.4 Nm^3 tlenu /1kg EAFD, a wskaźnik węglowy C/Zn liczony dla mieszaniny EADF i pyłu węglowego będzie przypuszczalnie znacznie większy od właściwego dla przerobu spieku cynkowo-ołowiowego i będzie się kształtował na poziomie ok. 1.6 kg C/ kg Zn, niezależnie od masy EAFD poddawanego procesowi iniekcji w stosunku do masy przerabianego spieku.
   - Zastosowanie modelu symulacyjnego do oceny skutków zastąpienia części koksu stosowanego w procesie szybowym ISP gazem ziemnym pozwoliło na ustalenie, że tak zwany wskaźnik zastąpienia koksu przez metan (który można w przybliżeniu

traktować jako gaz ziemny) przy stałej zawartości tlenu w dmuchu w całym analizowanym zakresie dodatku metanu był stały i wynosił: 759Nm^3 CH_4 / 1Mg węgla, przy czym na skutek wprowadzenia metanu od strefy dysz zwiększa się stopień reoksydacji cynku, w wyniku czego produkcja cynku ulega zmniejszeniu. Utrzymanie produkcji cynku na tym samym poziomie wymaga odpowiedniego zwiększenia zawartości tlenu w dmuchu. Można więc przypuszczać, że zastąpienie koksu metanem z ekonomicznego punktu widzenia jest prawdopodobnie nieopłacalne.

4. W wyniku symulacji warunków procesu kondensacji par cynku w kondensatorze pieca szybowego ISF ustalono następujące związki, które można wykorzystać w pracach zmierzających do jego rozwoju w kierunku zwiększenia uzysku kondensacji, a mianowicie:
   - Charakterystyki przedstawiające zależność strumienia masy cynku i uzysku kondensacji cynku wzdłuż kondensatora są nieliniowe, przy czym w I sekcji kondensatora strumień masy cynku jest zdecydowanie wyższy niż w kolejnych sekcjach kondensatora. Z tej przyczyny uzysk kondensacji cynku w I sekcji osiąga pułap aż 80%, podczas gdy na kolejne dwie przypada około 13%.
   - W wyniku jednoczesnego procesu rozpuszczania par cynku w ołowiu oraz obniżania się temperatury fazy gazowej skład fazy gazowej szybko przesuwa się w obszar reoksydacji par cynku. W praktyce oznacza to, że procesowi rozpuszczania par cynku w ołowiu towarzyszy proces reoksydacji, który zmniejsza uzysk kondensacji cynku. Szybkość procesu reoksydacji osiąga prawdopodobnie swoje maksimum w odległości około 1/3 długości I sekcji, a więc w okolicach wlotu do kondensatora. Uwypukla to znaczenie tzw. powietrza górnoszybowego jako czynnika, który w sposób bardzo istotny może determinować rozmiary procesu reoksydacji, a więc ostatecznie uzysk kondensacji cynku.

Model symulacyjny KON_v.1 wykorzystano ponadto do analizy wpływu szeregu innych parametrów technicznych i technologicznych na ogólny uzysk kondensacji cynku, które doprowadziły do ustaleń omówionych szczegółowo w pkt.VII. Na ich podstawie można stwierdzić, że prace rozwojowe w zakresie kondensacji par cynku należałoby skierować przede wszystkim na optymalizację parametrów procesu dyspersji i atomizacji stopu kondensatorowego w kondensatorze. Wyniki symulacji wskazują, że te właśnie czynniki mają prawdopodobnie decydujący (największy) wpływ na uzysk kondensacji cynku. Średnio w analizowanym przedziale zmienności bezwzględny wzrost uzysku kondensacji cynku

przypadający na wzrost wydajności rozbryzgiwaczy o 100 kg stopu kondensatorowego (tj. około 10 dcm^3) wynosił około 1.45%. Jeśli idzie o stopień atomizacji stopu kondensatorowego, którego miarą w tej pracy jest średnia średnica hipotetycznej kropli stopu rozproszonego w przestrzeni kondensatora, to wyniki symulacji komputerowej wskazują na silny spadek uzysku kondensacji cynku nawet przy stosunkowo niewielkich zmianach średniej średnicy kropli rozproszonego stopu. W rozpatrywanym przedziale zmienności tego parametru uzysk kondensacji cynku zmienił się z 95% przy średniej średnicy kropli wynoszącej 4 mm do 89.5% przy średniej średnicy kropli wynoszącej 6 mm, co daje średnią wynoszącą około 2.74% na 1 mm zmiany średniej średnicy kropli.

