选冶试验

高碳高锌含铁粉尘脱锌动力学研究

宋招权
（中南大学研究生院，湖南　长沙　410083）

摘要：利用高碳高锌含铁粉尘自身所含的碳，可以生产高炉预还原球团，同时可有效脱锌。通过脱锌还原动力学研究表明：在给定工艺条件下，球团有较快的脱锌速度，脱锌率可达 90%以上。

关键词：含铁粉尘；脱锌；还原
中图分类号：TF533.2+8　文献标识码：A　文章编号：1000-6532(2001)05-0001-05

钢铁厂含铁粉尘的综合利用，对于减少资源浪费，促进环境保护具有重要意义。含铁粉尘的利用方式大多采用各种造块方法，成型后作为高炉原料，以便充分利用其中的有价元素。但由于 Zn 在高炉内的循环与富集，给高炉操作带来不利影响，因而使高 Zn 含铁粉尘的利用受到限制。

在钢铁厂，高 Zn 含铁粉尘主要来自炼铁工段，由于 Zn 在高炉内的循环富集，使得由高炉煤气带出的粉尘含较高的 Zn。表 1 为宝钢烧结、炼铁各种除尘粉的产生量和粉尘的 TFe、C、Zn 含量。从表中可以看出高炉煤气清洗泥含 Zn 量高，含碳高而且产生量也大。

目前，国内外钢铁厂对高 Zn 含铁粉尘的脱 Zn 处理大致有两种方法，即旋流器分级脱锌和还原法脱锌。前者属于物理方法除 Zn，利用 Zn 主要分布在细粒度粉尘中的特点而分离。在日本，利用小球法处理粉尘，第一步就是用旋流器分级法脱去粉尘中的锌。还原法脱锌是化学方法除锌，利用还原剂将氧化锌还原制成锌蒸气，气化挥发分离。在德国科隆 KHD 试验研究所[1]，将含 Zn 粉尘配碳成 5～10mm 小球团，铺在烧结机所铺底料与烧结料之间。进行烧结时利用球团内部还原气氛把锌还原出来，在废气中收集。前苏联里雅宾斯克钢铁厂[2]也利用还原法预先脱除原料中的锌。

表 1　宝钢各种粉尘的特性

粉尘名称	年产生量/万 t	TFe/%	C/%	Zn/%
高炉原料集尘粉	4.26	29.17	39.77	0.01
出铁场集尘粉	2.436	61.04	3.76	0.10
高炉煤气清洗泥	8.83	41.51	22.19	1.01
料场供烧结、高炉集尘粉	2.553	51.18	3.17	0.018
烧结成品系统集尘粉	2.508	54.15	0.51	0.019
料场矿槽 球团筛分集尘粉	1.896	58.25		0.017
烧结电除尘集尘粉	1.608	48.74	4.24	0.034

对宝钢高碳含铁粉尘利用的研究表明：利用粉尘中自身的碳，生产高炉用预还原球团是可行的。每个成品球的可承受压力大于 2000N，金属化率可达 65%，脱锌率 85%～95%，本文着重讨论了还原过程中脱锌的动力学。

收稿日期：2001-03-23
万方数据
作者简介：宋招权（1973－），男，研究生学历，从事矿物加工工程研究和研究生培养管理工作。

1 研究方法

试验采用的混合料是根据宝钢各种含铁粉尘的年产生量确定各种粉尘的配比，同时考虑到高炉护炉的需要而配加一定量的钛精矿组成的。混合料的化学成分、粒度组成及其他特性分别见表 2～4。

从表可见，混合料主要特点有：(1)含碳高，高达 12.55%的碳可作生产预还原球团的还原剂；(2)粉尘含锌量达 0.304%，大大超过入炉原料含锌小于 0.1%的要求，须预先脱除；(3)物料粒度细，－0.040mm 占 54.27%，成球性指数为 0.837，易于成球。

表 2 混合料的化学成分%

TFe	FeO	CaO	C	Zn	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Ig
45.51	9.34	4.82	12.55	0.304	2.38	7.56	2.52	14.79

表 3 混合料的粒度组成

粒度/mm	+0.150	−0.150 +0.080	−0.080 +0.075	−0.075 +0.040	−0.040
产率/%	18.83	8.71	7.02	11.17	54.27

