

基夫赛特式炉闪速炉功能区冶炼过程的同时平衡

万 紫¹, 刘常青¹, 谭 军¹, 李 洁¹, 陈启元¹, 王 辉², 廖 舟², 张平民¹

(1. 中南大学 化学化工学院 有色金属资源化学教育部重点实验室, 长沙 410083;
2. 株洲冶炼集团股份有限公司, 株洲 412000)

摘要: 基于硫化铅矿在闪速炉功能区冶炼过程的多相同时平衡原理, 利用平衡摩尔量法分析和讨论熔炼温度、初始氧量和初始硫化铅量对平衡后各凝聚态产出量的影响。结果表明: 在较高温度下, 初始氧量的增加会使硫酸铅的产量增加, 而硫化铅的产量降低; 低氧量条件下不生成硫酸铅而生成硫化铅。考虑产物的后续碳还原处理, 在冶炼过程中应选择高氧气输入量以生成容易处理的硫酸铅, 而不是较难处理的硫化铅。

关键词: 基夫赛特炉; 同时平衡; 铅闪速熔炼; 硫化铅

中图分类号: TF812 文献标志码: A

Simultaneous equilibrium about smelting process in functional area of Kivcet flash furnace

WAN Zi¹, LIU Chang-qing¹, TAN Jun¹, LI Jie¹, CHEN Qi-yuan¹, WANG Hui²,
LIAO Zhou², ZHANG Ping-min¹

(1. Key Laboratory of Resources Chemistry of Nonferrous Metals, Ministry of Education,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Zhuzhou Smelter Group Co., Ltd., Zhuzhou 412000, China)

Abstract: Based on the multiphase simultaneous equilibrium principle of lead sulfide minerals smelting process in the functional area of flash furnace, Moore balance method was used to investigate the effect of smelting temperature, initial oxygen content and initial lead sulfide content on the output of each condensed matter after reaching equilibrium. The results show that, under high temperature condition, the output of lead sulfate increases, while with the increase of initial of oxygen content, the output of lead sulfide decreases. In addition, lower oxygen input cann't result in the generation of lead sulfate, but lead sulfide will emerge. Considering the subsequent treatment of the products, it is suggested that higher oxygen input should be chosen during the smelting process, in order to generate the tractable lead sulfate rather than unmanageable lead sulfide.

Key words: Kivcet furnace; simultaneous equilibrium; lead flash smelting; galena

目前, 国内的铅冶炼工艺包括传统炼铅工艺和熔池熔炼新工艺。传统铅冶炼工艺使用烧结机, 因其工艺及设备的限制, 易产生低浓度的 SO₂, 回收难度大, 对环境的污染较大^[1-2]。熔池熔炼新工艺是近几年我国逐步推广起来的新炼铅方法, 它包括基夫赛特直接炼

铅法、QSL 炼铅法、富氧顶吹浸没熔炼法、卡尔多炼铅法、富氧底吹-鼓风炉还原炼铅法等^[3-5]。其中, 基夫赛特直接炼铅法的反应过程(氧化过程和还原过程)主要是在基夫赛特炉的反应塔闪速炉功能区进行, 具有有害物质排放量低、过程连续稳定、设备寿命长、

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2011AA061003)

收稿日期: 2012-06-20; 修订日期: 2012-10-08

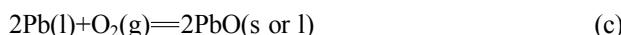
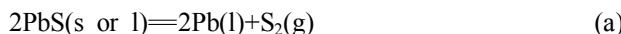
通信作者: 刘常青, 教授, 博士; 电话: 0731-88877365; E-mail: greenlcq@163.com

烟气量小、 SO_2 浓度高、金属回收率高、余热利用率高、能耗低、且低铅高锌物料易处理等优势^[6]。

而关于基夫赛特炉直接炼铅法的热力学多相平衡研究论文较少,为此,本文作者基于同时平衡原理,建立硫化铅矿在基夫赛特式炉内闪速熔炼的多相平衡数学模型,利用平衡摩尔量法研究熔炼温度、初始氧量及初始硫化铅量对平衡组成的影响,为该技术的发展和应用提供理论依据。