Literatura

1. Zinc Smelters and project: Processes, Costs, and Profitability, Brook Hunt Mining and Metallurgical Consultants, Surrey, England, 1999.
2. James S.E., Watson L.J., Peter J.: Zinc Production – a Survey of Existing Smelters And Refineries. Lead – Zinc 2000. Edited by J.E. Dutrizac, TMS 2000 p. 205 - 225.
3. Nyberg J., Metsarinta M. L. Roine A.: Recent process improvements in the Kokkola Zinc Roaster. Lead – Zinc 2000. Edited by J.E. Dutrizac, TMS 2000 p. 399 – 415.
4. MacLagan C., Cloete M and Meyer E.H.: Oxygen Enrichment of Fluo-Solids Roasting at Zincor. Lead – Zinc 2000. Edited by J.E. Dutrizac, TMS 2000 p.417 – 426.
5. Kapias P. i inni: Sposób otrzymywania metali z pyłów powstających w procesie przerobu złomu stali w piecach elektrycznych. Patent RP Nr 191894.
6. Kapias P. i inni: Sposób produkcji cynku i ołowiu w piecu szybowym. Patent RP Nr 157637.
7. Kapias P.: Opracowanie modelu matematycznego obiegu materiałowego pieca szybowego ISP. Spr. IMN Nr 3292/83.
8. Kapias P. i inni: Badania nad możliwością poprawy parametrów pracy układu kondensacyjno-separacyjnego pieca szybowego IS. Spr. IMN Nr 2383/I/78.
9. Kapias P. i inni: Badania nad możliwością poprawy parametrów pracy układu kondensacyjno - separacyjnego pieca szybowego IS. Spr. Nr 2383/II/79
10. Kapias P.: Badania parametrów pracy zmodernizowanego układu kondensacyjno-separacyjnego pieca szybowego nr 1. Spr. Nr 2733/80
11. HSC CHEMISTRY Ver 4.1, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, A. Roine.
12. Barin I., Knacke O., Kubaschewski O.: Thermodynamic Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin and New York, NY, 1973, Supplement 1977.
13. Barin I.: Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, 1989.
14. Frenkel M., Kabo G. J., Marsh K. N., Roganov G. N., Wilhoit R. C.: Thermodynamics of organic compounds in the gas state, Vol. 1, 1994.
15. Knacke O., Kubaschewski O., Hesselman K.: Thermochemical properties of inorganic substances, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, pp.1-1113, 1991 (KKH 91).
16. Barin I.: Thermochemical Data of Pure Substances, Part I, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, 1993.

17. JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed., M.W. Chase, et. al.., eds., J. of Phys. and Chem. Ref. Data, Vol.14 , Suppl.1, pp. 1-1856, 1985.
18. Innovative Solutions for the Metals & Waste Treatment Industries. Ausmelt Limited - January 2000.
19. Ashman D.W., Goosen D.W., Reynolds D.G., Webb: Cominco's New Lead Smelter at Trail Operations, Lead – Zinc 2000, Pitsburgh 2000, p.177.
20. Kapias P., Botor J.: Określenie warunków przerobu pyłów stalowniczych w procesie fumingowania. IMN Gliwice, wrzesień 2001 r. Projekt celowy.
21. Petrolewicz P.: Symulacja procesu fumingowania żużla. Praca magisterska. Politechnika Śląska. Katowice 2005
22. Mounsey E.N., Piret N.L.: A Review Of Ausmelt Technology For Lead Smelting. Lead – Zinc 2000, Pitsburgh 2000, p.149 – 170.
23. Kapias P.: Opracowanie koncepcji oraz założeń do budowy linii pilotowej przeznaczonej do iniekcji materiałów pylistych do strefy dysz pieca szybowego ISF w HC Miasteczko Śl. Projekt celowy 7 T08 B 07097 C/ 3274, marzec 2004.
24. Kapias P.: Opracowanie modelu matematycznego przystosowanego do wspomagania procesu decyzyjnego w zakresie eksploatacji instalacji przeznaczonej do iniekcji materiałów pylistych do strefy dysz pieca szybowego ISF. Gliwice, Projekt celowy 7 T08 B 07097 C/ 3274, wrzesień 2004.
25. Sneider W.D., Schwab B.: Direct Zinc Recovery from Secondaries via the ISP Route, Zinc and Lead Processing, J.E. Dutrizac, J.A. Gonzalez, G.L. Bolton and P. Hancock, Eds., Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canada, 1998, 229 - 242.
26. Musson A.R., Gammon M.W., Hitchens I.M., Mathew S.P.: The Development of Tuyere Iniection Technology for the ISF at Bitannia Zinc Ltd. Zinc and Lead Processing, J.E. Dutrizac, J.A. Gonzalez, G.L. Bolton and P. Hancock, Eds., Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canada, 1998, 265 - 276.
27. Gabb P.J. Woods S.E.: Operation of Zinc Smelting Blast Furnaces", UK Patent No. GB2197342B, 10 January 1990.
28. Tomono M., Yamada K., Makino S., Utsunomiya K.: Fine Coke Injection Through Tuyeres.
29. Ryota Murai, Michitaka Sato, Taturo Ariyama, Atsushi Sakai and Sumiyuki Kishimoto: Development of the Injection Lance for High Pulverized Coal Injection Operation in a

