硅锰合金粉尘配碳团块中锌铅和碱金属的脱除研究

许 杰，马国军，张 翔，郑顶立，李治桥，徐 菊
（武汉科技大学 a. 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室；b. 钢铁冶金新工艺湖北省重点实验室，湖北 武汉 430081）

摘要：硅锰合金粉尘是铁合金冶炼过程中产生的固体废弃物，其中含有大量的锰元素以及少量的锌、铅及碱金属。为了更好地回收利用粉尘中的有价金属，减少回收粉尘过程中锌铅及碱金属对冶炼顺行的危害，本文将硅锰合金粉尘压制成块，研究团块碳热还原过程中锌、铅、钾和钠的挥发脱除及动力学规律。研究结果表明：高温有利于碳热还原过程中锌、铅、钾和钠的挥发，当温度为1 550 ℃时，锌和铅的挥发较快，在5 min左右基本完全挥发脱除，其挥发率分别为99.74%和99.00%，钾和钠在加热30 min时其挥发率分别为97.65%和96.66%。Avrami-Erafeev模型能够较好地描述锌的挥发，其挥发受碳的气化反应控制。Jander三维扩散模型能够较好地描述铅、钾和钠的挥发，其挥发受气相扩散控制。锌、铅、钾和钠的挥发活化能分别为26.16、95.77、175.06和261.09 kJ/mol。

关键词：硅锰合金粉尘；挥发脱除；动力学；锌；铅；碱金属
中图分类号：TF09；TF6 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8764(2022)06－0066－10
doi：10.13403/j.sjqt.2022.06.086

Research on removal of zinc, lead and alkali metals from carbon-bearing round drops of Si-Mn alloy dust

XU Jie, MA Guojun, ZHANG Xiang, ZHENG Dingli, LI Zhiqiao, XU Ju
(*Wuhan University of Science and Technology a. Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education; b. Hubei Provincial Key Laboratory for New Processes of Ironmaking and Steelmaking, Wuhan* 430081, *Hubei, China*)

Abstract: Si-Mn alloy dust is the solid waste produced in the process of ferroalloy smelting, which contains a large amount of manganese and a small amount of zinc, lead and alkali metals. In order to better recycle the valuable metals in the dust and reduce the harm of zinc, lead and alkali metals to the smooth smelting process, the Si-Mn alloy dust is pressed into blocks, and the volatilization removal and dynamics law of zinc, lead, potassium and sodium during carbothermal reduction reaction of the blocks are studied. The results show that high temperature is beneficial to the volatilization of zinc, lead, potassium and sodium during carbothermal reduction reaction. When the temperature is 1 550 ℃, zinc and lead volatilize quickly, and they are completely volatilized in about 5 minutes, with the volatilization rates of 99.74% and 99.00% respectively, and the volatilization rates of potassium and sodium are 97.65% and 96.66% respectively when they are heated for 30 minutes. Avrami-Erafeev model can well describe the volatilization of zinc, which is controlled by the gasification reaction of carbon. Jander's three-dimensional diffusion model can well describe the volatilization of lead, potassium and sodium, and its volatilization is controlled by gas phase diffusion. The

收稿日期：2022－08－01；**修回日期**：2022－08－29
基金项目：国家自然科学基金青年科学基金资助项目(51904212)
作者简介：许 杰(1997—)，男，硕士研究生，从事冶金资源综合利用方面研究。
通信作者：马国军(1975—)，男，博士生导师，教授，从事冶金资源综合利用方面研究。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

volatilization activation energies of zinc, lead, potassium and sodium are 26.16, 95.77, 175.06 and 261.09 kJ/mol, respectively.