1 闪速炉功能区冶炼过程的基本反应

CHANDHURI 等^[7]研究了硫化铅精矿在反应塔内的反应情况。结果表明:在高温、高氧强化熔炼条件下的闪速炉功能区内,硫化铅精矿颗粒发生氧化反应的速度非常快,几乎不受动力学控制。SANNIKOV 等^[8]分析 Kivcet 反应塔内反应时间、温度及精矿成分的变化,也得到了相似的结论,由此,铅闪速熔炼过程可认为达到或基本达到平衡状态,从而可以对基夫赛特式炉内闪速炉功能区的冶炼过程进行同时平衡研究。闪速炉功能区内的化学反应较多,根据相律可知,对于由 Pb-O-S 3 种元素所构成的反应体系中只有 5 个反应为独立的,表达铅冶炼过程的基本独立反应可选^[9]:



2 闪速炉功能区的相律分析

对于闪速炉功能区的铅-硫-氧体系,根据相律公式($f=C-\Phi+2$)可知,该体系最多可以有五相共存,则铅-硫-氧体系处于四凝聚相共存的无变量状态^[10]。当铅-硫-氧体系为四相共存时,该体系为单变量状态。在基夫赛特式炉内的闪速炉功能区进行熔炼过程中,除燃料固体碳外,较理想的是只有两个相共存,即一个熔体相和一个气相;若不能达到,也不会超过有 4 个凝聚(液或固)相共存^[11]。从相律分析可知,当铅-硫-氧体系的温度高于五相共存的平衡温度时,闪速炉功能区内可能出现的物种组合是多样的。有的相应

于直接炼铅过程;有的相当于造铅氧化物熔体过程;有的相当于造铅熔锍过程。

无论铅-硫-氧体系为五相、四相或三相共存,若温度确定,5 个独立反应的标准平衡常数都可确定;而且铅-硫-氧体系达到多元多相反应平衡时,各气态物质的平衡分压也都可确定。因此,当初始 PbS 供给量为确定值时,在不同初始 O_2 供给量情况的各种凝聚态产物的产出量可通过同时平衡研究的计算求得。

3 同时平衡的热力学计算原理

同时平衡的研究方法主要有反应进度法^[12]和平衡摩尔量法,下面简述两种方法的基本原理。

3.1 独立反应的标准吉布斯自由能变化和标准平衡常数

根据现有热力学数据可以求得各个反应的标准吉布斯自由能变化^[13]

$$\Delta_r G_m^\Theta = \Delta_r H_{298}^\Theta + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T(\Delta_r S_{298}^\Theta + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT) \quad (1)$$

式中: $\Delta_r G_m^\Theta$ 为标准摩尔反应吉布斯自由能; $\Delta_r H_{298}^\Theta$ 为 298.15 K、标准压力下的焓变; $\Delta_r S_{298}^\Theta$ 为 298.15 K、标准压力下的熵变; c_p 为反应气体的定压比热容。

若将反应体系中的固态物质视为纯物质,液态物质所形成的熔体为理想溶液,即液态和固态物质的活度均为 1,则反应的标准平衡常数就只与平衡体系中的相关气体分压有关。反应(a)、(b)、(c)、(d)和(e)的标准平衡常数表达式分别为

$$K_a^\Theta = \frac{a_{\text{Pb}}^2(p_{\text{S}_2}/p^\Theta)}{a_{\text{PbS}}^2} = \frac{1 \times (p_{\text{S}_2}/p^\Theta)}{1} = \frac{p_{\text{S}_2}}{p^\Theta} \quad (2)$$

$$K_b^\Theta = \frac{(p_{\text{SO}_2}/p^\Theta)^2}{(p_{\text{O}_2}/p^\Theta)^2(p_{\text{S}_2}/p^\Theta)} = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p^\Theta}{p_{\text{O}_2}^2 p_{\text{S}_2}} \quad (3)$$

$$K_c^\Theta = \frac{a_{\text{PbO}}^2}{a_{\text{Pb}}^2(p_{\text{O}_2}/p^\Theta)} = \frac{p^\Theta}{p_{\text{O}_2}} \quad (4)$$

$$K_d^\Theta = \frac{(p_{\text{SO}_3}/p^\Theta)^2}{(p_{\text{SO}_2}/p^\Theta)^2(p_{\text{O}_2}/p^\Theta)} = \frac{p_{\text{SO}_3}^2 p^\Theta}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} \quad (5)$$

$$K_e^\Theta = \frac{a_{\text{PbSO}_4}}{a_{\text{PbO}}(p_{\text{SO}_3}/p^\Theta)} = \frac{p^\Theta}{p_{\text{SO}_3}} \quad (6)$$