Blast Furnace. The Howard Worner International Symposium on Injection in Pyrometallurgy Edited by Nilmani and T. Lehner. The Minerals, Metals & Materials Society, 1996.

30. Lao D. et al.: Fundamental Aspects and Industrial Practice of High Coal Injection in the Vlast Furnace within Usinor Sacilor Group. The First International Congress of Science and Technology of Ironmaking, Sendai, Japan, 14 – 17 June 1994.
31. Paramanathan B. K. et al.: High Ratek of Pulverize 4d Coal Injection At Hoogovenes Ijmuiden. Steel World, Sept.(1993).
32. Kruse R.J., Chaubal P.C., Moore J.B., Valia H. S.: Blast Furnace PCI Coal Selection At Ispat Inland ISS Tech 2003 Conference Proceedings.
33. Greenwood W.: Materiały z konferencji ISP, Bristol 1976.
34. Kapias P., Kurtys M.: Własności aglomeratu cynkowo-ołowiowego jako miernik zachowania się w procesie ISP. Pr. IMN 1972 t.1 nr 1, s. 15-24.
35. Kapias P.: Opracowanie technologii przerobu w procesie Imperial Smelting pyłów pochodzących z procesu przetopu złomów stali w piecach elektrycznych. Spr. Pol. Śląskiej Nr NB 233/RM1/99.
36. Niektóre wskaźniki pracy pieca szybowego. Dane z Huty Cynku „Miasteczko Śl." Materiały niepublikowane.
37. Kapias P.: Analiza możliwości zastosowania gazu ziemnego jako substytutu koksu w procesie ISP. Opinia dla HC Miasteczko Śląskie, 2005, Materiały niepublikowane
38. Kapias P.: Modelowanie procesu wymiany masy i ciepła w kondensatorze pieca szybowego w Hucie Cynku „Miasteczko Śl." S.A. Gliwice, kwiecień 2005. Projekt celowy.
39. Brdicka R.: Podstawy chemii fizycznej. PWN, Warszawa 1970.
40. Pohorecki R., Wroński S.: Kinetyka i termodynamika procesów inżynierii chemicznej. WNT, Warszawa 1977, s. 397,400.
41. Barret P.: Kinetyka chemiczna w układach heterogenicznych. PWN Warszawa 1979.
42. Frenkel M., Kabo G. J., Marsh, K. N., Roganov, G. N., Wilhoit, R. C.: Thermodynamics of organic compounds in the gas state, Vol. 2, 1994.
43. Chase M. W., Jr., Davies C. A., Downey J. R., Jr., Frurip D. Journal, McDonald R. A., Syverud A. N.: JANAF thermochemical tables third edition part II, Cr-Zr, J. of Phys. and Chem. Ref. Data, Vol.14, No.1, pp.927-1856, 1985.