Key words: Si-Mn alloy dust; volatilization removal; dynamics; zinc; lead; alkali metal

我国是铁合金生产第一大国，据报道，2021 年我国铁合金累计产量为 3 475.5 万吨，其中硅锰合金产量为 1 005 万吨，占比达到合金产量的 28.92%[1]。我国铁合金生产主要采用电热法，生产过程中产生的大量粉尘是铁合金行业主要的污染物之一，冶炼每吨锰系铁合金约产生 250 ~ 300 kg 粉尘[2-3]。硅锰合金粉尘中含有 Zn、Pb、K、Na 和 Cl 等有害元素，属于典型的含重金属粉尘。通常，含有重金属粉尘的回收工艺主要分为两种，即火法和湿法工艺。火法工艺主要是通过碳热还原来回收金属，主要包括回转窑工艺、转底炉工艺、竖炉工艺和还原熔炼工艺[4-5]。湿法工艺是利用氧化锌和氧化铅等金属氧化物能溶于溶剂将其浸出的方法从粉尘中回收金属。

目前，硅锰合金粉尘的回收利用主要采用配料烧结法和球团法通过火法工艺回收利用，部分使用湿法浸出工艺或作为农业肥料使用，一些规模较小的企业采取堆存方式处理[6-8]。火法工艺对于锌、铅等重金属去除效果彻底，伴生的粉尘和残渣均易被回收利用，具有流程简单、原料适应性强、金属回收潜力高等优点[9]。但将硅锰合金粉尘作为烧结原料回收利用，其烧结性能差且会造成有害元素富集的问题[10]。酸浸、碱浸和氨浸等湿法处理工艺对于锌、铅及碱元素(K、Na)的去除效率较低(如对于锌的去除率大多低于 85%)，且处理过程中会产生大量有害废水等不易处理利用的二次产物[11]。若作为肥料回收利用，粉尘中的重金属元素存在损害土壤与危害人体健康的风险。堆放填埋处理不仅造成了资源的浪费且会污染周边环境与人体健康[12]。

本文采用将粉尘配碳后压制成团，采用火法工艺回收利用各种有价金属，粉尘中硅、锰的氧化物被还原成金属颗粒留在渣中，锌、铅及碱元素则在还原过程中挥发进入烟气，金属颗粒与烟气经收集均可被回收利用，可更好地实现有价金属元素的回收利用；此外，本文探究团块在还原过程中，不同试验条件下粉尘的易挥发组分(Zn、Pb、K 和 Na)的脱除规律，并建立反应动力学模型，可为硅锰合金粉尘的资源化利用提供理论指导。

1　原料性能与研究方法

1.1　试验原料

试验使用的原料主要包括硅锰合金粉尘、还原剂石墨粉和纯化学试剂 $Ca(OH)_2$，其中硅锰合金粉尘来自于国内某铁合金厂，主要以布袋收集法收集。该粉尘粒度较大且含有大量块状凝结团，故试验前需将其烘干处理后破碎到粒度为 -0.074 mm。通过 ICP 对硅锰合金粉尘的化学组成进行检测，结果如表 1 所示。由表 1 可知：该粉尘中含有大量的 MnO(26.82%)和 SiO_2(30%)，且 C 质量分数较高为 12.69%；粉尘中的碱金属及铅、锌总量高，K_2O、Na_2O、PbO 和 ZnO 质量分数分别为 7.26%、1.58%、0.57% 和 2.33%。对硅锰合金粉尘样品的物相组成进行分析，结果如图 1 所示。由图 1 可知，其主要物相组成为 SiO_2、$CaCO_3$、$K_2Ca(SO_4)(H_2O)$、Mn_2O_3。

1.2　试验方法

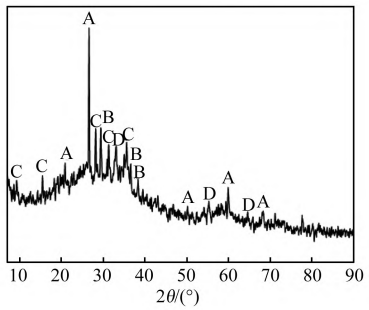
将硅锰合金粉尘经过破碎机破碎处理后，选用石墨做还原剂，加入 $Ca(OH)_2$ 调整球团碱度，在不同还原温度和时间条件下进行试验。按 C 和 O 物质的量比为 1.0 计算还原剂的配入量，同时调整球团二元碱度为 1.0。将原料充分混匀后在实验室条件下制备成圆柱样(15 mm × 10 mm)，并烘干后备用。试验主体设备为立式管式炉，如图 2 所示。将管式炉分别加热至1 250、1 350、1 450 和1 550 ℃，试验用保护气为 Ar(气体流量为 3 L/min)。待炉温稳定后，将干燥好的球团放入刚玉坩埚同时外套

