



铅富氧侧吹氧化-还原过程动力学模拟

王建松¹, 章 贾², 史欣欣¹, 荆 涛², 陈 伟¹, 黄 涛², 曹战民¹

(1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083;
2. 广西南丹南方金属有限公司, 河池 547000)

摘要: 基于有效平衡反应区概念开发了一个过程模型, 用于研究铅富氧侧吹氧化-还原过程动力学。该方法充分考虑了气-渣-金多相反应、传质动力学以及能量守恒。采用简化的流动方程连接各个反应区, 假定反应区内达到局部热力学平衡, 将热力学计算链接到动力学模拟。硫化铅精矿脱硫反应和富铅渣碳热还原反应采用FactSage计算, 炉渣和金属的传质系数由数值模拟获得。对实际工业过程中不同时刻的样品进行元素分析和相分析, 验证了该模型。当前开发的过程模型, 可预测铅富氧侧吹熔炼过程中物相及其成分随时间的变化, 有望用于过程控制和智能工厂的建设。

关键词: 铅冶炼; 侧吹炉; 热力学; 动力学模拟

文章编号: 1004-0609(2022)-10-3134-13

中图分类号: TF812

文献标志码: A

引文格式: 王建松, 章 贾, 史欣欣, 等. 铅富氧侧吹氧化-还原过程动力学模拟[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(10): 3134–3146. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42378

WANG Jian-song, QIN Jia, SHI Xin-xin, et al. Kinetic simulation of oxidation-reduction process of lead oxygen-rich side blowing[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(10): 3134–3146. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42378

近年来, 铅冶炼领域应用多种直接炼铅工艺, 如SKS法、Kivcet法、Kaldo法、Ausmelt/Isasmelt法、富氧侧吹法等^[1-3]。富氧侧吹炼铅工艺是由我国新乡中联总公司2000年与俄罗斯专家、中南大学、长沙有色冶金设计研究院在苏联瓦纽科夫熔炼法的基础上, 开发出来的新工艺^[1]。该方法充分利用氧气强化熔炼技术, 实现了含硫物料的自热氧化熔炼和热态富铅渣直接还原的生产过程。由于该工艺具有投资少、流程短、设备简单、易于操作、生产成本低、各种有价金属和烟气SO₂回收率高等特点, 目前在我国铅冶炼领域得到积极推广应用^[2-4]。

随着原料的来源日益复杂, 侧吹炉生产过程的准确控制变得越来越重要。过程模型通常能够描述

过程中一些具体的现象, 使得工程师对该过程的细节有更加深入的理解。铅富氧侧吹炉是高温冶金反应器, 涉及炉料熔化、气体加热、粒煤燃烧、气-渣-金反应以及多相传质等现象, 使得过程建模变得困难。张传福等^[5]曾建立了氧气底吹炼铅过程的平衡热力学模型, 用于预测各元素的分布行为。刘燕庭等^[6-7]建立铅富氧侧吹氧化熔池熔炼过程热力学模型, 在典型生产工况条件下, 模拟计算了平衡产物组成和关键技术指标。王建松等^[8]使用FactSage热力学软件, 对铅侧吹氧化熔炼过程进行了热力学模拟, 综合考虑有价元素直收率及烟尘率等技术指标, 对工艺参数进行了优化。热力学分析通常基于反应的平衡状态假设。然而, 在实际过程

基金项目: 广西创新驱动发展专项资助项目(AA18242042-1)

收稿日期: 2021-09-22; 修订日期: 2021-11-03

通信作者: 曹战民, 教授, 博士; 电话: 010-62332265; E-mail: zmcao@ustb.edu.cn

中真实的化学反应很难达到平衡状态。这些热力学模型未考虑动力学因素的影响, 无法给出不同时刻熔炼过程物料的变化, 影响了其在熔炼过程优化控制的应用。除热力学模拟研究之外, 国内外许多学者对火法炼铅过程中的多相流行为也进行了研究。闫红杰等^[9]使用VOF模型和Realizable $k-\epsilon$ 湍流模型对高铅渣还原炉内气液两相流动进行了数值模拟, 并开展了水模型实验, 以改善还原炉运行的最优条件。张振扬等^[10]采用田口方法对富氧底吹熔炼炉进行了氧枪结构多目标研究, 通过炉内气液两相流动形态, 统计出氧枪结构最优组合。张红亮等^[11]对底吹炼铅炉内气-渣-金属三相流动过程进行了数值模拟。ZHANG等^[12]对瓦纽科夫炉内的多相流动进行了数值研究, 用于预测多相运动、渣气波动、涡流形成以及结构和运行参数的影响。

基于计算流体动力学(CFD)的模型在高温过程中虽然有着悠久的历史, 但由于计算时间的限制, 基于CFD的模型只能包含有限的化学反应, 而如炉渣和液态金属之间的复杂化学反应很难都考虑进去^[13]。VAN ENDE等^[14]最近提出了有效平衡反应区(EERZ)模型, 在有效平衡反应区内假定局部达到热力学平衡, 可利用热力学数据库和软件进行

多元多相平衡热力学计算; 通过调节有效平衡反应区的大小来体现体系偏离平衡的性质, 避开了高温冶金反应界面传质过程的复杂计算。该模型已在RH真空脱气装置^[14]、LF炉^[15]和连铸结晶器^[16]等设备得到应用和验证。

本文基于有效平衡反应区(EERZ)模型, 提出了一个可以预测铅富氧侧吹氧化-还原过程不同时刻行为的动力学模型, 相关模型参数由CFD数值模拟获得, 使用FactSage^[17]宏编程工具实现了对铅富氧侧吹氧化-还原过程的模拟, 并与实际过程进行了对比。本方法将局部反应区热力学平衡与传质、热量守恒方程相结合, 实现了过程中物相成分及热效应的动态预测, 有望从节能减排方向实现动态优化控制。

1 模型

铅富氧侧吹氧化-还原过程中, 气体搅拌引起流体流动、渣-金传质, 同时又伴随炉料熔化、煤的高温热解以及化学反应。图1给出当前模型框架: 首先基于CFD数值模拟结果, 在侧吹炉内构建若干有效平衡反应区, 每个反应区内假定其达到