式(2)~(6)中: K_i^Θ 为平衡时反应 i 的标准平衡常数; p^Θ 为标准大气压; a_i 代表物质 i 的活度; p_t 代表平衡时气体 i 的分压; p_t 为系统平衡时的总压。

平衡时气体物质的平衡组成还可以用其物质的量分数 y_i 表示, 对应的平衡常数为 K_y , K_y 与以平衡分压表示的标准平衡常数的关系为

$$K_y = K_p^\Theta \left(\frac{p^\Theta}{p_t} \right)^{\sum \nu_i}$$

当温度一定时, 各个反应的标准平衡常数 K_p^Θ 确定, 经验平衡常数 K_p (用压力表示的平衡常数)、 K_y 和 K_e (用物质的量浓度表示的平衡常数)也可确定。

3.2 同时平衡研究的反应进度法

若设反应(a)、(b)、(c)、(d)和(e)的平衡反应进度分别为 ξ_1 、 ξ_2 、 ξ_3 、 ξ_4 和 ξ_5 , $n_{i,\text{eq}}$ 为平衡时气体 i 的摩尔量, $k_{y,i}$ 为反应 i 的摩尔分数平衡常数, 初始供氧气量为 $n_{O_2,0}$, 则平衡时各气体的摩尔量和总气体物质的量分别为

$$n_{O_2,\text{eq}} = n_{O_2,0} - 2\xi_2 - \xi_3 - \xi_4 \quad (7)$$

$$n_{S_2,\text{eq}} = \xi_1 - \xi_2 \quad (8)$$

$$n_{SO_2,\text{eq}} = 2\xi_2 - 2\xi_4 \quad (9)$$

$$n_{SO_3,\text{eq}} = 2\xi_4 - \xi_5 \quad (10)$$

$$\sum n_i = n_{O_2,0} + \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4 - \xi_5 \quad (11)$$

平衡时各凝聚态摩尔量为

$$n_{PbO,\text{eq}} = 2\xi_3 - \xi_5 \quad (12)$$

$$n_{PbSO_4,\text{eq}} = \xi_5 \quad (13)$$

$$n_{PbS,\text{eq}} = n_{PbS,0} - 2\xi_1 \quad (14)$$

$$n_{Pb,\text{eq}} = 2\xi_1 - 2\xi_3 \quad (15)$$

则反应(a)、(b)、(c)、(d)和(e)的摩尔量分数平衡常数分别为

$$K_{y,a} = K_a^\Theta \cdot \frac{p^\Theta}{p_t} = \frac{\xi_1 - \xi_2}{n_{O_2,0} + \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4 - \xi_5} = A \quad (16)$$

$$K_{y,b} = K_b^\Theta \cdot \frac{p_t}{p^\Theta} = \frac{(2\xi_2 - 2\xi_4)^2 (n_{O_2,0} + \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4 - \xi_5)}{(n_{O_2,0} - 2\xi_2 - \xi_3 - \xi_4)^2 (\xi_1 - \xi_2)} = B \quad (17)$$

$$K_{y,c} = K_c^\Theta \cdot \frac{p_t}{p^\Theta} = \frac{(n_{O_2,0} + \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4 - \xi_5)}{n_{O_2,0} - 2\xi_2 - \xi_3 - \xi_4} = C \quad (18)$$

$$K_{y,d} = K_d^\Theta \cdot \frac{p_t}{p^\Theta} = \frac{(2\xi_4 - \xi_5)^2 (n_{O_2,0} + \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4 - \xi_5)}{(2\xi_2 - 2\xi_4)^2 (n_{O_2,0} - 2\xi_2 - \xi_3 - \xi_4)} = D \quad (19)$$

$$K_{y,e} = K_e^\Theta \cdot \frac{p_t}{p^\Theta} = \frac{n_{O_2,0} + \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4 - \xi_5}{2\xi_4 - \xi_5} = E \quad (20)$$

在以上 5 个方程的基础上, 加入 $\sum n_{i(g),\text{eq}}$ 的限制条件再建立一个方程, 即

$$\sum n_{i(g),\text{eq}} = n_{S_2,\text{eq}} + n_{O_2,\text{eq}} + n_{SO_2,\text{eq}} + n_{SO_3,\text{eq}} = n_{O_2,0} + \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4 - \xi_5 = \Sigma \quad (21)$$