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1 硅锰合金粉尘的主要化学组成(质量分数)

Table 1 Main chemical composition of Si-Mn alloy dust %

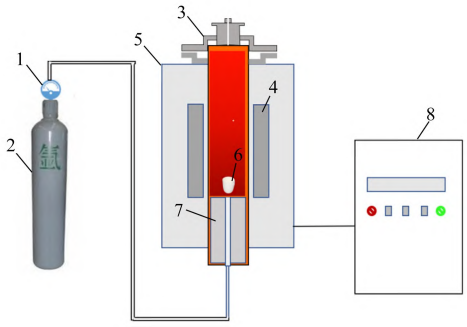
SiO_2	MnO	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	ZnO	PbO	K_2O	Na_2O	S	C	Cl
30.00	26.82	6.01	4.26	1.66	3.34	2.33	0.57	7.26	1.58	1.49	12.69	1.99



A—SiO_2；B—$CaCO_3$；C—$K_2Ca(SO_4)(H_2O)$；D—Mn_2O_3。

图 1 硅锰合金粉尘的 X 射线衍射结果

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of Si-Mn alloy dust



1—流量计；2—气瓶；3—炉盖；4—硅钼棒；5—电炉炉体；6—试验样品；7——耐火砖；8—程序控制柜。

图 2 高温还原试验设备示意

Fig. 2 Diagram of experimental equipment for high temperature reduction

石墨坩埚，然后将坩埚一起放入炉子恒温区，在设定的温度和时间下进行还原试验，还原过程中对挥发的烟气进行收集。试验结束后，通过化学分析的方法分析试验前后球团碱金属及其铅和锌的质量分数，按照公式(1)计算球团碱金属及其锌和铅的挥发率。

$$\alpha = \frac{m_0 \times x_0 - m_1 \times x_1}{m_0 \times x_0} \times 100\%$$

式中：α 为元素挥发率,%；m_0 为试样初始质量，g；x_0 为试样中目标元素初始质量分数,%；m_1 为还原后试样质量，g；x_1 为还原后试样中目标元素质量分数,%。

将试验所得结果与不同动力学模型进行拟合，分析讨论其还原过程中的挥发动力学规律。

1.3 分析方法

利用电感耦合等离子体－原子发射光谱法(仪器型号为 IRIS Advantage ER/S)对硅锰合金粉尘和还原前后试样进行化学分析，分析试验前后球团碱金属及其铅和锌的质量分数变化。同时，采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(Cu 靶为 Kα 辐射、管电压为 40 kV、管电流为 40 mA、2θ 扫描范围为 10°～80°)对硅锰合金粉尘和收集所得的挥发产物分析其物相组成。

为了能够清楚了解挥发产物的显微结构，将样品置于导电胶上进行喷金处理，使用 Nova NanoSEM400 型场发射扫描电子显微镜(SEM)和 350PentaFETX-3 型能量色散 X 射线能谱仪器(EDS)对团块挥发产物进行显微形貌观察分析。

2 结果与讨论

2.1 Zn、Pb、K 和 Na 的挥发脱除

在 1 250～1 550 ℃温度范围内，Zn、Pb、K 和 Na 的挥发率随时间的变化如图 3 所示。由图 3 可以看出：随着温度的升高，4 种元素的挥发率与温度均呈正相关的关系；随还原时间的增加，还原挥发越彻底。

在还原剂石墨存在的条件下，球团中锌、铅的挥发可由式(2)～(6)表达，通过热力学软件 Factsage8.1 计算各反应方程标准吉布斯自由能，结果如图 4 所示。结合各方程式与图 4 分析可知，在试验起始阶段，金属氧化物与还原剂石墨直接接触发生直接还原，锌和铅还原的主要化学反应为式(2)、(3)。随着直接还原的进行，粉尘中部分金属被还原出来且生成了少量的 CO，随后生成的 CO 也参与金属氧化物的还原并生成 CO_2，同时发生碳的气化反应(6)，进一步生成 CO，锌和铅的还原逐渐被间接还原取代，此时主要的化学反应为(4)和(5)。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