44. Krupkowski A.: Podstawowe zagadnienia teorii procesów metalurgicznych. PWN, Warszawa – Kraków 1974, s.68.
45. Pohorecki R., Wroński S.: Kinetyka i termodynamika procesów inżynierii chemicznej. WNT, Warszawa 1977, s. 263, 262, 49, 46, 525, 527.
46. Praca zbiorowa. Poradnik fizykochemiczny, WNT, Warszawa 1974.
47. Collatz L.: Metody numeryczne rozwiązywania równań różniczkowych. PWN, Warszawa 1960, s. 72, 81. Method for Conducting Reactions in Fluidized Particle Layers. United States Patent No.: US 6 682 705 B1, Jan. 27, 2004.
48. Kapias P., Warczok J., Kramer D.: Termodynamiczna analiza procesu otrzymywania cynku i ołowiu w piecu szybowym. Pr. IMN 1976 t.5 nr 1, s. 7-12.
49. Morawski J., Płonka J., Kapias P.: Prażenie fluidyzacyjne surowego tlenku cynku. Biul. IMN 1976 t.11 nr 3, s. 101-105.
50. Warczok J., Kapias P.: Możliwość intensyfikacji produkcji cynku w piecu szybowym. Rudy Metale 1977 t.22 nr 11, s. 601-608.
51. Kapias P.: Intensyfikacja i optymalizacja produkcji cynku w piecu szybowym. Biul. IMN 1978 t.13 nr 1 Dodatek, s.16-18.
52. Kapias P., Ptak W.: Kinetyka redukcji tlenku cynku tlenkiem węgla. Materiały na IX Konf. Sprawozdawczą za rok 1978-1980 Komitetu Metalurgii PAN, Ustroń-Zawodzie 19-21.XI.1980r. s.1-15.
53. Kapias P.: Kinetyka redukcji siarczku cynku węglikiem wapnia. Pr. IMN, 1980, t.9, nr 4.
54. Botor J., Czernecki J., Kapias P., Norwisz J.: Badania wysokotemperaturowych procesów metalurgicznych. Prace IMN, 1982, t.11, nr 2-3.
55. Norwisz J., Botor J., Kapias P.: Badania własności spieków cynkowo-ołowiowych w podwyższonej temperaturze. Rudy Metale, 1982, t.27 nr 1, s.23-27.
56. Kapias P., Markiewicz A.: Redukcja spieków cynkowo-ołowiowych. Rudy Metale, 1983, t.28 nr 2.
57. Kapias P., Zawiślak St.: Modelowanie procesów wymiany masy i ciepła przebiegających w kondensatorze pieca szybowego ISF. X Zebranie sprawozdawcze 1981-1984 PAN Wydział IV, Komitet Metalurgii. Kozubnik, październik 1984.
58. Colins F.F.: Reduced Coke Consumption In the Blast Furnace trough Coal Injection. Steel Times, Dec. 1985, p. 587 – 599.

59. Jak E., Zhao B., Hades P.C., Degterov S., Pelton A.D.: Coupled Experimental and Thermodynamic Modeling Studies of the System PbO-ZnO-FeO-Fe_2O_3-CaO-SiO_2-Al_2O_3 for Lead and Zinc Smelting. Zinc and Lead Processing, J.E Dutrixac, G.L Bolton and P. Hancock, Eds., The Metallurgical Society of CIM, Montreal, Quebec, 1998, 313 – 333.

ANALIZA MOŻLIWOŚCI ROZWOJU PROCESÓW METALURGICZNYCH STOSOWANYCH W HUTNICTWIE CYNKU

Streszczenie

Przedmiotem prezentowanej pracy była analiza możliwości rozwoju wybranych procesów metalurgicznych stosowanych w hutnictwie cynku. W tym celu posłużono się opracowanymi termochemicznymi modelami symulacyjnymi analizowanych obiektów metalurgicznych.

Analizowane obiekty metalurgiczne traktowano jako tak zwane czarne skrzynki, dla których szukano związków pomiędzy parametrami określającymi stan ich wejścia i wyjścia. Związki te ustalono, wykorzystując fundamentalne prawa zachowania masy i energii oraz równania więzów wyrażające w formie matematycznej specyfikę analizowanych obiektów. Obiekty opisano równaniami matematycznymi, zakładając, że zostały spełnione warunki, aby przebiegające w nich procesy transportu masy i ciepła oraz kinetyka reakcji chemicznych były na tyle szybkie, by reakcje chemiczne przebiegały całkowicie w pożądanym kierunku lub osiągały stan równowagi termodynamicznej.