则可以联立 6 个方程可构成如下线性方程组:

$$(A - 1)\xi_1 - (A - 1)\xi_2 - A\xi_3 - A\xi_4 - A\xi_5 = -An_{O_2,0} \quad (22)$$

$$\xi_1 + (2C - 1)\xi_2 + (C - 1)\xi_3 + (C - 1)\xi_4 - \xi_5 = (C - 1)n_{O_2,0} \quad (23)$$

$$\xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - (2E + 1)\xi_4 + (E - 1)\xi_5 = -n_{O_2,0} \quad (24)$$

$$0 + [2 + (AB)^{1/2}] \xi_2 + (AB)^{1/2} \xi_3 + [(AB)^{1/2} - 2] \xi_4 + 0 = (AB)^{1/2} n_{O_2,0} \quad (25)$$

$$0 + 2(D/C)^{1/2} \xi_2 + 0 - [2(D/C)^{1/2} + 2] \xi_4 + \xi_5 = 0 \quad (26)$$

$$\xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4 - \xi_5 = \Sigma - n_{O_2,0} \quad (27)$$

对以上含 5 个未知数, 6 个方程的线性方程组联立求解, 可以得到确定的解, 获得 5 个未知的反应进度 ξ_j 的数值, 再由反应进度 ξ_j 即可以求出各凝聚态物质的平衡摩尔量数。

3.3 同时平衡研究的平衡摩尔量法

由于平衡摩尔量法只遵守原子数量守恒的原则, 所以不管体系的反应是恒温恒容条件或恒温恒压条件下进行, 或者体系的独立反应如何组合, 平衡摩尔量法均可应用。若初始供硫化铅量 $n_{PbS,0}$ 和初始供氧量 $n_{O_2,0}$ 都为一定时, 按氧原子数计量平衡有

$$2n_{O_2,0} = 2n_{O_2,\text{eq}} + 2n_{SO_2,\text{eq}} + 3n_{SO_3,\text{eq}} + n_{PbO,\text{eq}} + 4n_{PbSO_4,\text{eq}} \quad (28)$$

按铅原子数计量平衡有

$$n_{PbS,0} = n_{PbS,\text{eq}} + n_{Pb,\text{eq}} + n_{PbO,\text{eq}} + n_{PbSO_4,\text{eq}} \quad (29)$$

按硫原子数计量平衡有

$$n_{\text{PbS},0} = 2n_{\text{S}_2,\text{eq}} + n_{\text{SO}_2,\text{eq}} + n_{\text{SO}_3,\text{eq}} + n_{\text{PbS},\text{eq}} + n_{\text{PbSO}_4,\text{eq}} \quad (30)$$

基于方程(20)和(21)可以构成铅和硫的原子矩阵, 按原子矩阵可得

$$n_{\text{Pb},\text{eq}} \times (n_{\text{SO}_2,\text{eq}} + n_{\text{SO}_3,\text{eq}}) = 2n_{\text{S}_2,\text{eq}} \times n_{\text{PbO},\text{eq}} \quad (31)$$

在 Pb-O-S 体系多元多相反应达平衡时, 式(28)~(31)中的各气态物质平衡摩尔量可根据前述同时平衡的特性进行求算。针对该体系的独立反应, 可通过联解独立反应的标准平衡常数与气态物质的平衡分压关系方程, 先求出体系的气态物质的平衡分压和总压, 然后设定气态物质的总摩尔量或气态物质的总体积, 则可进一步通过摩尔分数的计算而得到。

求算出各气态物质平衡摩尔量后, 再联立求解式(28)~(31), 可以推算出各凝聚态摩尔量用气态摩尔量来表达的数学式如下:

$$n_{\text{PbS},\text{eq}} = 2n_{\text{S}_2,\text{eq}} \quad (32)$$

$$n_{\text{PbO},\text{eq}} = n_{\text{SO}_2,\text{eq}} + n_{\text{SO}_3,\text{eq}} \quad (33)$$

$$n_{\text{PbSO}_4,\text{eq}} = 1/2n_{\text{O}_2,0} - 1/2n_{\text{O}_2,\text{eq}} - 3/4n_{\text{SO}_2,\text{eq}} - n_{\text{SO}_3,\text{eq}} \quad (34)$$

$$n_{\text{PbS},\text{eq}} = n_{\text{PbS},0} - 2n_{\text{S}_2,\text{eq}} - 1/4n_{\text{SO}_2,\text{eq}} - 1/2n_{\text{O}_2,0} + 1/2n_{\text{O}_2,\text{eq}} \quad (35)$$