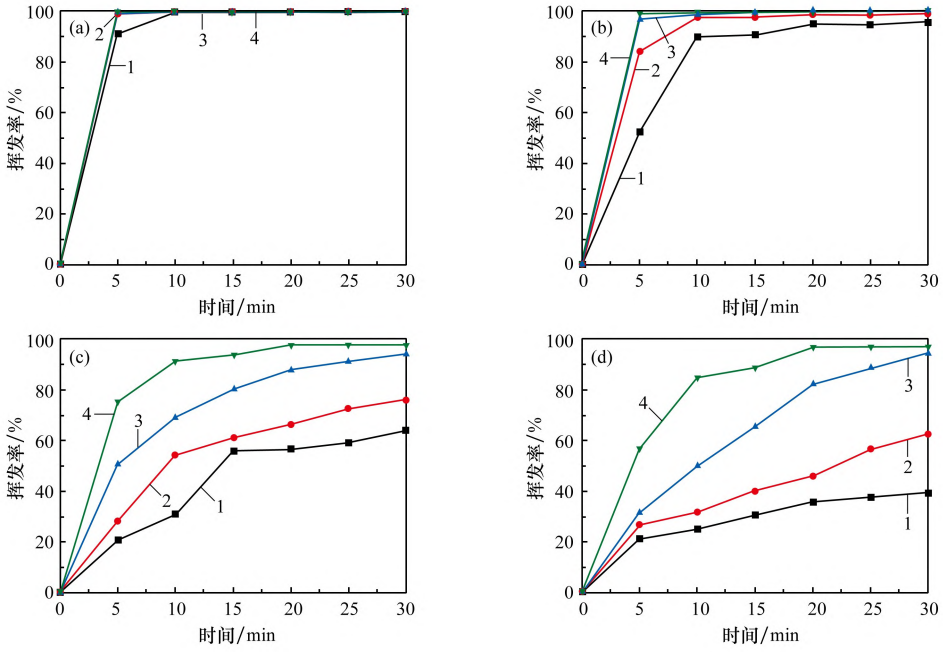
$$ZnO(s)+C(s)=Zn(g)+CO(g)\quad \Delta G^{\theta}=363\ 101-295.1\cdot T\ J/mol \tag{2}$$

$$PbO(s)+C(s)=Pb(l)+CO(g)\quad \Delta G^{\theta}=101\ 204-176.9\cdot T\ J/mol \tag{3}$$

$$ZnO(s)+CO(g)=Zn(g)+CO_2(g)\quad \Delta G^{\theta}=192\ 039-120.55\cdot T\ J/mol \tag{4}$$

$$PbO(s)+CO(g)=Pb(l)+CO_2(g)\quad \Delta G^{\theta}=69\ 857-2.345\cdot T\ J/mol \tag{5}$$

$$C(s)+CO_2(g)=2CO(g)\quad \Delta G^{\theta}=171\ 062-174.55\cdot T\ J/mol \tag{6}$$

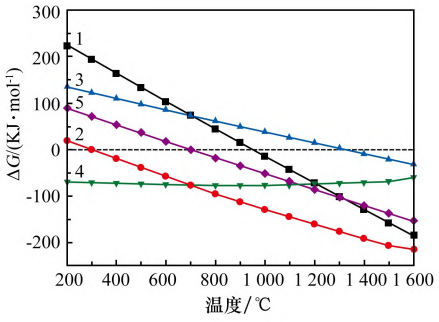


（a）Zn；（b）Pb；（c）K；（d）Na

温度/℃：1—1 250；2—1 350；3—1 450；4—1 550。

图 3　不同温度下锌、铅、钾、钠的挥发率与还原时间的关系

Fig. 3　Relation between the volatilization rates and reduction time of zinc, lead, potassium and sodium at different temperatures



1—式(2)；2—式(3)；3—式(4)；4—式(5)；5—式(6)。

图 4　温度为 200～1 600 ℃时化学反应(2)～(6)的吉布斯自由能变化

Fig. 4　Gibbs free energy change of chemical reactions (2)～(6) in the temperature range of 200～1 600 ℃

