

含锌铅粉尘配碳球团中铅挥发动力学^①

王东彦 王文忠
(东北大学钢铁冶金系, 沈阳 110006)

陈伟庆 周荣章 林宗彩
(北京科技大学冶金系, 北京 100083)

摘 要 在氮气气氛和 1 100~ 1 300 ℃温度范围内, 对含锌铅粉尘配碳球团中的铅挥发动力学研究表明: 还原温度对铅挥发速率有显著影响, 而煤粉粒度及过量碳含量对铅挥发速度则没有影响。求得铅挥发表现活化能为 88. 74 kJ/mol, 并确定铅的挥发限制性环节为铅的蒸发和铅通过其表面气相边界层的扩散。

关键词 锌铅粉尘 配碳球团 挥发动力学

我国南方铁矿石中普遍含有一定量的锌铅, 在高炉冶炼过程中, 产生了大量富含锌铅的高炉粉尘。此外, 大量不含锌铅或含锌铅很少的转炉粉尘也长期得不到充分利用。这些粉尘严重污染环境, 同时又是二次矿物资源。将含锌铅的高炉粉尘与不含或含锌铅很少的转炉粉尘混合之后配碳造球、直接还原, 生产高炉用金属化球团和可用于锌铅冶炼的富锌铅二次粉尘是处理这类粉尘的重要方法之一^[1, 2]。因此, 有必要研究粉尘配碳球团中的铅挥发动力学, 以便为该工艺的应用和改进提供依据。

本工作与以往相关研究的主要区别在于: (1) 所得到是较高温度下(1 100~ 1 300 ℃)配碳球团中铅挥发的动力学规律。(2) 由于球团中的锌铅氧化物的还原挥发和氧化铁的还原同时进行, 故若采用热天平法则既不能区分每种氧化物的还原或挥发量随时间的变化, 也无法消除煤的挥发份所造成的失重误差, 所以本研究采用化学分析的方法, 使实验结果具有更高的可信度。

1 实验

1. 1 原料和试样的准备

高炉粉尘和转炉粉尘由柳州钢铁厂提供,

两种粉尘的化学成份如表 1 所示:

表 1 粉尘化学成份(%)

组份	TFe	FeO	Zn	Pb	C
高炉尘	12. 01	5. 90	13. 63	7. 05	16. 35
转炉尘	55. 36	50. 37	0. 47	0. 40	3. 01
组份	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
高炉尘	5. 98	12. 00	11. 59	4. 18	
转炉尘	4. 63	6. 61	3. 34	2. 02	

1. 2 实验方案

将转炉尘和高炉尘按 1. 5: 1 的比例与无烟煤粉混合后, 在圆盘造球机上造出直径为 10mm 的五种球团。如将碳氧摩尔比为 1 时的过量碳定义为 0, 则本项研究所采用的五种球团的成分、配煤粒度和过量碳如表 2 所示。

1. 3 实验方法

实验在内插刚玉管的碳管炉内进行, 炉内以 100 mL/min 的速率通入高纯氮气保护。生球团预热到 200 ℃后, 装入钼丝网袋中吊入炉内恒温区, 在预定时间内还原后取出, 在水中激冷。球团烘干后, 采用化学分析的方法确定还原球团中的锌、铅和全铁含量, 假设球团中的全铁量在还原过程中保持不变, 则球团中的铅挥发率(HPb)采用以下公式计算:

$$HPb = 1 - \frac{Pb\% \cdot TFe_0\%}{Pb_0\% \cdot TFe\%} \quad (1)$$

① 收稿日期: 1996- 08- 13; 修回日期: 1996- 10- 02 王东彦, 男, 34 岁, 博士后

表 2 生球团化学成分(%)、配煤粒度和过量碳(%)

样号	Zn	Pb	TFe	MFe	FeO	C	煤粉粒度(< 74μm)	过量碳
1	5.15	2.12	30.89	4.88	14.83	9.12	95%	0
2	4.38	2.24	33.93	3.76	19	9.12	40%	0
3	4.22	2.16	33.31	3.44	20	9.12	10%	0
4	4.04	2.07	32.40	4.09	24	15.02	95%	5.9
5	3.86	1.97	30.00	4.17	36	18.20	95%	9.08