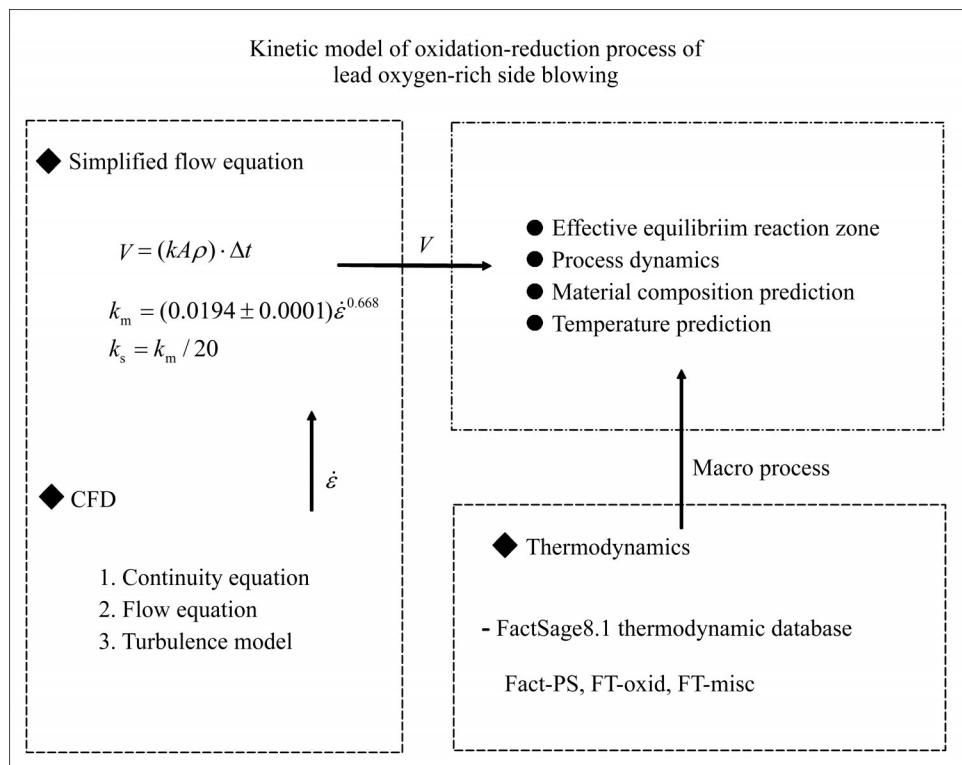


图1 当前模型框架

Fig. 1 Model framework used in this work

热力学平衡；然后采用简化的流动方程连接所有有效平衡反应区，简化的流动方程中考虑了流体传质与搅拌能的相关性。

1.1 物理模型

采用VOF多相流模型和Realizable $k-\varepsilon$ 湍流模型计算气-铅-渣三相流的流动情况。VOF模型通过求解多相体积分数连续性方程跟踪相界面，各相的体积分数方程如式(1)所示：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_q \rho_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \mathbf{v}) = 0 \quad (1)$$

式中： t 为时间，s； α_q 为 q 相的体积分数， m^3/m^3 ； ρ_q 为 q 相的密度， kg/m^3 ； \mathbf{v} 为流体速度， m/s 。

式(1)中气-铅-渣三相体积分数需满足式(2)：

$$\alpha_g + \alpha_s + \alpha_m = 1 \quad (2)$$

下标 g 、 s 、 m 分别表示气、渣、金三相。VOF模型中，速度场是由多个相共同作用决定，由各相共享，可通过求解整个区域内的单一的动量方程来获得。在 x 、 y 、 z 三个方向上动量守恒方程如式(3)所示：

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \nabla \cdot (\rho u \mathbf{v}) &= -\nabla p + \nabla \cdot [\mu(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T)] + \rho \mathbf{g} + f_{st} \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho v) + \nabla \cdot (\rho v \mathbf{v}) &= -\nabla p + \nabla \cdot [\mu(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T)] + \rho \mathbf{g} + f_{st} \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho w) + \nabla \cdot (\rho w \mathbf{v}) &= -\nabla p + \nabla \cdot [\mu(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T)] + \rho \mathbf{g} + f_{st} \end{aligned} \quad (3)$$

式中： u 、 v 、 w 为流体速度 \mathbf{v} 在 x 、 y 、 z 三个方向的分量； μ 为动力黏度， $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ； p 为压力， Pa ； \mathbf{g} 为重力加速度， m/s^2 ； f_{st} 为界面张力， N/m ；流体密度 ρ 与动力黏度 μ 均是基于体积平均方法获得。

在侧吹炉内，两侧的喷枪喷入的气体以射流的形式进入熔池，该流动行为是一个强湍流过程。采用Realizable $k-\varepsilon$ 模型考虑了湍流现象，Realizable $k-\varepsilon$ 湍流方程如式(4)~(5)所示。相比于 $k-\varepsilon$ 系列中其他两种湍流方程，Realizable $k-\varepsilon$ 方程中涡黏性系数 C_μ 不再是通过实验得到的经验常数，而是与平均应变、旋转角度等多个物理量相关。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \nabla \left(\rho \mathbf{v} k - \left(\frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \nabla k \right) = G_k + \rho \varepsilon \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \nabla \left(\rho \mathbf{v} \varepsilon - \left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right) &= \\ \rho C_1 S \varepsilon - \rho C_2 \frac{\varepsilon^2}{k + \sqrt{v \varepsilon}} & \end{aligned} \quad (5)$$

式中： μ_t 为湍流涡黏度， $\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}$ ， $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ； G_k 为湍流动能， m^2/s^2 ，与平均速度梯度高度相关； C_2 为经验常数，取值1.92； σ_k 、 σ_ε 分别为湍动能和湍动能耗散率对应的普朗特数，分别取值为1.0和1.2。

忽略炉体外部结构，建立与实际装置比例1:1的几何模型，模型长度11.78 m，高度7.38 m，宽度最大处为2.93 m。炉体双侧各自布置有13个进气风口。通过ICEM软件对几何模型进行网格划分，网格数量大致为 7.0×10^6 。侧吹炉网格模型示意图如图2所示。

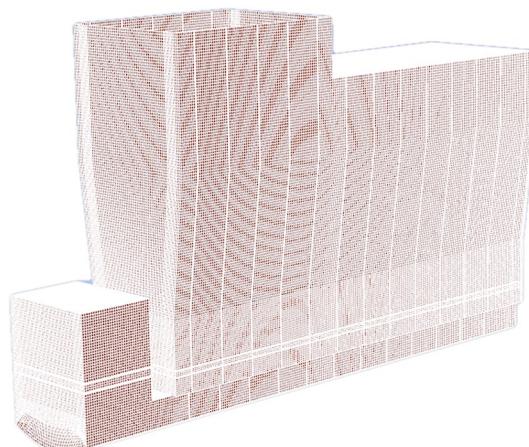


图2 侧吹炉网格模型示意图

Fig. 2 Schematic diagram of side-blowing furnace grid model

相关边界条件：喷枪进口气流速度为206 m/s，湍流强度为3.16%，水力直径设置为0.032 m。炉顶出口为压力出口，表压设置为-50 Pa，回流方向设置为垂直于边界，回流湍流强度设为2.8%，回流水力直径设为3.28 m。采用无滑移壁面边界条件，近壁面区域采用标准壁面函数处理。采用商业软件FLUENT 18.2^[18]进行求解，压力速度的耦合用SIMPLEC算法，压力基分离求解器用PRESTO格式，动量方程用二阶迎风格式。采用稳态形式来求解，时间步长取0.0001 s，控制方程残差收敛于0.001。

1.2 有效平衡反应区模型

借助有效平衡反应区概念，建立侧吹炉氧化-还原过程动力学模型。该方法充分考虑了质量守恒、能量守恒、多相热力学平衡及传质动力学方程。通过划分的有效平衡反应区，工程师可对侧吹

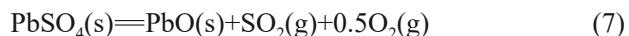
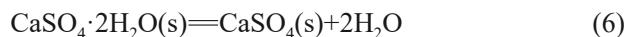
炉内炉料熔化、气体加热、粒煤燃烧、气-渣-金反应以及传质等过程有更加深入的理解。

图3所示为侧吹炉内划分的有效平衡反应区示意图。这些反应区大致可分为两类: 1) 等温反应区, 设定温度不变, 反应区内产生/吸收的热量将流入/流出到其他反应区; 2) 等热反应区, 与其他反应区间没有热量的流入/流出, 反应区内产生/吸收的热量将导致反应区温度发生变化。在图3中, 按上下顺序排列的反应区模拟了凝聚相和气体反应物之间的逆向流动。侧吹炉各反应区的功能如下: R1/R10为粒煤热解反应; R2为炉料高温熔化; R3/R11为加热富氧空气; R4为脱硫反应; R5/R12为粒煤燃烧; R6为炉渣混合传质; R7为铅液沉降; R8/R14为烟气再燃烧; R9为炉渣进入还原炉/混合; R13为富铅渣碳热还原反应。