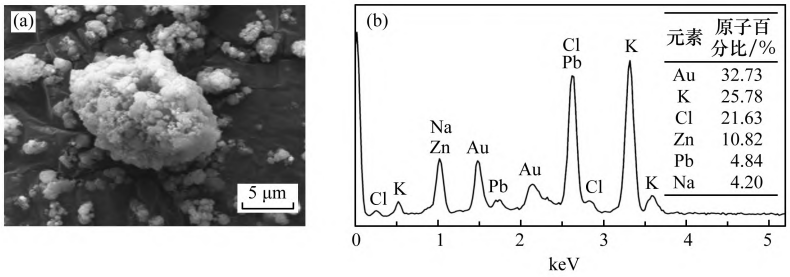
锌的挥发温度为 906 ℃，试验温度区间为 1 250～1 550 ℃，远高于 906 ℃，故还原挥发速度较快。由图 3 可知，在试验温度下碳热还原 5 min，锌基本上完全挥发脱除。当试验温度低于1 350 ℃时，铅的挥发率在前 10 min 急剧增加；而当试验温度高于 1 450 ℃时，铅在 5 min 内基本挥发脱除完全。在硅锰合金粉尘中，ZnO 与 PbO 的质量分数较低，在已有试验条件下，锌和铅的挥发认为是铅和锌的氧化物首先被还原成金属锌和铅，随后通过气流夹带以纯的金属蒸汽形式挥发出来。金属锌在 1 200 ℃的平衡蒸汽压约为 1 043.65 kPa，金属铅在 1 290 ℃的蒸汽压约为 6.7 kPa[13-14]，因此锌的挥发脱除比铅容易。

K 和 Na 在碳热还原过程中易与 Cl 元素结合形成氯化物。KCl 和 NaCl 的熔点低，分别为 773 ℃和 800.7 ℃，沸点分别为 1 500 ℃和

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1 465 ℃。KCl 和 NaCl 在 1 200 ℃时的饱和蒸汽压为 18.404 kPa 和 10.836 kPa，温度越高则饱和蒸汽压越大[15-16]。在本文试验温度下，钾和钠的挥发认为是以 KCl 和 NaCl 的形式。由图 3 可知，钾和钠的挥发受温度影响显著，其挥发率均随温度的升高而升高；1 250 ℃下碳热还原 30 min 时，钾和钠的挥发率分别为 63.87% 和 39.19%，而在 1 550 ℃时分别为 97.65% 和 96.66%。可见温度越高挥发脱除效果越好，反应时间越长挥发脱除越彻底。

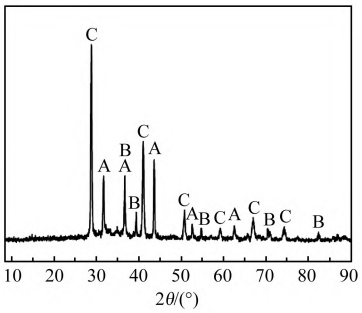
团块挥发产物显微形貌和 XRD 分析分别如图 5、6 所示。由图 5 可知，其挥发产物为多颗粒聚集态的形式存在，其主要元素为 Zn、Pb、K、Na 和 Cl。结合图 5、6 可知，Zn 和 Pb 以纯金属相存在，而 K 和 Na 则以氯化物形式存在。由于钠离子与钾离子化学价相同，电负性相近(Na 和 K 的电负性分别为 0.9 和 0.8)[17]，因此氯化钾中的部分钾离子被钠离子取代，形成了 $Na_{0.100\,2}K_{0.899\,8}Cl$ 化合物，K、Na 在还原过程中与 Cl 形成氯化物，并以氯化物的形式挥发[18-22]。