4 闪速炉功能区冶炼过程数据的同时平衡计算

4.1 5个相共存时的平衡计算

在 5 个相平衡共存时, 联立式(2)~(6)可得

$$\ln K_a^\Theta + \ln K_b^\Theta + \ln K_d^\Theta + 2\ln K_e^\Theta - 3\ln K_c^\Theta = 0 \quad (36)$$

又因为有

表 1 五相平衡共存时各反应的标准平衡常数

Table 1 Standard equilibrium constant of reaction at state of five phase equilibrium

T/K	K_a^Θ	K_b^Θ	K_c^Θ	K_d^Θ	K_e^Θ
959.4	2.999×10^{-9}	5.714×10^{31}	1.624×10^{13}	9.489	5.131×10^7

表 2 五相平衡共存时气体物质的平衡分压

Table 2 Equilibrium partial pressure of gases at state of five phase equilibrium

T/K	$p(\text{S}_2)/\text{Pa}$	$p(\text{O}_2)/\text{Pa}$	$p(\text{SO}_2)/\text{Pa}$	$p(\text{SO}_3)/\text{Pa}$
959.4	3.039×10^{-4}	6.239×10^{-9}	2.583×10^3	1.975×10^{-3}

$$\frac{\Delta_f G_m^\Theta}{RT} = -\ln K^\Theta \quad (37)$$

所以可得

$$\frac{\Delta_{r_a} G_m^\Theta}{RT} + \frac{\Delta_{r_b} G_m^\Theta}{RT} + \frac{\Delta_{r_d} G_m^\Theta}{RT} + 2\frac{\Delta_{r_e} G_m^\Theta}{RT} - 3\frac{\Delta_{r_c} G_m^\Theta}{RT} = 0 \quad (38)$$

根据各反应物、产物的标准摩尔熵, 标准摩尔生成焓, 摩尔定压热容, 可得到上述(a)~(e)各个反应式的吉布斯自由能与温度 T 的关系式, 代入式(38)中, 则计算出五相平衡共存的温度为 $T=959.4$ K, 此时, 五相平衡共存的平衡常数及平衡分压计算结果如表 1 和 2 所列。

由表 2 可知, 平衡气体中主要含二氧化硫, 其次为三氧化硫, 硫分压高于氧分压。

4.2 五相共存时各凝聚态摩尔量与初始供氧气量

$n_{\text{O}_2,0}$ 关系的计算

在五相平衡共存时, 若铅精矿 PbS 的供给量充足, 各种凝聚态产出物质的摩尔量将随初始氧气供给量 $n_{\text{O}_2,0}$ 的数值改变而变化, 但在五相平衡共存的温度下各气态物质的分压 $p_{\text{S}_2,\text{eq}}$ 、 $p_{\text{SO}_2,\text{eq}}$ 、 $p_{\text{SO}_3,\text{eq}}$ 及 $p_{\text{O}_2,\text{eq}}$ 都不会改变。

根据前述的同时平衡研究的摩尔量法, 5 相共存的温度 $T=959.4$ K, 若设定单位时间内的气态物质总摩尔量为一定值, 如 $n_t=0.5$ mol, 当各气态物质的平衡分压 $p_{\text{S}_2,\text{eq}}$ 、 $p_{\text{SO}_2,\text{eq}}$ 、 $p_{\text{SO}_3,\text{eq}}$ 及 $p_{\text{O}_2,\text{eq}}$ 为前表 2 所给定数值时, 则气态摩尔量可以求算出, 即:

$$n_{\text{O}_2,\text{eq}} = 1.208 \times 10^{-12} \text{ mol}, \quad n_{\text{S}_2,\text{eq}} = 5.883 \times 10^{-8} \text{ mol}, \\ n_{\text{SO}_2,\text{eq}} = 0.500 \text{ mol}, \quad n_{\text{SO}_3,\text{eq}} = 3.823 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