1) 炉料的熔化

在反应区R2中, 炉料在熔池温度下熔化为炉渣, 进行结合水脱除和复杂化合物的分解反应。硫化铅精矿中的铅主要是以硫化铅或硫酸铅的形态存在。硫酸铅在905 °C温度下发生分解^[19]。FeS₂在540 °C温度下分解为FeS和S₂。主要的炉料分解反

应如式(6)~(8)所示:



2) 粒煤的高温热解及燃烧

在反应区R1和反应区R10中, 粒煤在炉顶800 °C的高温下进行热解反应, 脱去挥发分和水分, 剩下碳和灰分。随后固体碳将被燃烧, 放出大量热量, 以维持熔体温度。在反应区R5/R12中, 碳和氧气接触进行燃烧, 为熔池补热, 如式(9)所示。反应区R5/R12的温度和炉渣温度一致, 认为熔池内热传递速率快于传质过程。在富铅渣还原过程中, 除了给熔池提供热量外, 粒煤还用于还原富铅渣, 产出粗铅。还原炉过程中, 过量的粒煤还会与CO₂发生布多尔反应, 如式(10)所示。

3) 气体-炉渣-铅液多相反应

侧吹炼铅过程涉及气体-炉渣-铅液多相反应。图4所示为铅富氧侧吹熔池熔炼过程中硫化铅精矿脱硫反应和富铅渣碳热还原反应的机理示意图。在

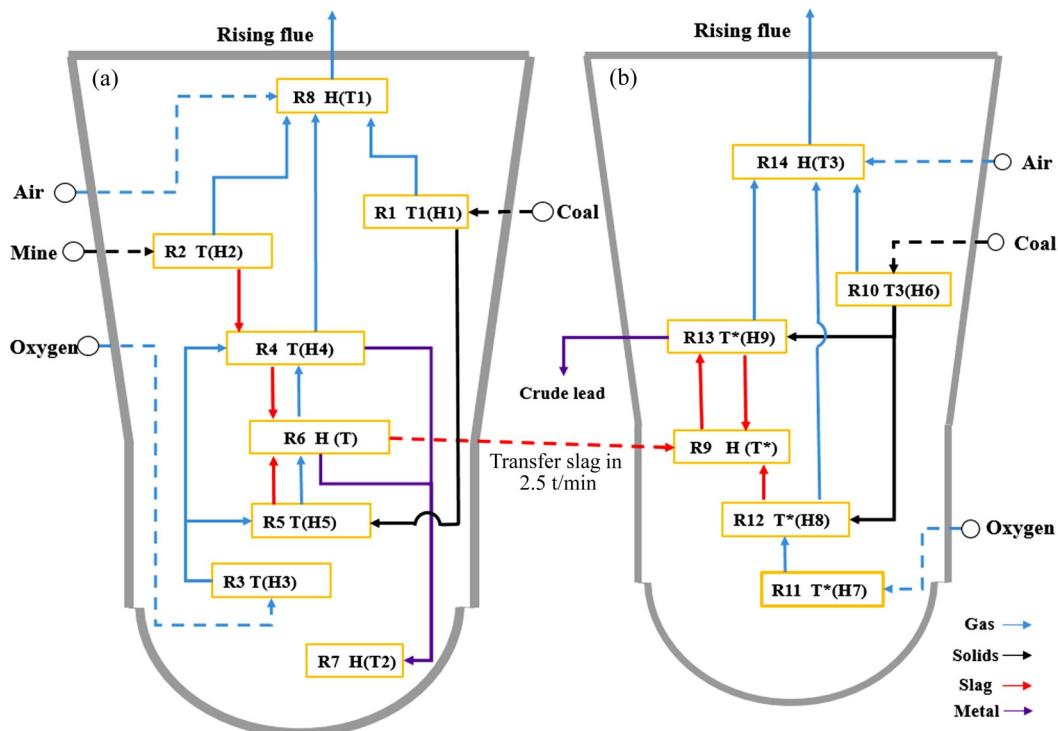


图3 侧吹炉有效平衡反应区

Fig. 3 Side-blown furnace effectively balances reaction zone: (a) Oxidation furnace process; (b) Reduction furnace process

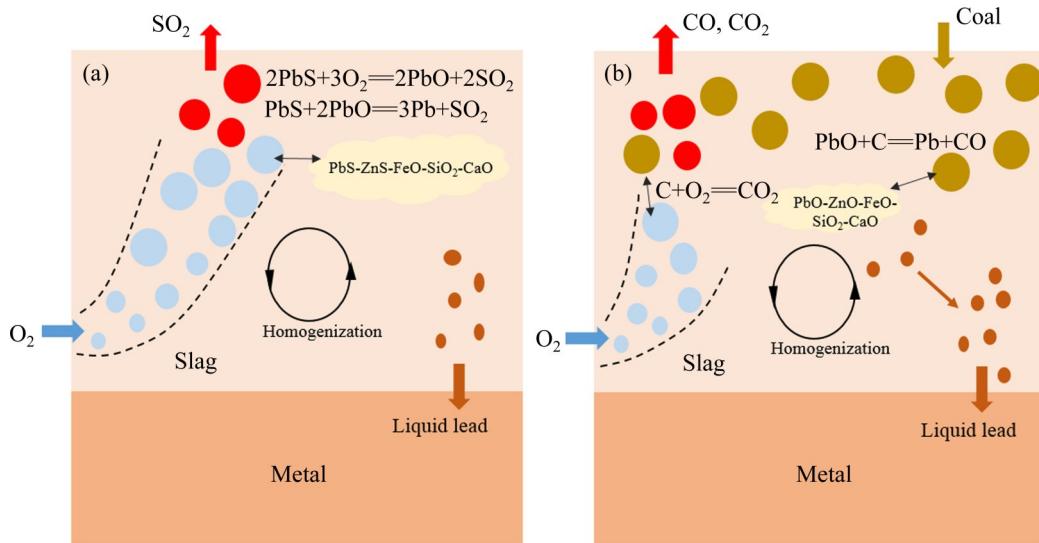
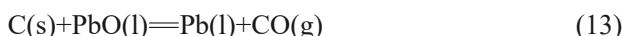
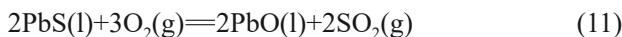


图4 铅富氧侧吹熔池熔炼反应机理

Fig. 4 Reaction mechanism of lead-oxygen-rich side-blowing molten pool smelting reaction: (a) Desulfurization reaction of lead sulfide concentrate; (b) Carbothermal reduction reaction of lead-rich slag

氧化过程中, R4反应区内炉渣中的PbS与氧气接触,发生脱硫反应,形成PbO和SO₂气体。与此同时,PbO还可与PbS发生相互反应生成液铅,如反应式(11)和式(12)所示。在还原过程中,富铅渣将被粒煤直接还原,产出粗铅。富铅渣碳热还原反应发生于R13反应区内,反应方程如式(13)所示。



熔池中脱硫反应和富铅渣碳热还原反应生成的S₂、CO等气体上浮至烟道处R8/R14反应区内,与吸入的空气接触,进行再燃烧反应,生成CO₂、SO₂等气体。

4) 传质力学

侧吹炉氧化-还原过程动力学模型引用了有效平衡反应区概念^[13-16]。如图5所示,在有效平衡反应区中,假设位于界面处的物质(V2和V3)参与反应且达到平衡,反应之后的物质扩散到主体相(V1和V4)。如在氧化-还原过程中,熔池中一部分初渣参与R4/R13反应区的化学反应,反应后的终渣与未参与反应的初渣进行混合。反应区的体积可用一个简化的流动方程计算,如式(14)所示:

$$V = (k\rho A)\Delta t \quad (14)$$

式中: V为反应区体积, kg/Δt; ρ是密度, kg/m³; A为炉体侧面横截面积, m²; Δt为一次循环计算的

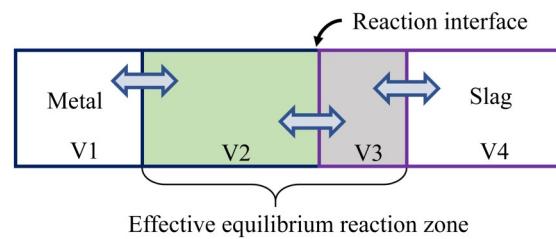
图5 有效平衡反应区概念^[13-16]