Opracowane modele pozwoliły na formułowanie, a następnie symulację różnych wariantów technologicznych prowadzących do oceny możliwości ich intensyfikacji lub optymalizacji. W szczególności przedmiotem analizy były następujące procesy:

- Proces fluidyzacyjnego prażenia materiałów cyrkonowych. W tym zakresie przedmiotem analizy była ocena możliwości intensyfikacji procesu przez wzbogacenie dmuchu w tlen oraz określenie warunków przerobu w procesie prażenia fluidyzacyjnego mieszaniny blendy cynkowej i materiału obojętnego.
- Proces fumingowania żużli cynkowych. Opracowany model symulacyjny pozwolił w tym wypadku na ocenę wpływu takich parametrów procesu, jak: temperatura, zawartość tlenu w dmuchu i inne, na maksymalną, teoretyczną szybkość procesu fumingowania oraz zużycie węgla.
- Proces szybowy ISP otrzymywania cynku. W tym przypadku model symulacyjny wykorzystano do testowania wpływu ważniejszych parametrów pracy pieca szybowego ISF na produkcję mierzoną ilością cynku zawartego w postaci pary w gazach opuszczających przestrzeń pieca szybowego wypełnioną wsadem oraz innych wskaźników technologicznych mających wpływ na ekonomikę procesu. Na podstawie

uzyskanych rezultatów testowania modelu symulacyjnego oszacowano wpływ zawartości tlenu w dmuchu, temperatury dmuchu oraz temperatury gazów opuszczających przestrzeń pieca szybowego, produkcję cynku oraz zużycie węgla.

Innym zagadnieniem analizowanym w przypadku procesu szybowego ISP była tak zwana iniekcja dyszowa, czyli wdmuchiwanie pyłów cynkowych i pyłu węglowego bezpośrednio do strefy dysz pieca szybowego W tym zakresie uzyskano rezultaty wskazujące, że w przypadku iniekcji mieszaniny EAFD i pyłu węglowego do strefy dysz pieca szybowego zużycie tlenu będzie się kształtować na poziomie około 0.4 Nm^3 tlenu /1kg EAFD, a wskaźnik węglowy C/Zn liczony dla mieszaniny EAFD i pyłu węglowego w procesie iniekcji materiałów pylistych poprzez strefę dysz będzie około dwukrotnie większy od właściwego dla przerobu spieku cynkowo-ołowiowego i będzie na poziomie 1.6 kg C / kg Zn w zależności od masy przerabianych EAFD w stosunku do masy spieku cynkowo - ołowiowego.

- Proces kondensacji par cynku w kondensatorze pieca szybowego ISP. Opracowany model symulacyjny wykorzystano w tym wypadku do analizy wpływu najistotniejszych parametrów pracy kondensatora na uzysk kondensacji cynku. W wyniku analizy stwierdzono, że charakterystyki strumienia masy cynku i uzysku kondensacji cynku mają charakter nieliniowy, przy czym w I sekcji kondensatora strumień masy cynku jest zdecydowanie wyższy niż w kolejnych sekcjach kondensatora. W związku z tym uzysk kondensacji cynku w I sekcji osiąga pułap 80%, podczas gdy na kolejne dwie sekcje przypada około 13%.

  Jednym z ciekawszych aspektów analizy warunków pracy kondensatora cynku pieca szybowego ISF była ocena możliwości reoksydacji par cynku postępująca równolegle do procesu kondensacji. Uzyskane wyniki wskazały na to, że w wyniku jednoczesnego procesu rozpuszczania par cynku w ołowiu oraz obniżania się temperatury fazy gazowej skład fazy gazowej szybko przesuwa się w obszar reoksydacji. W praktyce oznacza to, że procesowi rozpuszczania par cynku w ołowiu towarzyszy proces reoksydacji, który zmniejsza uzysk kondensacji cynku. Szybkość procesu reoksydacji osiąga swoje apogeum prawdopodobnie w odległości około 1/3 długości I sekcji, a więc w okolicach wlotu do kondensatora, a następnie gwałtownie maleje.