式中 TFe% 为还原球团的全铁含量, TFe₀ 为生球中的全铁含量, Pb% 为还原球团铅含量, Pb₀% 为生球团中的铅含量。

2 实验结果

为了确定温度对铅挥发速率的影响, 还原实验在 1 100~ 1 300 ℃之间的 5 种温度下进行。图 1 表明, 铅的挥发率与挥发时间呈直线关系, 说明其挥发速度在一定温度下为常数。由直线斜率可求出铅的挥发速率常数 *K*, 计算结果表明, 还原温度从 1 100 ℃增加到 1 300 ℃时, *K* 值增加了 3 倍, 说明还原温度对铅的挥发速率有显著的影响。

煤粉粒度对铅挥发速率的影响如图 2 所示, 由图 2 可知, 不同煤粉粒度下, 相同还原温度和还原时间所对应的铅的挥发率均无变化, 这与图 3 所示的不同的过量碳含量对铅挥发速度影响的情况相同, 说明铅挥发速率不受煤粒度和过量碳含量的影响。

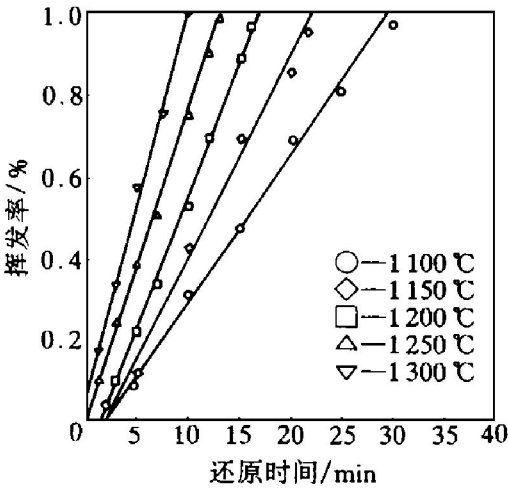


图 1 还原温度对铅挥发速率的影响

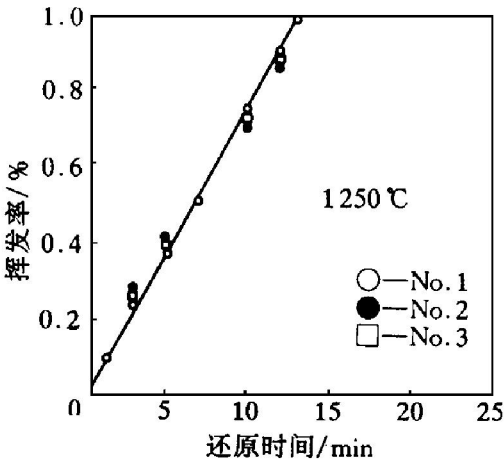


图 2 煤粉粒度对铅挥发速率的影响

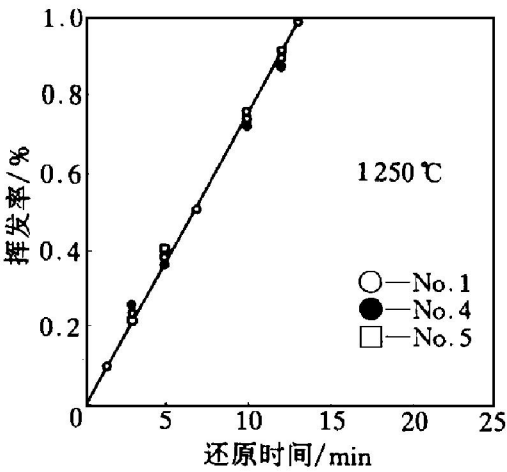


图 3 过量碳对铅挥发速率的影响

3 实验结果分析

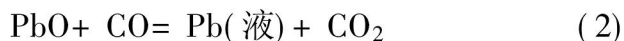
3.1 关于煤粒度和过量碳含量对铅挥发速率影响的讨论

不同过量碳含量和煤粉粒度对铅挥发速率有显著影响是碳的气化反应为铅挥发速率限制性环节的必要条件^[3-6], 因此, 煤粉粒度和过量碳含量的改变均未影响锌铅挥发速率的试验结果, 排除了碳的气化反应是铅挥发限制性环