Fig. 5 Concept of effective equilibrium reaction zone^[13-16]

时间, s; k为传质系数, m/s。

前人的研究表明^[20],金属的传质系数受搅拌能量耗散率的影响,而与温度、搅拌条件和矿渣组成无关。本文认为炉渣的传质与搅拌能高度相关,使用经验式(15)和(16)进行计算^[20],其中搅拌能量耗散率($\dot{\epsilon}$)由多相流数值模拟获得。

$$k_m = (0.0194 \pm 0.0001) \dot{\epsilon}^{0.668} \quad (15)$$

$$k_s = k_m / 20 \quad (16)$$

根据工艺条件的不同,考虑到反应动力学的变化,有效平衡反应区的体积将随之变化。如式(16)所示,有效平衡反应区的体积由传质系数k和时间步长 Δt 共同决定。传质系数与搅拌能高度相关,搅拌能又是时间序列函数,所以传质系数与时间步长密切相关。通过与实际工业情况的对比,本文采用2 min的时间步长进行一次循环计算,可以获得与实际生产数据吻合较好的计算结果。采用这种方法,弱化了反应界面的影响,强化有效平衡反应区

体积的概念，可以方便地将多元多相平衡计算链接到动力学过程模拟。广泛使用的工艺模拟工具 METSIM^[21]也采用了类似的概念。

5) 热交换与能量守恒

如果两相存在温差，则两相之间一定存在传热。本文采用式(17)计算富氧空气被高温炉渣加热的过程中的传热：

$$H_{R3} = h_{g-s} W_{\text{slag}} (T_{\text{slag}} - T_{\text{gas}}) \Delta t \quad (17)$$

式中: H_{R_i} 为一次循环计算中反应区 R_i 的热量变化, J ; h_{g-s} 为气体-炉渣的对流换热系数, $W/(kg \cdot K)$; W_{slag} 为炉渣的质量, kg ; T_{slag} 、 T_{gas} 分别为炉渣、气体的温度, K 。由于反应时间足够长, 认为室温下的富氧空气进入 $R3/R11$ 中, 将被迅速加热至炉渣温度。 $R3/R11$ 反应区吸收的热量来自炉渣混合反应区 $R6/R9$, 其他反应区进行类似处理。

所有的反应区都满足整体能量守恒：

$$Q_w + \sum_i H_{Ri} = 0 \quad (18)$$

式中: Q_w 是冷却水带走的热量(除了冷却水带走的热量外, 本文未考虑其他形式的热损失), 采用式(19)进行计算:

$$Q_w = mc_{p, H_2O} \Delta T \quad (19)$$

式中: m 为冷却循环水的流量, 1140 t/h ; $c_{p, \text{H}_2\text{O}}$ 为水的定压热容, $4.2 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$; ΔT 为进出口水的温差, K 。氧化炉过程中, 进口水温和出口水温都是 341.15 K 。还原炉过程中, 进口水温是 343.15 K , 出口水温是 377.15 K 。

本文使用 FactSage8.1 宏工具 “Macro Processing” 对上述模型进行了编程实现。通过宏编程调用 FactSage 中平衡计算模块 “Equilib” 进行多元多相热力学平衡计算，计算中选用了 FactPS、FToxid 和 FTmisc 数据库^[17]。“Equilib” 模块采用 Gibbs 自由最小法来进行平衡计算，计算结果中包

含了本文中提到的所有热力学反应。计算条件和计算结果的数据存储于 Excel 文件中，并在宏编程中进行读取和写入。

2 结果与分析

2.1 模型的验证

使用该模型计算了侧吹炉硫化铅精矿脱硫过程以及富铅渣碳热还原过程，并与实际工业数据进行了比较。当前研究所有的工业数据都源自于某公司铅熔炼厂。表1列出了氧化炉的混合炉料和燃料成分。图6所示为侧吹炉的富氧操作制度和物料输入速率。

图 7 所示为侧吹炉中间截面的炉渣体积分数分布、速度分布以及湍流耗散率($\hat{\epsilon}$)的分布。在风口以下区域，流体的速度趋于零，有利于粗铅液滴的沉降、渣金的澄清分离。在风口之上的区域，气体剧烈搅拌炉渣，创造了良好的传质条件，脱硫反应和富铅渣碳热还原反应能够快速发生。湍流耗散率分布如图 7(c)所示，侧吹炉的平均搅拌能耗散率为 $90.85 \text{ m}^2/\text{s}^3$ ，炉渣的传质系数按式(16)计算得出 $k_s \approx 0.02 \text{ m/s}$ 。根据有效平衡反应区体积计算公式(15)，在 2 min 内，约有 35 t 炉渣参与了一次循环计算，约占典型工况下总渣量的 80%。

侧吹炉过程炉渣成分、粗铅成分、烟气成分以及产物相的生成量随操作时间的变化如图8所示。当前模型计算的炉渣成分(实线)与生产中样品元素分析结果(符号)吻合较好,表明模型较好地再现了硫化铅精矿氧化过程和富铅渣还原过程。从图8(a)和(b)所示炉渣和粗铅成分随时间的变化可以看出,在氧化炉中,由于氧化炉物料的连续输入且速率不变,硫化铅精矿的氧化脱硫过程趋于稳态,炉渣成分的变化不大。经过氧化炉90 min的熔炼过程,富

表1 氧化炉的混合炉料和燃料成分

Table 1 Mixed charge and fuel compositions of oxidation furnace

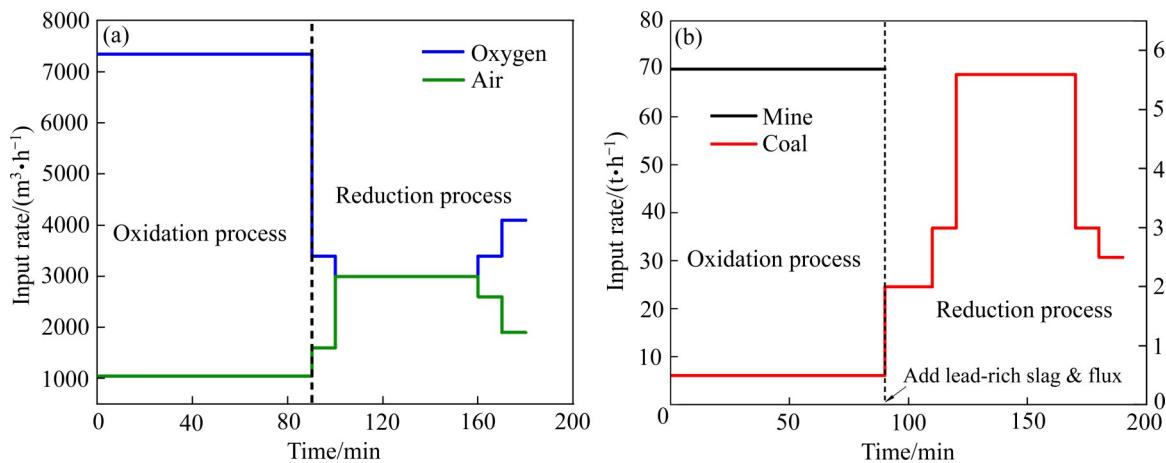


图6 侧吹炉的富氧操作制度和物料输入速率

Fig. 6 Oxygen-enriched operation (a) and material input rate (b) of side blowing furnace