  Model symulacyjny procesu kondensacji par cynku wykorzystano również do analizy wpływu szeregu parametrów technicznych technologicznych, takich jak: wydajność pomp stopu kondensatorowego, ilość gazów procesowych wpływających do

kondensatora cynku, temperatura gazów procesowych na wlocie do kondensatora, zawartość cynku w gazach procesowych, wydajność rozbryzgiwaczy stopu kondensatorowego na ogólny uzysk kondensacji cynku oraz stopień atomizacji stopu. Testy te uwypukliły kluczową rolę stopnia atomizacji stopu kondensatorowego, którego miarą była średnia średnica kropli stopu w przestrzeni kondensatora na uzysk kondensacji cynku. Wyniki obliczeń wykazały, że uzysk kondensacji cynku obniża się z 95% przy średniej średnicy kropli wynoszącej 4 mm do 89.5% przy średniej średnicy kropli wynoszącej 6 mm, co daje średnią wynoszącą około 2.74% na 1 mm zmiany średniej średnicy kropli.

THE ANALYSIS OF DEVELOPMENTAL POSSIBILITIES FOR METALLURGICAL PROCESSES USED IN ZINC METALLURGY

Abstract

The subject of this work was the analysis of developmental possibilities for chosen metallurgical processes used in zinc metallurgy. To this end, the thermochemical simulation models designed for the analyzed metallurgical objects were used.

The analyzed metallurgical objects were treated as the so-called black boxes, for which the connections between the parameters specifying their input and output states were searched. These connections were established using the fundamental laws of mass and energy conservation and the constraint equations representing the specificity of analyzed objects in a mathematical form. The objects were described using mathematical equations, assuming that conditions were met for the mass and heat transport processes taking place in them and for the kinetics of chemical reaction to be fast enough to allow the chemical reactions to be carried out in a fully desired direction or to achieve the state of thermodynamic equilibrium.

The designed models allowed the formulation, and then the simulation, of different technological variants leading to the evaluation of the possibilities of their intensification or optimization. In particular, the subject of analysis was as follows:

- The process of fluidization roasting of zinc materials. The area of interest within this scope was the evaluation of the possibility of process intensification through the enrichment of blast with oxygen and the specification of processing conditions in the process of fluidization roasting of zinc blende and neutral material mix.
- The process of zinc slag fuming. In this case, the designed simulation model allowed the evaluation of the influence of such process parameters as temperature, oxygen content in the blast etc. on the maximum theoretical speed of the fuming process and the carbon consumption.
- The ISP shaft process of zinc production. The simulation model was used for testing the influence of the key parameters of the ISF shaft furnace operation on the production, measured by the amount of zinc vapor in gases leaving the shaft furnace area filled with the charge and other technological indicators influencing the process economics. Based on the obtained results of simulation model tests, the influence of the amount of oxygen in the blast, the blast temperature and the temperature of gases

leaving the shaft furnace area, the zinc production and the carbon consumption were estimated.

Another issue analyzed in the case of the ISP shaft furnace was the so-called tuyere injection, or the blasting of zinc dust and carbon dust directly to the shaft furnace tuyère zone. The results obtained within this scope showed that in the case of injecting the EAFD and carbon mix to the shaft furnace tuyere zone, the oxygen consumption reaches ca. 0.4 Nm^3 of oxygen / 1 kg of EAFD, while the C/Zn carbon indicator measured for the EAFD and carbon dust mix in the process of injecting dust materials through the tuyere zone would be ca. twice higher than the indicator typical for the processing of zinc-lead sinter and reaches ca. 1.6 kg of C / kg of Zn, depending on the mass of processed EAFD in relation to the mass of the zinc-lead sinter.

- The process of zinc vapor condensation in the ISP shaft furnace condenser. In this case, the designed simulation model was used for the analysis of the influence of the key parameters of condenser operation on the zinc condensation output. As a result of the analysis, it was determined that the characteristics of the zinc mass stream and the zinc condensation output are not linear and the zinc mass stream in the condenser section I is distinctly higher than in the succeeding condenser sections. As a result, the zinc condensation output in section I reaches 80%, while in the succeeding two sections – ca. 13%.

One of the most interesting aspects of the analysis of the operation conditions of the ISF shaft furnace zinc condenser was the evaluation of possibilities for the zinc vapor reoxidation taking place parallel to the condensation process. The obtained results showed that due to the simultaneous process of zinc vapor dissolution in lead and the lowering of gas phase temperature, the gas phase composition moves quickly to the reoxidation area. In practice, this means that the process of zinc vapor dissolution in plumbum is accompanied by the reoxidation process, which decreases the zinc condensation output. The speed of the reoxidation process probably reaches its apogee at a distance of ca. 1/3 of the section I length – that is, near the condenser inlet, and then drops rapidly.