利用此平衡时各气态摩尔量, 联立求解式(32)~(35), 若氧初始供给量分别为 1、3、5、7 和 9 mol,

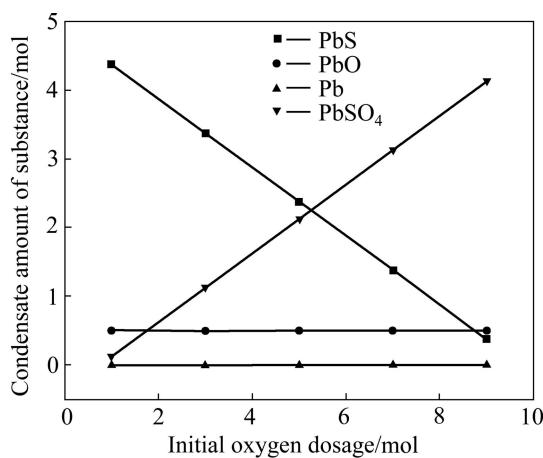


图1 初始 PbS 量为 5 mol 时各凝聚态摩尔量与初始氧量的关系

Fig. 1 Relationship between condensate amount of substance and initial oxygen at initial PbS dosage of 5 mol

PbS 初始供给量分别为 5、6 和 7 mol, 计算出各凝聚态的摩尔量, 则可绘出各凝聚态摩尔量与初始氧量的变化关系图 1 及各凝聚态摩尔量与初始 PbS 量的变化关系如图 2 所示。

从图 1 可以看出, 铅的量与氧化铅的量不随初始氧量的变化而变化, 硫化铅的量随着氧量的增加而减少, 硫酸铅的量随着氧量的增加而增加, 硫酸铅成为闪速炉功能区的主要产物。当通入的氧气量达到 9.750 mol 时, 硫化铅的量接近于 0, 则此时, 不再是五相共存, 已变成四相共存。由此可知, 初始 PbS 量与初始氧量的最佳配比值为 5:9.750。

由图 2 可以看出, 在初始氧量不改变的条件下, 凝聚态中只有 PbS 的量随着初始 PbS 量的增加而增

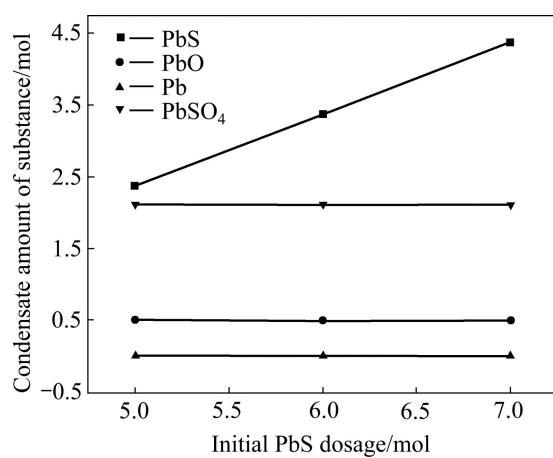


图2 初始氧量为 5 mol 时各凝聚态摩尔量与初始 PbS 量的关系

Fig. 2 Relationship between condensate amount of substance and initial PbS at initial oxygen dosage of 5 mol

加, 其它凝聚态摩尔量不变。

4.3 高于五相平衡共存温度下的各种产出物质量与给定初始氧气量 $n_{O_2,0}$ 的关系的计算

根据前述, 若选定温度为 1 100 K 和 1 273.5 K, 同理则可求得反应(a)~(e)的标准平衡常数 K^\ominus , 计算结果如表 3 所列。

将温度为 1 100 和 1 273.5 K 的标准平衡常数代入式(2)~(6)可得出各种气体在达到平衡时的分压, 如表 4 所列。

若设定单位时间产出的气态物质总摩尔量为一定值, $n_t = 0.5 \text{ mol}$, 不同温度下, 平衡共存时各气体的摩尔量如表 5 所列。

表3 不同温度下的反应标准平衡常数

Table 3 Standard reaction equilibrium constant at different temperatures

T/K	K_a^\ominus	K_b^\ominus	K_c^\ominus	K_d^\ominus	K_e^\ominus
1 100	5.606×10^{-7}	5.189×10^{26}	1.566×10^{10}	4.241×10^{-1}	4.601×10^5
1 273.5	6.941×10^{-5}	1.076×10^{22}	4.466×10^7	2.414×10^{-2}	5.977×10^3