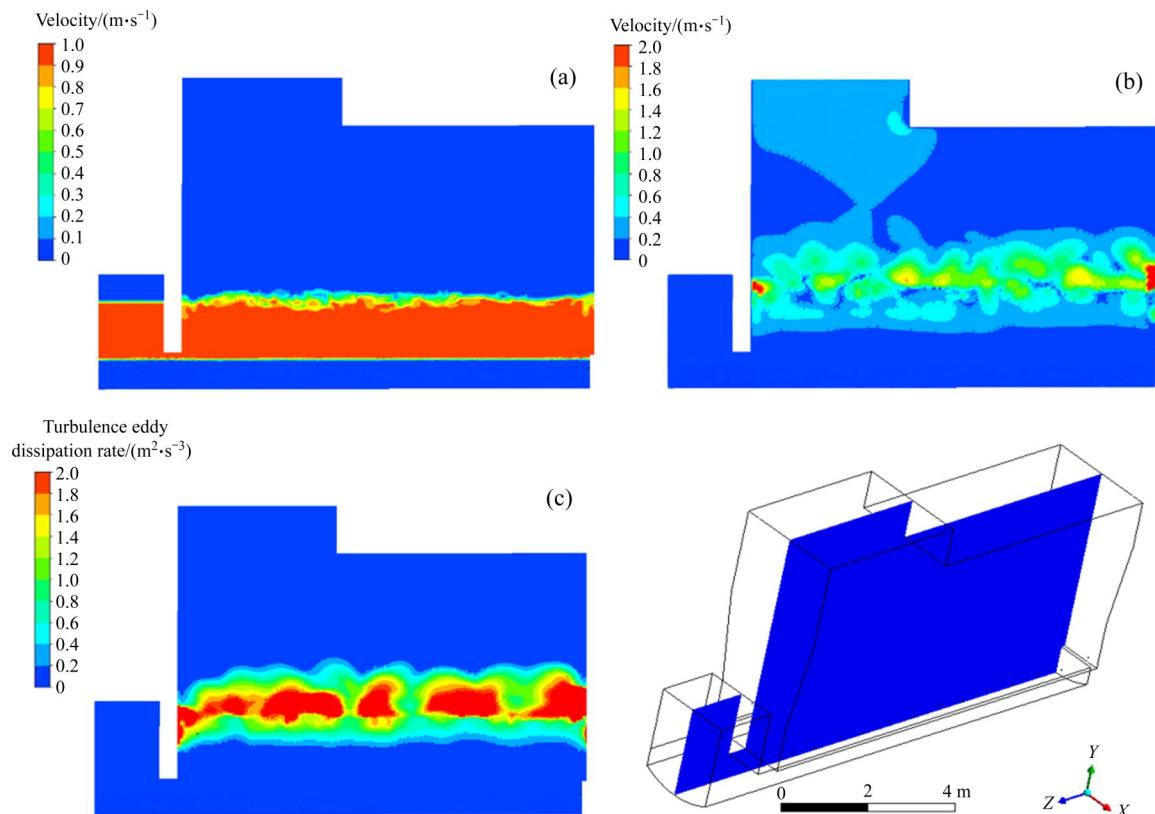


图7 侧吹炉中间截面的炉渣体积分数分布、速度分布以及湍流耗散率的分布

Fig. 7 Slag volume fraction distribution(a), velocity distribution(b) and turbulence eddy dissipation rate (ε) distribution(c) of middle section of side blowing furnace

铅渣中铅含量(质量分数)为50%，锌含量为10%，铜、砷、锑等微量元素的含量约1%。一次粗铅的品位为95%，与实际数据相吻合。在还原炉中，富铅渣以2.5 t/min的速率进入还原炉熔池内后逐步被碳还原，富铅渣中的铅和铜、锌等元素逐渐进入铅液中，二次粗铅的品位达到98%。在135 min时炉

渣中铅含量已经小于2%。计算结果表明，目前工业控制的还原终点时间150 min，与计算结果135 min相比还有缩短的余地。

图8(c)所示为烟气成分随时间的变化图。氧化炉烟气和还原炉烟气中 SO_2 、 CO_2 含量的不同，体现了两个过程气氛的差异性。高达90%氧气浓度的

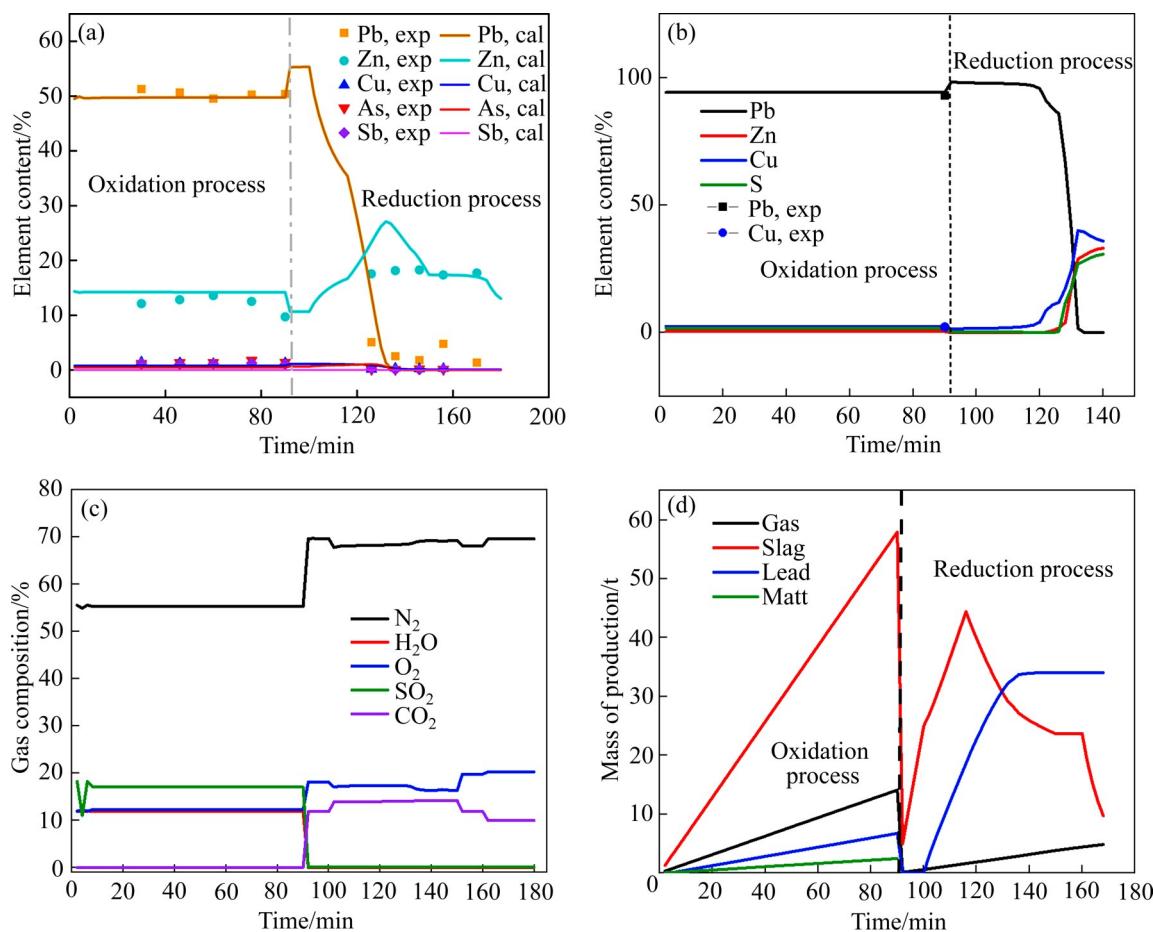


图8 侧吹炉过程中炉渣成分、粗铅成分、烟气成分以及产物相的生成量随操作时间的变化

Fig.8 Changes of slag composition (a), crude lead composition (b), flue gas composition(c) and mass of product phases with operating time during process of side blowing furnace