表 4 混合料的其他特性

堆密度 /g·cm^{-3}	毛细水 /%	最大分子水 /%	成球特性指数
1.314	22.42	10.22	0.837

综合考虑混合原料的各项特性，本次试验研究确定流程为：混料→造球→干燥→还原焙烧→成品。

在粉尘中，Zn 以 ZnO 形式存在，在还原焙烧过程中将发生如下反应：

$$ZnO+CO \longrightarrow Zn(g)+CO_2$$

$$\lg K_p=(-9740/T)+6.12$$

$$C+CO_2 \longrightarrow 2CO$$

$$\lg K_p=(-8916/T)+9.133$$

图 1 中描述的是在总压力为 101kPa 时布多尔反应和脱锌反应的温度与 CO 平衡浓度含量关系曲线。从图中可以看到温度达到 800℃左右时，脱锌可以进行。此时 Zn 蒸汽压为 32kPa[3]，而环境 Zn 蒸汽压为 0，因此脱锌反应可能发生，只是反应较难进行。Zn 的沸点温度为 907℃，只有在高于这一温度情况下脱锌反应才易发生，从图也可见，随着温度的上升，布多尔反应产生的 CO 使还原气氛增强，而 ZnO 还原反应所需 CO 浓度降低，使脱锌反应更容易进行。

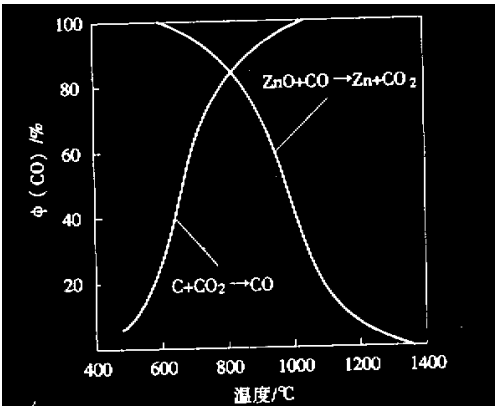

图 1 布多尔反应和脱锌反应平衡 CO 浓度与温度关系

关于动力学模型的选择，文献报道的较少。对于含锌量高的锌冶炼，ZnO 还原产物是气体，无固体产物生成，因此在还原过程中，固体颗粒尺寸会不断变小，反应前后颗粒尺寸变化很大。这一气—固反应动力学模型属于收缩的固体反应动力学模型。对于含锌很低的粉尘球团来说，所含锌即使全部被脱除，对整个球团颗粒大小和结构的影响也很小；另一方面，由于还原产物是气态而非凝聚相，没有新相的形成，因而不存在反应的孕育期、诱导期，不存在新相汇合和新旧两相界面的推移。对整个反应过程而言未反应核模型

万方数据

在不断缩小,因此本研究采用收缩未反应核模型进行脱锌反应的动力学分析。

2　试验过程及结果分析

2.1　还原动力学限制性环节的确定

对于收缩未反应核动力学模型,还原时间与脱除率关系如下:

$$\tau=\frac{r_0^2\rho}{2D_eC_0}[1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)]+\frac{r_0\rho}{KC_0}[1-(1-F)^{1/3}] \quad (1)$$

式中 τ——还原反应所需要时间(s);F——脱锌率/%;D_e——扩散系数(m^2/s);K——化学反应速度常数(m^2/s);r_0——氧化物颗粒半径(m);ρ——球团中原始氧化物浓度(mol/L);C_0——还原气体初始浓度(mol/L)。

将方程(1)变换为 $Y=aX+b$　　(2)

其中 $Y=\tau/[1-(1-F)^{1/3}]$

$X=[1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)]/[1-(1-F)^{1/3}]$

$a=r_0^2\rho/(2D_eC_0)$,$b=r_0\rho/(KC_0)$

$K/D_e=\frac{2a}{br_0}$

在动力学研究方面,在直径为 50mm 卧式管炉中进行等温静态还原焙烧试验。试验采用平均粒径为 12.24mm 的干燥球团。表 5 为在大气气氛中,950℃下不同焙烧时间的脱锌试验结果。

表 5　950℃静态焙烧不同时间的脱锌率

焙烧时间/min	0	10	20	30	40	50	60
脱锌率/%	0	30	41.3	49.7	60.1	66.3	69.2

将试验结果代入方程(2)中,可得到回归方程(图 2)。

将回归系数代入 $K/D_e=2a/(br_0)$,则 $K/D_e=2246$。可见,还原过程中化学反应速率远远大于气体扩散速率,还原过程所利用时间主要花在气体扩散上,即脱锌过程主要受扩散控制。