表4 不同温度下平衡共存时气体物质的平衡分压

Table 4 Equilibrium partial pressure of gases at different temperatures

T/K	$p(S_2)/\text{Pa}$	$p(O_2)/\text{Pa}$	$p(SO_2)/\text{Pa}$	$p(SO_3)/\text{Pa}$
1 100	5.680×10^{-2}	6.470×10^{-6}	1.103×10^5	5.743×10^{-1}
1 273.5	7.033	2.172×10^{-3}	1.875×10^6	4.265×10^1

表5 不同温度下平衡共存时各气体的摩尔量

Table 5 Molar amount of gases in equilibrium coexistence at different temperatures

T/K	n_v/mol	$n_{S_2,eq}/mol$	$n_{O_2,eq}/mol$	$n_{SO_2,eq}/mol$	$n_{SO_3,eq}/mol$
1 100	0.5	2.575×10^{-7}	2.933×10^{-11}	0.500	2.603×10^{-6}
1 273.5	0.5	1.875×10^{-6}	5.792×10^{-10}	0.500	1.137×10^{-5}

联立式(32)~(35), 代入平衡时各气体的摩尔量, PbS 初始量 5 mol, 初氧量分别为 1、3、5、7、9 mol, 计算出各凝聚态的摩尔量, 则可绘制在不同温度下凝聚态的摩尔量与初始氧量的变化关系图, 如图 3 和 4 所示。

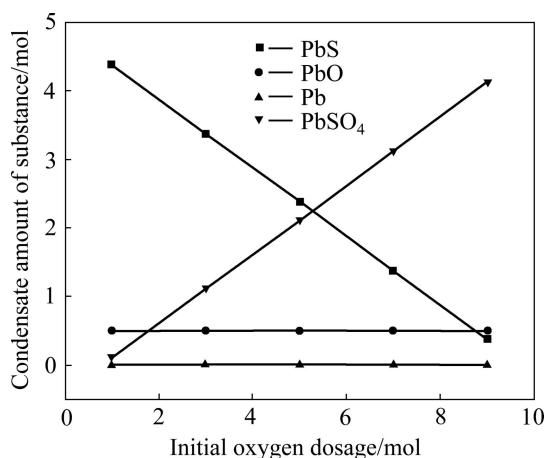


图3 初始 PbS 量为 5 mol、1 100 K 时各凝聚态的摩尔量与初始氧量的关系

Fig. 3 Relationship between condensate amount of substance and initial oxygen at initial PbS dosage of 5 mol and temperature of 1 100 K

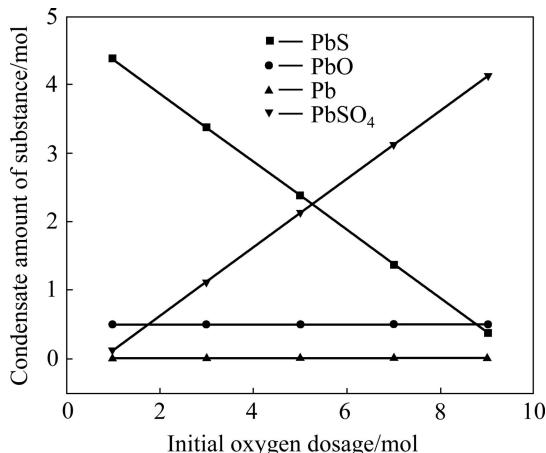


图4 初始 PbS 量为 5 mol、1 273.5 K 时各凝聚态的摩尔量与初始氧量的关系

Fig. 4 Relationship between condensate amount of substance and initial oxygen at initial PbS dosage of 5 mol and temperature of 1 273.5 K

从图 3 和 4 可以看出, 各凝聚态的摩尔量与初始氧量的变化关系与在其在五相共存温度时一样。在温度分别为 1 100 K 和 1 273.5 K, 单位时间内的气体物质的总摩尔量仍为 0.5 mol 时, 初始 PbS 量同初始氧量的最佳配比值都为 5:9.750。由此可得, 该最佳配比值同前面所述的最佳配比值一致。