空气输入到氧化炉内, 创造高氧势气氛。由于硫化铅精矿脱硫反应的进行, 氧化炉烟气中SO₂浓度达到17%。这些高浓度SO₂的烟气将被送入硫酸厂, 用于制出硫酸。在还原炉中, 粒煤的燃烧制造出强还原气氛, 富铅渣被碳还原, 产生大量的CO气体。这些CO气体在炉顶与空气接触, 进行再燃烧生成CO₂。烟气中还含有一些水分和惰性气体N₂, 这些物质是由炉料和富氧空气带入的。

图8(d)所示为不同产出相的生成量随时间的变化。90 min之前, 氧化炉过程所有产物相的生成量随时间线性增长, 进一步说明氧化炉过程趋于稳定。到达100 min时, 由于粒煤的输入量增加, 还原炉内富铅渣碳热还原反应发生, 二次粗铅开始生成, 直到135 min粗铅不再产生。氧化炉过程除了产出一次粗铅, 还有少量的铜锍生成。

2.2 侧吹炉反应区内的物质

通过划分的有效平衡反应区, 工程师可对侧吹炉内炉料熔化、气体加热、粒煤燃烧、气-渣-金反应以及传质等过程能有更深入的理解。表2显示了一次循环计算中, 侧吹炉内各个反应区的物质。R1反应区内, 按照0.5 t/h加入炉内的粒煤发生裂解反应, 生成了CO和H₂等物质, 剩下碳和灰分。这些未燃烧完全的气体进入炉顶R8反应区与空气接触, 进行再燃烧反应。碳和灰分将进入R5反应区进行燃烧, 给熔池提供热量。室温下富氧空气进入R3反应区, 与炉渣进行热交换, 迅速升温至熔池温度(R6反应区温度)。这些富氧空气将分别进入R4反应区和R5反应区, 参与炉渣的脱硫反应和粒煤的燃烧反应。

按照70 t/h加入炉内的含铅物料在R2反应区进行高温熔化。R2反应区内, 含铅物料脱去自由水,

一些复杂化合物分解出 SO_2 。生成的液态渣含硫高达 16.46%，将进入 R4 反应区进行脱硫反应。炉渣在 R4 反应区与富氧空气接触，发生脱硫反应，生成了 SO_2 以及少量的铅液。

经过脱硫反应后，熔池的炉渣在 R6 反应区进行充分混合后产出低硫高铅型炉渣，即富铅渣。对氧化炉过程中取得的富铅渣样进行微区元素面扫描和二次电子成像分析，结果见图 9。从图 9 可以看出富铅渣中除了液相之外，还存在少量的 ZnFe_2O_4 尖晶石固熔体，与 R6 反应区的产物相预测结果一致。除了 Spinel 尖晶石相之外，当前模型还预测出 Zincite 固溶体相和 Melilite 固溶体相，由于数量很少而未在二次电子像中发现。

2.3 热量守恒及温度预测

氧化炉和还原炉过程各个反应区的热量变化如图 10 所示，其中 H_{Ri} 指每一次循环计算中反应区 Ri 的热量变化， Q 是冷却水带走热。由图 10(a)可以看出，含铅物料由室温到高温的熔化过程需要吸收大量的热量(H_{R2})，其中水分的蒸发、物料的熔化以及复杂化合物的分解都会吸收熔池(R6 反应区)的热量。粒煤热解反应期间，R1 反应区向熔池吸收了 24.80 MJ 的热量。室温下富氧空气进入 R3 反应区，与炉渣进行热交换，吸收了 449.76 MJ 的热量。碳的燃烧给熔池提供了 432.11 MJ 的热量。侧吹氧化炉的温度主要由脱硫反应放出的热量(H_{R4})维持。这些脱硫反应是放热反应，每次循环计算时放出

3284.08 MJ 的热量，以维持渣温。

炉渣和烟气的温度随时间的变化如图 11 所示。由图 11 可以看出，趋于稳态的生产过程使得氧化炉内各反应区的温度不变，当前模型的预报渣温为 1068 °C，工业上放出的富铅渣实测温度为 1058 °C。

工业生产中，还原炉操作制度可分为进渣保温、还原、升温、放渣保温四个阶段^[4]。由图 10(b)和图 11 可知，在进渣阶段(90~100 min)，粒煤燃烧放出大量热，使得炉渣的温度升高至 1210 °C。在还原阶段(100~150 min)，富铅渣碳热还原反应发生，该反应为吸热反应。与此同时，碳的燃烧给熔池提供了热量(H_{R12})，在富铅渣碳热还原反应和碳的燃烧反应共同作用下，熔池炉渣的温度大体维持在 1200 °C 左右。随着炉渣中的铅含量趋于零，富铅渣碳热还原反应速率逐渐减缓直至终止。在还原阶段后期(135~150 min)，富铅渣碳热还原反应终止，R13 反应区发生碳的不完全燃烧反应，生成 CO 气体，同时吸收大量热(H_{R13})，使得渣温急剧下降。150 min 时刻，还原炉开始进入升温期，炉内供氧增加，粒煤加入量减少。R13 反应区内碳的不完全燃烧反应终止，碳的燃烧反应发生，放出的热量使得炉渣温度迅速升高。

当前模型预测的还原终点比实际工业操作时间提前了 15 min，在这段时间里，发生的是碳的不完全燃烧反应，造成大量的燃料消耗和热损失，工业上可适当缩短还原期的时间。

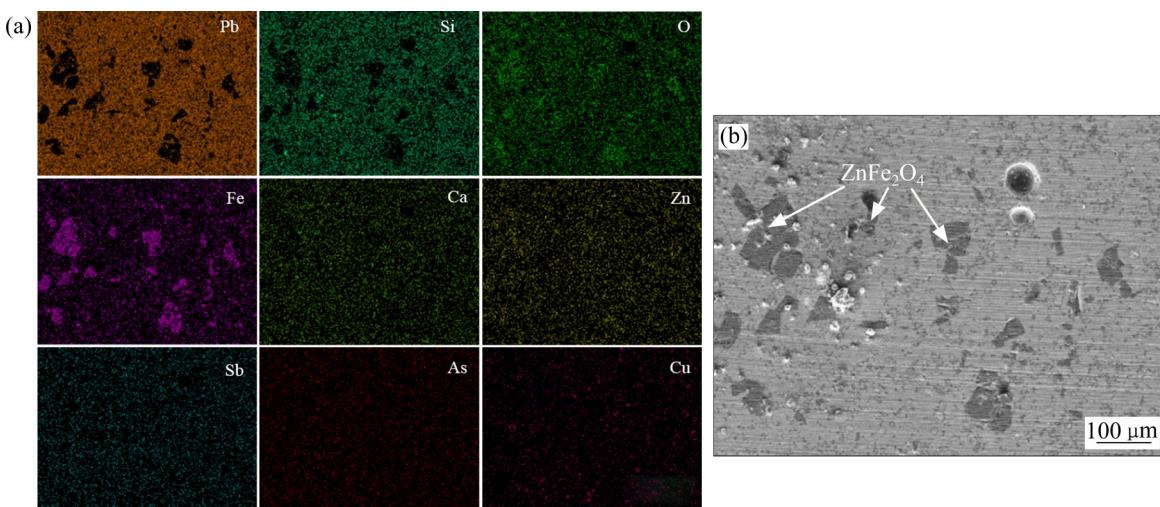


图 9 富铅渣微区的元素面扫描和二次电子成像分析

Fig. 9 Element surface scanning (a) and secondary electron image (b) of micro-area of lead-rich slag