节的可能性。

3.2 铅挥发表观活化能

所采用的含锌铅高炉粉尘中的含铅物相为氧化铅^[2], 且铅氧化物与固体碳之间的反应以间接方式进行^[3-6], 加之铅的沸点为1525℃, 因此, 在1100~1300℃的实验温度下, 球团中铅的挥发过程可以式(2)~(4)表达。



将由图1求出的各温度下的铅挥发速率常数按 Arrhenius 公式进行处理可得图4, 由此可得1100~1300℃之间铅的挥发的表观活化能为88.74 kJ/mol。

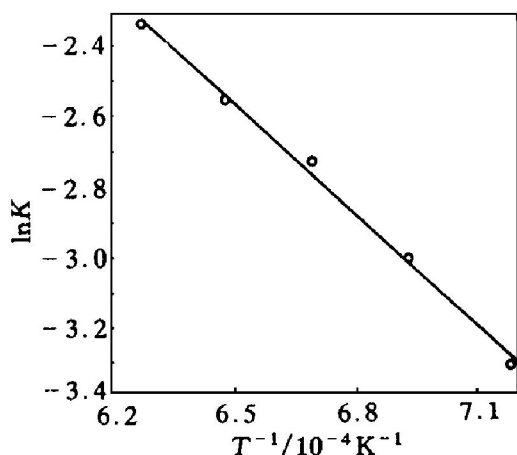


图4 铅挥发 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系

88.74 kJ/mol 与 $1/2$ 铅蒸发反应的热焓值87.78 kJ/mol 相近, 则按以往的研究结果^[7], 铅的挥发速率应为铅液蒸发反应与铅蒸气的扩散共同控制。

3.3 铅挥发动力学模型

由于球团中还原出的铅很少, 且根据锌-铅和锌-铁等温相图^[8], 铅中几乎不溶解还原的锌和铁, 因此, 还原出的铅可视为纯铅, 铅液蒸发时可能存在的阻力为: ① 铅的蒸发反应; ② 铅蒸气通过铅液表面气膜层的扩散。在两部分阻力都不能忽略的情况下, 即混合限制性环节下, 其动力学方程可经以下步骤导出。

单位面积铅液蒸发到表面气相边界层中的

速率 W_1 可以式(5)^[7] 表示:

$$W_1 = \sqrt{M_{\text{Pb}}/2\pi RT} \cdot \alpha(p_{\text{Pb}_0} - p) \quad (5)$$

式中 M_{Pb} 为铅的摩尔质量, R 为普适气体常数, T 为还原绝对温度, α 为气体冷凝系数, p_{Pb_0} 为液铅的饱和蒸气压, p 为液铅气相边界层内铅蒸气平均压力。

在一定温度下 $\sqrt{M_{\text{Pb}}/2\pi RT} \cdot \alpha$ 为常数, 且还原出的可挥发铅液面积 S 为常数^[3], 则球团中铅液向气相边界层内的蒸发速率 Q_1 为

$$Q_1 = W_1 \cdot S = K_1 \cdot (p_{\text{Pb}_0} - p) \quad (6)$$

式中 K_1 为 S 与 $\sqrt{M_{\text{Pb}}/2\pi RT} \cdot \alpha$ 的乘积。

单位铅液表面气相边界层内铅蒸气向边界层外扩散的速率 W_2 可以式(7)^[7] 表示:

$$W_2 = [M_{\text{Pb}}(D/\delta)/RT](p - p_1) \quad (7)$$

式中 D 为铅气的扩散系数, δ 为液铅表面气相边界层的有效厚度, p_1 为气相边界层外的铅气压力。

在一定温度和还原条件下, $M_{\text{Pb}}(D/\delta)/RT$ 为常数, 则铅液表面气相边界层中的铅蒸气向边界层外扩散的速率 Q_2 可由式(8)表示:

$$Q_2 = K_2 \cdot (p - p_1) \quad (8)$$

式中 K_2 为 S 与 $M_{\text{Pb}}(D/\delta)/RT$ 的乘积。

因球团中含铅量很少, 以至于球团中铅液气相边界层以外的主要气体组分为CO和CO₂, 其中的铅压可视为零, 即 $p_1 \approx 0$, 因此, 可由式(8)得