5 结论

1) 当硫化铅足够量时, 气态物质产物主要为二氧化硫, 其次为三氧化硫, 氧气消耗完全, 凝聚态物质产物有金属铅、氧化铅及硫酸铅。

2) Pb-S-O 体系五相共存的温度为 $T=959.4$ K, 高于此温度, 体系凝聚态相数会减少, 体系的条件变量数可以增多, 因此有利于冶炼过程的调控。

3) 温度的升高会对体系的平衡常数产生影响, 反应(a)的标准平衡常数增大, 反应(b)~(e)的标准平衡常数减小, 反应(a)标准平衡常数的增大有利于生成 Pb 和 S₂, 对反应(b)、(c)、(d)及(e)的进行都有利。

4) 硫化铅的量随着氧气的输入量增加而降低, 硫酸铅的量随着氧气的输入量增加而增大。若使氧气输入量对平衡二氧化硫量(可简视作二氧化硫最终产出量)为 2:3, 则将导致反应不生成硫酸铅而生成硫化铅, 从而不利于闪速炉功能区造铅氧化物熔体的实现。

REFERENCES

- [1] 李卫锋, 杨安国, 郭学益, 张传福. 河南铅冶炼的现状及发展思考[J]. 中国金属通报, 2009(15): 34~37.
LI Wei-feng, YANG An-guo, GUO Xue-yi, ZHANG Chuan-fu. Status and opinion on the development of Henan's lead smelting[J]. China Metal Bulletin, 2009(15): 34~37.
- [2] 马永刚. 铅污染现状, 原因及对策[J]. 中国资源综合利用, 2001(2): 26~28.
MA Yong-gang. Current situation, reasons and measures of lead pollution[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2001(2): 26~28.
- [3] 李卫锋, 张晓国, 郭学益, 张传福. 我国铅冶炼的技术现状及

- 进展[J]. 中国有色冶金, 2010, 39(2): 29–33.
- LI Wei-feng, ZHANG Xiao-guo, GUO Xue-yi, ZHANG Chuan-fu. Status and progress of lead smelting technology in China[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2010, 39(2): 29–33.
- [4] 蒋继穆. 我国铅锌冶炼现状与持续发展[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 52–62.
- JIANG Ji-mu. Status and sustainable development of lead and zinc smelting industry in China[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 52–62.
- [5] 贾著红. 改进富氧顶吹炼铅冶金炉结构及耐火材料的探讨[J]. 中国有色冶金, 2007, 36(4): 42–44.
- JIA Zhu-hong. Discussion on improvement structure and refractory material of oxygenenriched air & top-blown metallurgical furnace for lead smelting[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2007, 36(4): 42–44.
- [6] 王辉. 基夫赛特直接炼铅法的现状与进展[J]. 世界有色金属, 1995, 8: 26–30.
- WANG Hui. Status and progress of KIVCET lead smelting[J]. World Nonferrous Metals, 1995, 8: 26–30.
- [7] CHAUDHURLK B, MELCHER G. Comparative view on the metallurgy of the KIVCET CS and other direct lead smelting processes[J]. Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, 1978 (71): 126–130.
- [8] SANNIKOV Y I, LIAMINA M, SHUMSKII V. A physical and chemical description of the Kivcet lead flash smelting process[J]. Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, 1998, 91: 76–81.
- [9] 彭容秋. 铅冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004: 65–66.
- PENG Rong-qiu. Metallurgy of lead [M]. Changsha: Central South University Press, 2004: 65–66.
- [10] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang. Physical chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2005.
- [11] NERMES E O, TALONEN T T. Flash smelting of lead concentrates[J]. Journal of Metals, 1982, 34(11): 55–59.
- [12] 朱吉庆. 冶金热力学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1995.
- ZHU Ji-qing. Metallurgical thermodynamics[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1995.
- [13] 张平民. 工科大学化学[M]. 长沙: 湖南教育出版社, 2002.
- ZHANG Ping-min. Advanced chemistry for engineering[M]. Changsha: Hunan Education Press, 2002.
- [14] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- YE Da-lun, HU Jian-hua. Practical inorganic thermodynamic data manual[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
- [15] BARIN I. 纯物质热化学数据手册[M]. 程乃良, 牛四通, 译. 北京: 科学出版社, 2003: 1273–1306.
- BARIN I. Thermochemical data of pure substances[M]. CHENG Nai-liang, NIU Si-tong, transl. Beijing: Science Press, 2003: 1273–1306.

(编辑 李艳红)