表2 各反应区内的物质

Table 2 Substances in each reaction zone

Zone	Phase	Mass fraction/%				
R1	Gas	CO 60.56	H ₂ 33.90	CO ₂ 0.41	H ₂ S 4.34	H ₂ O 0.35
	Solid	C 88.10	FeS 4.45×10 ⁻²	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ 3.89×10 ⁻²	CaSiO ₃ 4.34×10 ⁻²	SiO ₂ 1.06×10 ⁻²
R2	Gas	H ₂ O 83.51	SO ₂ 5.28	H ₂ S 1.90	H ₂ 3.04	Sb ₂ S ₃ 0.36
	Slag	PbS 34.71	PbO 22.73	ZnS 10.01	ZnO 5.86	FeS 6.71
R4	Gas	SO ₂ 75.91	N ₂ 11.57	PbS 2.24	Pb 0.6	PbO 0.26
	Slag	PbO 54.49	PbS 2.72	ZnO 15.45	ZnS 0.86	Fe ₂ O ₃ 7.96
R5	Lead	Pb 95.99	Ag 1.38	Cu 1.55	S 1.00	
	Gas	CO ₂ 88.17	N ₂ 10.05	O ₂ 1.28	SO ₂ 0.49	
R6	Solid	Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂ 38.61	Fe ₂ O ₃ 31.42	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ 27.65	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ 2.38	
	Gas	CO ₂ 42.49	SO ₂ 47.13	N ₂ 4.87	Pb 0.79	PbO 0.36
R8	Slag	PbO 60.34	PbS 0.95	ZnO 12.03	ZnS 0.27	Fe ₂ O ₃ 8.82
	Lead	Cu 88.79	As 2.11	Ag 0.01	Sb 8.6	FeO 1.14
R8	Zincite	FeO 6.2	ZnO 88.11	Fe ₂ O ₃ 5.69		
	Melilite	Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇ 87.51	Ca ₂ FeSi ₂ O ₇ 4.08	Ca ₂ FeSi ₂ O ₇ ⁺ 1.79	Pb ₂ ZnSi ₂ O ₇ 5.13	
R8	Spinel	Fe ₃ O ₄ 6.96	ZnFe ₂ O ₄ 44.76	Fe ₃ O ₄ ⁺ 29.20	Fe ₃ O ₄ ⁻ 3.36	FeZn ₂ O ₄ ⁻ 3.51
	Gas	N ₂ 59.27	H ₂ O 19.88	O ₂ 11.67	SO ₂ 10.16	SO ₃ 3.10
R8	Dust	PbSO ₄ 93.56	Ag ₂ SO ₄ 0.84	SbO ₂ 5.20	ZnSO ₄ 0.35	Zn ₃ (AsO ₄) ₂ 1.84×10 ⁻³

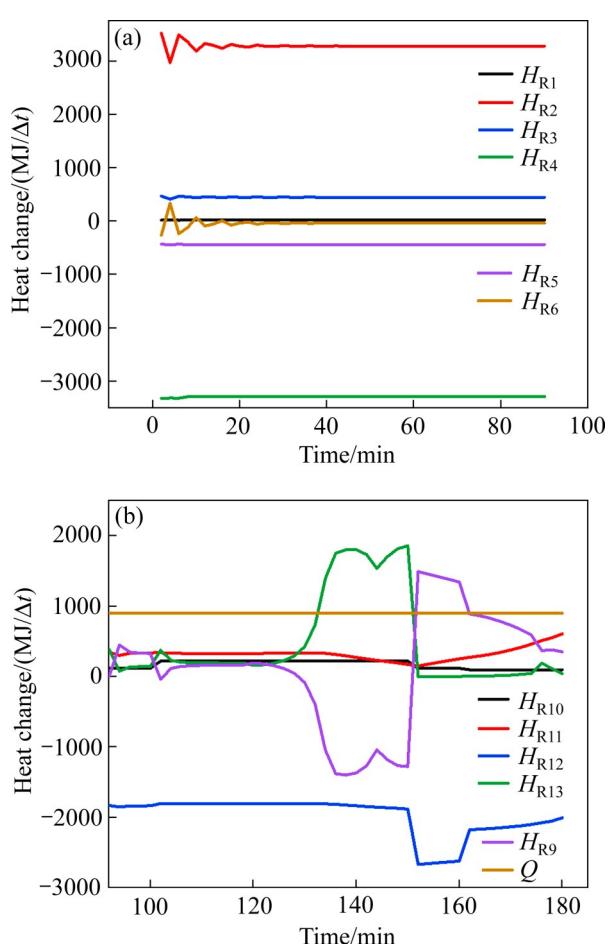


图10 侧吹炉反应区的热量变化

Fig. 10 Heat changes in reaction zone of side blowing furnace: (a) Oxidation furnace process; (b) Reduction furnace process

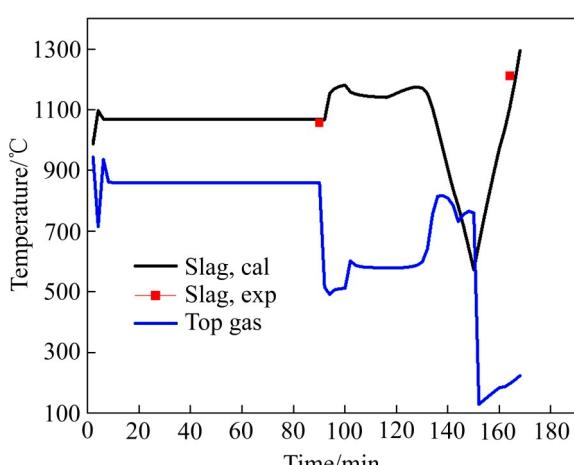


图11 氧化-还原过程中炉渣与烟气的温度随时间的变化

Fig. 11 Changes of temperature of slag and flue gas with time in oxidation-reduction process

3 结论

1) 数值模拟结果表明,在侧吹炉风口以下区域,流体的速度趋于零,有利于粗铅液滴的沉降、渣金的澄清分离。在风口之上的区域,气体剧烈搅拌炉渣,创造了良好的传质条件。侧吹炉的平均搅拌能耗散率为 $90.85 \text{ m}^2/\text{s}^3$,炉渣的传质系数 $k_s \approx 0.02 \text{ m/s}$ 。在2 min内,约有35 t的炉渣参与了一次循环计算,约占典型工况下总渣量的80%。对氧化炉过程中取得的渣样进行相分析,结果表明富铅渣中除了液相之外,还存在少量的 ZnFe_2O_4 尖晶石固溶体,与氧化炉产物相预测结果一致。

2) 当前模型计算的炉渣成分与样品元素分析结果吻合较好,模型较好地再现了硫化铅精矿氧化过程和富铅渣还原过程。由于氧化炉物料的连续输入,硫化铅精矿的脱硫过程会很快趋于稳态,炉渣成分和温度的变化不大,随时间的延长,产物相的生成量线性增长,氧化炉内各反应区的温度不变。

3) 在还原炉进渣阶段,煤燃烧放出大量热,使得炉渣的温度升高至1210 °C。在还原阶段,在富铅渣碳热还原反应和碳的燃烧反应的作用下,熔池的温度维持在1200 °C左右。在还原阶段后期,富铅渣碳热还原反应终止,发生碳的不完全燃烧反应,使得渣温急剧下降至600 °C。还原炉进入升温阶段和放渣保温阶段后,发生碳的完全燃烧反应,放出热量使得炉渣温度升高到1212 °C。