$$Q_2 = K_2 \cdot p \quad (9)$$

如式(10)所示: 达到稳态时, 液铅向气相边界层中的挥发速率与铅蒸气通过气相边界层的传质速率相等。

$$Q_1 = Q_2 \quad (10)$$

因此, 表明铅挥发速率 Q 的式(11)可结合式(6)和式(9)得到。

$$\begin{aligned} Q &= \frac{K_1 \cdot K_2}{(K_1 + K_2)} p_{\text{Pb}_0} \\ &= \frac{1}{1/K_1 + 1/K_2} p_{\text{Pb}_0} \end{aligned} \quad (11)$$

式(11)表明铅的挥发速率在下列情形下

保持常数: (1) 液铅蒸发的两种阻力均不能忽略; (2) 两种阻力之一可以忽略。

式(12) 可从铅的挥发率定义式导出。

$$X = Qt/Z = Kt \quad (12)$$

式中 t 为还原反应时间, Z 为生球团中铅总量。

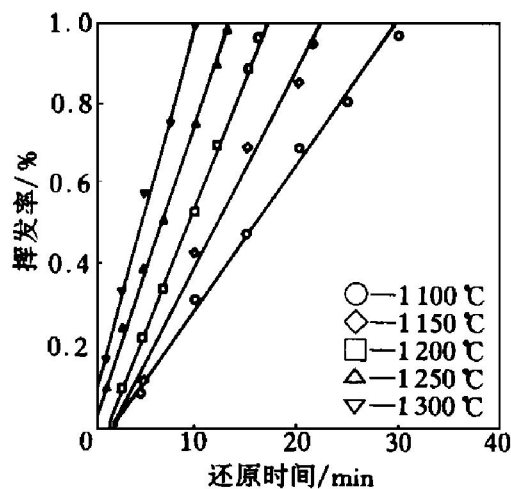


图5 铅挥发动力学模型与实验数据对比
(实线为模型计算数据, 各符号为实验数据)

式(12) 表明: 铅的挥发分数和时间为线性关系, 完全符合图1 由实验得出的挥发率与还原时间的关系。将各温度下按实验结果回归出的 K 值代入(12), 结果如图5 所示。式(12) 的计算结果与实验结果符合很好, 说明铅的挥发限制性环节存在于铅的蒸发过程中。

参考文献

- 1 Jorgen Kohl, MPTI, 1992, 15(6): 98- 102.
- 2 王东彦. 博士论文, 北京: 北京科技大学, 1995: 97- 110.
- 3 Lin I J, Rao Y K. Inst Min Metall Trans Sect C, 1975, 85 (1): C76- C82.
- 4 Guger C E, Maning F S. Met Trans, 1971, 2(11): 3083- 3090.
- 5 Szekly J *et al.* Gas-Solid Reactions. New York: Academic Press, 1976: 65- 69.
- 6 Tannitrof Y N. Metals, (in Russian), 1983, 7(1): 11- 15.
- 7 韩其勇. 冶金过程动力学. 北京: 冶金工业出版社, 1983: 99- 108.
- 8 Massalski T B *et al.* Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Metals Park, Ohio, 1986: 1092, 1128, 1861.

EVAPORATION KINETICS OF LEAD IN CARBON-CONTAINING PELLETS FROM Zn-Pb-BEARING DUSTS

Wang Dongyan, Wang Wenzhong

P. O. BOX 3137, Northeastern University, Shenyang 110006

Chen Weiqing, Zhou Rongzhang, Lin Zongcai

University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083

ABSTRACT The study on the evaporation kinetics of lead in carbon-containing pellets made of Zn-Pb-bearing dusts, in an nitrogen atmosphere and between 1100 °C and 1300 °C, showed that the reduction temperature has significant effects on evaporation rate of lead and that the particle size of coal powder and the extra carbon content have not effects on the evaporation rates. The activation energy 88.74 kJ/mol was calculated for lead evaporation. The rate of lead evaporation is controlled by the lead volatilization reaction and the diffusion of gaseous lead through gas boundary on surface of the liquid lead.

Key words Zn-Pb-bearing dusts carbon-containing pellets evaporation kinetics

(编辑 吴家泉)