万方数据

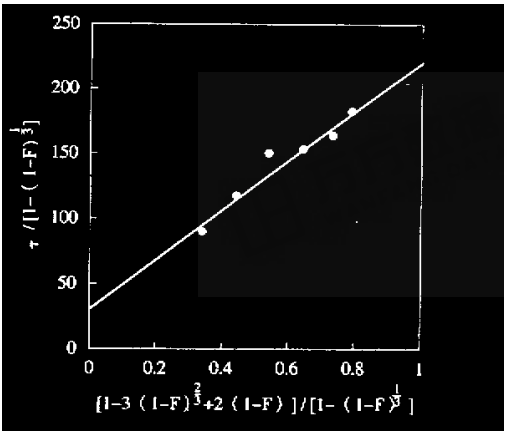

图 2　方程(2)线性回归

$Y=29.7091+200.194X$

2.2　温度对脱锌的影响

一般情况下,研究温度对还原反应的影响是这样进行的:在同一温度下进行不同时间试验,求出该温度下的扩散系数;再根据不同温度下的扩散系数,求得活化能,其工作量较大。而本试验研究已确定脱锌反应是扩散控制,因此可根据以下推导先求出活化能,再求出不同温度 下的扩散系数。方程(1)简化如下:

$$\tau=\frac{r_0^2\rho}{2D_eC_0}[1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)] \quad (3)$$

根据克拉柏龙方程:

$$C_0=\frac{n}{V}=\frac{P}{RT}=12.188/T \quad (4)$$

温度对扩散系数 De 的影响可用阿仑尼乌斯公式

$$De=D_0\exp(-E/RT) \quad (5)$$

来表示。式中 E 为气体扩散的表观活化能(kJ/mol)。

因此,方程(3)同样可变成如下形式:

$$y=mx+n \quad (6)$$

其中　$y=\ln\{[1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)]\cdot T\}$

$x=1/T$

$$m = -E/R$$

$$n = \ln \frac{24.376 \tau D_0}{r_0 \rho}$$

在静态焙烧试验中，研究了温度对脱锌率的影响。把焙烧时间固定在 20min，在 850℃～1100℃的温度范围内，所得到的温度与脱锌率关系见表 6。可见，在较低温度下，脱锌率很低，随着温度的升高，锌的脱除率迅速增大。

表 6　不同温度静态焙烧 20min 的脱锌率

焙烧温度/℃	850	900	950	1000	1050	1100
脱锌率/%	1.45	25.98	41.77	60	80.4	91.3

将表 6 中的数据代入方程(5)中，可得到一线性方程(图 3)，进而推算出表观活化能 E＝246.24kJ/mol，D_0＝410930。因此有：

$$De = 410930 \exp(-29617/T) \qquad (7)$$

根据方程(7)可求出不同温度下的扩散系数，见表 7。

表 7　不同温度下的扩散系数

温度/℃	850	900	950	1000	1050	1100	1200
$De \times 10^6$ /$m^2 \cdot s^{-1}$	1.45	4.47	11.88	32.5	78.1	176	761