4) 当前模型预测的还原终点比实际工业操作时间提前了15 min。在这段时间里,主要发生碳的不完全燃烧反应,造成燃料消耗和热损失,工业上可适当缩短还原期的时间。

REFERENCES

- [1] 刘军,刘燕庭.富氧侧吹直接炼铅工艺研究与应用[J].中国有色冶金,2013,42(1): 34-36,39.
LIU Jun, LIU Yan-ting. Research and application of oxygen-rich side-blown direct lead refining process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2013, 42(1): 34-36, 39.
- [2] 王成彦,陈永强.中国铅锌冶金技术状况及发展趋势:铅冶金[J].有色金属科学与工程,2016,7(6): 1-7.
WANG Cheng-yan, CHEN Yong-qiang. Technical status and development trend of lead-zinc metallurgy in China: Lead

- metallurgy[J]. Nonferrous Metal Science and Engineering, 2016, 7(6): 1-7.
- [3] 李贵. 铅冶炼技术发展的观察与思考[J]. 中国有色金属, 2017(12): 38-39.
- LI Gui. Observations and reflections on the development of lead smelting technology[J]. China Nonferrous Metals, 2017(12): 38-39.
- [4] 李允斌. 氧气侧吹炼铅技术的应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(11): 13-15.
- LI Yun-bin. Application of oxygen side-blown lead refining technology[J]. Non-ferrous Metals (Smelting Part), 2012(11): 13-15.
- [5] 张传福, 谭鹏夫, 曾德文, 等. QSL 直接炼铅过程的计算机模拟与理论分析[J]. 有色金属(冶炼部分), 1997(1): 13-16.
- ZHANG Chuan-fu, TAN Peng-fu, ZENG De-wen, et al. Computer simulation and theoretical analysis of direct lead refining process in QSL[J]. Non-ferrous Metals (Smelting Part), 1997(1): 13-16.
- [6] 刘燕庭, 杨天足, 李明周. 铅富氧侧吹氧化熔池熔炼相平衡计算模型[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(11): 2609-2619.
- LIU Yan-ting, YANG Tian-zu, LI Ming-zhou. Calculation model of phase equilibrium for lead oxygen-rich side-blown oxidation bath melting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(11): 2609-2619.
- [7] 刘燕庭, 杨天足, 李明周. 铅富氧侧吹氧化熔炼多元多相平衡分析[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(5): 1110-1118.
- LIU Yan-ting, YANG Tian-zu, LI Ming-zhou. Multivariate multi-phase equilibrium analysis of lead oxygen-rich side blow oxidation melting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(5): 1110-1118.
- [8] 王建松, 覃贾, 荆涛, 等. 铅侧吹氧化熔炼过程热力学模拟与优化[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(5): 7-15.
- WANG Jian-song, QIN Jia, JING Tao, et al. Thermodynamic simulation and optimization of lead side-blown oxidation melting process[J]. Nonferrous Metal Science and Engineering, 2020, 11(5): 7-15.
- [9] 闫红杰, 夏韬, 刘柳, 等. 高铅渣还原炉内气液两相流的数值模拟与结构优化[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(10): 2642-2651.
- YAN Hong-jie, XIA Tao, LIU Liu, et al. Numerical simulation and structural optimization of gas-liquid two-phase flow in a high lead slag reduction furnace[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(10): 2642-2651.
- [10] 张振扬, 闫红杰, 刘方侃, 等. 富氧底吹熔炼炉内氧枪结构参数的优化分析[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5): 1471-1478.
- ZHANG Zhen-yang, YAN Hong-jie, LIU Fang-kan, et al. Optimization analysis of oxygen lance structure parameters in oxygen-rich bottom-blown melting furnace[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1471-1478.
- [11] 张红亮, 汤卓, 陈永明, 等. 底吹炼铅炉内流动的数值模拟[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(3): 637-647.
- ZHANG Hong-liang, TANG Zhuo, CHEN Yong-ming, et al. Numerical simulation of flow in bottom-blown lead refining furnace[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(3): 637-647.
- [12] ZHANG H L, ZHOU C Q, BING W U, et al. Numerical simulation of multiphase flow in a Vanyukov furnace[J]. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2015, 115(5): 457-463.
- [13] VAN ENDE M A, JUNG I H. Applications of thermodynamic database to the kinetic steelmaking process simulations[M]//Computational Materials System Design. Cham: Springer, 2018: 47-66.
- [14] VAN ENDE M A, KIM Y M, CHO M K, et al. A kinetic model for the ruhrstahl heraeus (RH) degassing process[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2011, 42(3): 477-489.
- [15] VAN ENDE M A, JUNG I H. A kinetic ladle furnace process simulation model: Effective equilibrium reaction zone model using FactSage macro processing[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(1): 28-36.
- [16] VAN ENDE M A, JUNG I H. Development of a thermodynamic database for mold flux and application to the continuous casting process[J]. ISIJ International, 2014, 54(3): 489-495.
- [17] BALE C W, CHARTRAND P, DEGTEROV S A, et al. FactSage thermochemical software and databases[J]. Calphad, 2002, 26(2): 189-228.
- [18] MATSSON J E. An introduction to ANSYS fluent 2021[M]. Mission KS: SDC Publications, 2021.
- [19] 贺毅林, 张岭. 富氧侧吹处理含铅多金属物料的生产实践[J]. 世界有色金属, 2018(6): 23-24.
- HE Yi-lin, ZHANG Ling. Production practice of oxygen-rich side-blown treatment of lead-containing polymetallic materials[J]. World Nonferrous Metals, 2018(6): 23-24.
- [20] ZHANG Y, REN Y, ZHANG L F. Kinetic study on compositional variations of inclusions, steel and slag during refining process[J]. Metallurgical Research and Technology, 2018, 115(4): 415-428.
- [21] METSIM Process Simulator: <http://www.metsim.com>, 2021.

Kinetic simulation of oxidation-reduction process of lead oxygen-rich side blowing

WANG Jian-song¹, QIN Jia², SHI Xin-xin¹, JING Tao², CHEN Wei¹, HUANG Tao², CAO Zhan-min¹

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Guangxi Nandan South Metal Co., Ltd., Hechi 547000, China)

Abstract: Based on the concept of an effective equilibrium reaction zone, a process model was developed to study the kinetics of the oxidation-reduction process of lead oxygen-enriched side blowing. This method fully considered the gas-slag-gold multiphase reaction, mass transfer kinetics and energy conservation. With a simplified flow equation was used to connect each reaction zone and the local thermodynamic equilibrium was assumed in reaction zones, the thermodynamic calculation was linked to the kinetic simulation. The desulfurization reaction of lead sulfide concentrate, and the reduction reaction of lead-rich slag were calculated by FactSage. The mass transfer coefficients of slag and metal are obtained by numerical simulation. The element analysis and phase analysis of samples at different moments in the actual industrial process validate the model. The currently developed process model can predict the phase and composition changes over time during the lead oxygen-enriched side-blown smelting process, and is expected to be used for process control and the construction of smart factories.

Key words: lead smelting; side blowing furnace; thermodynamics; kinetics

Foundation item: Project(AA18242042-1) supported by the Innovation-driven Development Special Fund of Guangxi Zhuang Autonomous Region, China

Received date: 2021-09-22; **Accepted date:** 2021-11-03

Corresponding author: CAO Zhan-min; Tel: +86-10-62332265; E-mail: zmcao@ustb.edu.cn

(编辑 何学锋)