The simulation model of the zinc vapor condensation process was also used for the analysis of the influence of a number of technical technological parameters including: the efficiency of condenser alloy pumps, the amount of process gases entering the zinc

condenser, the process gas temperature at the condenser inlet, the zinc content in process gases, the influence of the efficiency of condenser alloy splashers on the general zinc condensation output and the level of alloy atomization.

These tests highlighted the key role of the level of condenser alloy atomization, measured by the average diameter of the alloy drop in the condenser area, in influencing the zinc condensation output. The results of the calculations showed that the zinc condensation output decreases from 95% with the average drop diameter of 4 mm to 89.5% with the average drop diameter of 6 mm. The average is ca. 2.74% per 1 mm of change in the average drop diameter.

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice; tel./faks (0-32) 237-13-81
www.wydawnictwopolitechniki.pl

Sprzedaż i Marketing
tel. (0-32) 237-18-48
wydawnictwo_mark@polsl.pl

Nakł. 100 + 50	Ark. wyd. 9	Ark. druk. 8,25	Papier offset. 70x100, 80g
Oddano do druku 04.06.2007 r.	Podpisano do druku 04.06.2007 r.		Druk ukończ. w czerwcu 2007 r.

Wydrukowano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Kujawska 1
zam. 226/07

Książki Wydawnictwa można nabyć w księgarniach

GLIWICE

- Punkt Sprzedaży Wydawnictwa na Wydziale Górnictwa i Geologii – ul. Akademicka 2 (237-17-87)
- „FORMAT" – Akademicka 5 na Wydziale Budownictwa
- „LAMBDA" – ul. Akademicka 2 (237-21-40)
- „MERCURIUS" – ul. Prymasa S.Wyszyńskiego 14 b (032) 230-47-22
- „ŻAK" – ul. Kaszubska (budynek Biblioteki)

BIAŁYSTOK

- Dom Książki (Księgarnia 84) – ul. Wiejska 45 c
- EKOPRESS Księgarnia Wysyłkowa - ul. Brukowa 28 (085) 746-04-95

GDAŃSK

- EKO-BIS – ul. Dyrekcyjna 6 (058) 305-28-53

KATOWICE

- Punkt Sprzedaży na Wydziale Transportu – ul. Krasińskiego 8
- Hurtownia „DIK" – ul. Dulęby 7 (032) 204-82-30
- Hurtownia „JERZY" – ul. Słoneczna 24 (032) 258-99-58

KRAKÓW

- Techniczna – ul. Podwale 4 (012) 422-48-09
- Punkt Sprzedaży WND – AGH, Al. Mickiewicza 30 (012) 634-46-40

ŁÓDŹ

- „POLITECHNIKA 100" – ul. Żeromskiego 116 PŁ.
- Hurtownia „BIBLIOFIL" – ul. Jędrowizna 9a (042) 679-26-77

OPOLE

- BK - „POLITECHNIKA" – Wydz. Budownictwa, ul. Katowicka 48 (077) 456-50-58 wew.333

POZNAŃ

- Księgarnia „POLITECHNIK" – ul. Piotrowo 3 (061) 665-23-24
- Księgarnia Techniczna – ul. Półwiejska 28 (061) 659-00-38

RYBNIK

- „ORBITA" – ul. Rynek 12
- „NEMEZIS" – ul. Hallera 26

TYCHY

- „I JA TOURS" - ul. Piłsudskiego 10 (217-00-91 w.130)

WARSZAWA

- Studencka – Pl. Politechniki 1 (022) 628-77-58
- Techniczna - ul. Kaliskiego 15 (022) 666-98-02
- Techniczna – ul. Świętokrzyska 14
- MDM – ul. Piękna 31

WROCŁAW

- „TECH" – ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27

ZABRZE

- Punkt Sprzedaży na Wydziale Organizacji i Zarządzania– ul. Roosevelta 26

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P. 3353/07/77

Druk: Drukarnia Gliwice, ul. Zwycięstwa 27, tel. 230 49 50