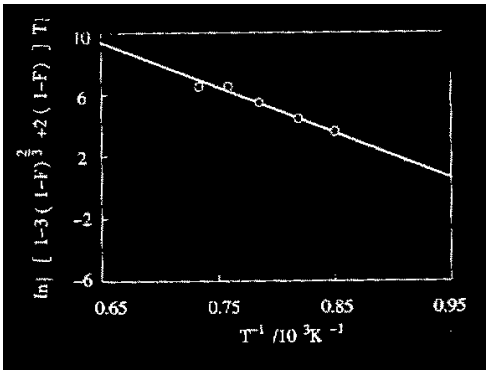

图 3　方程(5)描述的一元回归方程

图 3 描述的是方程(5)的回归线，从图中可见，在 900℃以上时，试验结果与方程(5)有良好的吻合性，当温度低于 900℃时，由于

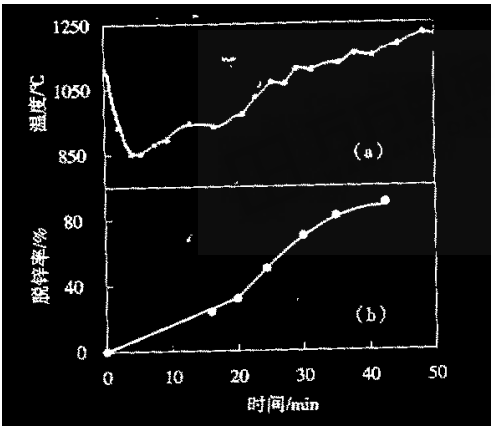

图 4　连续取样焙烧时间、焙烧温度与脱锌率的关系

脱锌过程可能处于混合控制，因此出现偏差。

将方程(6)代入方程(3)，可以推出一个描述脱锌率与温度及时间的关系式，利用此关系可作出不同温度、不同时间下的脱锌率曲线，结果表明，温度对脱锌率影响很大，温度在 1150℃以上时，锌很快被脱除。

2.3　在回转窑中的运行结果

在静态试验基础上进行动态试验(扩大试验)。动态试验在 Φ300mm(内径)×1400mm 回转窑中进行，回转窑转速 0.6r/min，以柴油为燃料。图 4 描述了扩大试验中，一连续取样焙烧过程中时间及温度与脱锌率的关系。图 4a 是从球团入窑到成品出窑，窑内温度的变化曲线。图 4b 表明，随着温度升高和过程的进行，锌的脱除率很快提高，最后达到 90%以上。

表 8 是动态试验部分结果。

表 8　不同温度、时间下焙烧球团脱锌率对比

焙烧温度/℃	焙烧总时间/min	高温保持时间(>1150℃)/min	每个成品球承受压力/N	脱锌率/%
850～1050	20		1500	78
1050～1200	48	16	2850	90

1080～1210	45	20	2890	94
1100～1210	30	13	2640	87

从表 8 可看出,随着焙烧温度的升高,在较短时间内,也能得到理想的成品球。每个成品球可承受压力大于 2000N,脱锌率在 90% 以上。

3 结　　语

采取干燥球直接入回转窑工艺,可得到性能良好的高炉用预还原球团,为高碳高锌含铁粉尘的利用提供了有效途径。当球团粒径在 12～18mm,焙烧温度 1100～1200℃,高温保持时间 20min 左右时,每个成品球可承受压力大于 2000N。对脱 Zn 动力学的研究表明,采用收缩未反应核模型得出的理论值与试验值良好吻合,还原过程受扩散控制,E = 246.24kJ/mol。在给定工艺条件下,脱锌过程较易进行,脱锌率达 90%以上。

参考文献:

1 刘振达,等译. 含锌粉尘利用途径的探讨[J]. 国外烧结球团,1988(1):33.

2 刘振达译. 论在里雅宾斯克钢铁厂高炉中锌的行为[J]. 国外钢铁,1984(12):1.

3 徐采栋,等. 锌的冶金物理化学[M]. 上海:上海科技出版社,146～151.

Study on Dezincing Dynamics of Iron Dust Containing Zn and C

SONG Zhao-quan

(Central South University,Changsha,Hunan,China)

Abstract:Iron dust containing Zn and C can be used as feed materials for production of prereduction pellet and dezincing can be reached effctively throngh using C contained in the dust. The results of dezincing reduction dynamics show that under chosen technological conditions,dezincing velocity of the pellet is more quick,and dezincing rate can be reached to above 90%.

Key words:Iron-bearing dust;Dezincing;Reduction

欢迎订阅 2002 年《地质找矿论丛》

《地质找矿论丛》为国家科技部和新闻出版总署批准,由天津地质研究院主办的地学科技期刊,1986 年创刊,国内外公开发行,现为季刊。

《地质找矿论丛》是天津一级期刊、中国科技论文统计源期刊和〈中国科学引文数据库〉来源期刊,并已成为美国〈化学文摘〉(CA)收录期刊,期刊全文入编《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和《万方数据系统科技期刊群》,以多种形式为读者服务。

《地质找矿论丛》主要报道矿产成矿理论与成矿预测、物质成分及综合利用、水文地质和工程地质、环境地质调查与治理、资源勘查工程、矿产品深加工技术、地质矿产技术经济等方面的科研成果、进展评介、研究简报,并不断开拓报道领域与深度。

《地质找矿论丛》每季末月出版,每期订价 5.00 元,全年订价 20.00 元,订户可向本刊编辑部函索订单订阅,订购款一律通过邮局汇寄。也可通过"全国非邮发报刊联合征订服务部"订阅。

《地质找矿论丛》编辑部地址:天津市河西区友谊路 42 号　邮编:300061

联系电话:022－28367243

万方数据