(a) 挥发产物 SEM 图；(b) 图(a)颗粒 EDS 能谱图

图 5 挥发产物的 SEM-EDS 分析结果

Fig. 5 SEM-EDS map of volatile products



A—Pb；B—Zn；C—$Na_{0.1002}K_{0.8998}Cl$。

图 6 挥发产物的 XRD 分析结果

Fig. 6 XRD diagram of volatilization products

2.2 动力学分析

内配碳球团在惰性气氛下的自还原反应在起始阶段主要为金属氧化物与还原剂的紧密接触发生的直接还原反应。随着反应的进行，氧化物被还原，金属氧化物中的氧释放出来与还原剂 C 发生反应产生 CO，还原反应逐渐由间接还原和碳的气化反应组成[23-24]。根据理论及实际情况分析，可采用多孔物料反应模型来描述球团挥发组分自还原挥发过程，其还原机理和步骤主要包括[27]：① 气体在球团内部的扩散；② 碳的气化反应；③ 球团内反应物与产物相界面的还原反应；④ 气体通过还原产物层的扩散。

若认为某挥发组分的还原挥发由碳气化反应控制，则可用数学模型 Avrami-Erafeev 表示其挥发率与时间的关系[25]，如式(7)所示；若认为由反应物与产物相界面上的化学反应控制，则以 Mckwan 方程描述其挥发率与时间的关系[26]，如式(8)所示；若认为挥发组分的还原挥发是由气相扩散所控制，则其还原挥发率可用 Ginstling-Brundshtein 方程和 Jander 方程表达[27]，如式(9)、(10)所示。

$$-\ln(1-\alpha)=kt \tag{7}$$

$$1-(1-\alpha)^{1/3}=kt \tag{8}$$

$$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}=kt \tag{9}$$

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=kt \tag{10}$$

式中：α 为挥发率，%；k 为表观速率常数，min^{-1}；t 为时间，min。

根据以上动力学模型分别处理不同温度下 Zn、Pb、K 和 Na 的挥发率数据，可求得不同温度下的表观速率常数 k，再采用阿伦尼乌斯方程可求得活化能 E：

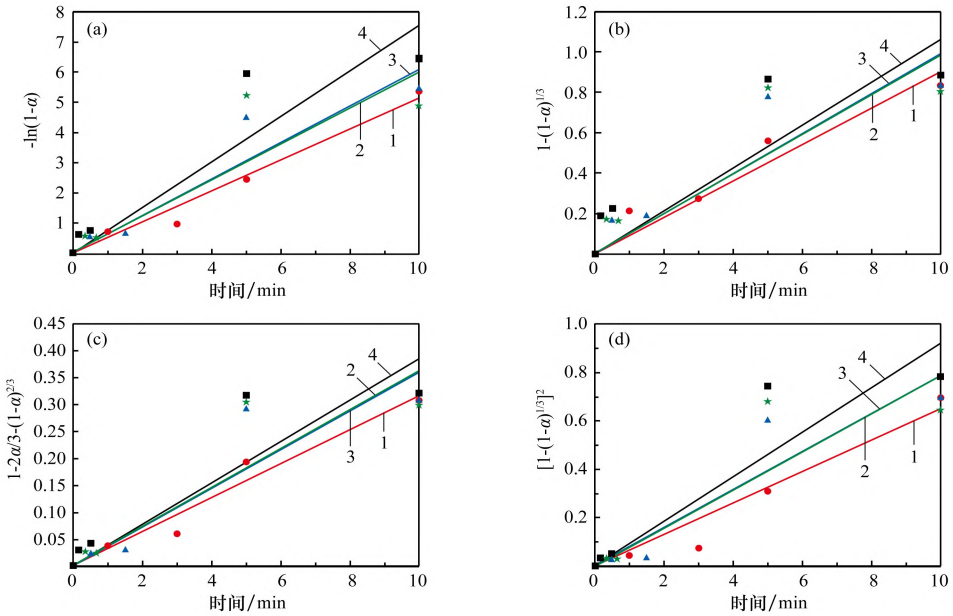
(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{11}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \tag{12}$$

式中：E 为活化能，kJ/mol；A 为指前因子，A 和 k 有相同的量纲；R 为气体常数，取值为 8.314，J/(mol·K)；T 为温度，K。

根据式(12)以 $-\ln k$ 和 $1/T$ 作图算得斜率求出活化能。将所获得的试验数据代入动力学方程作图，结果如图 7～10 所示。

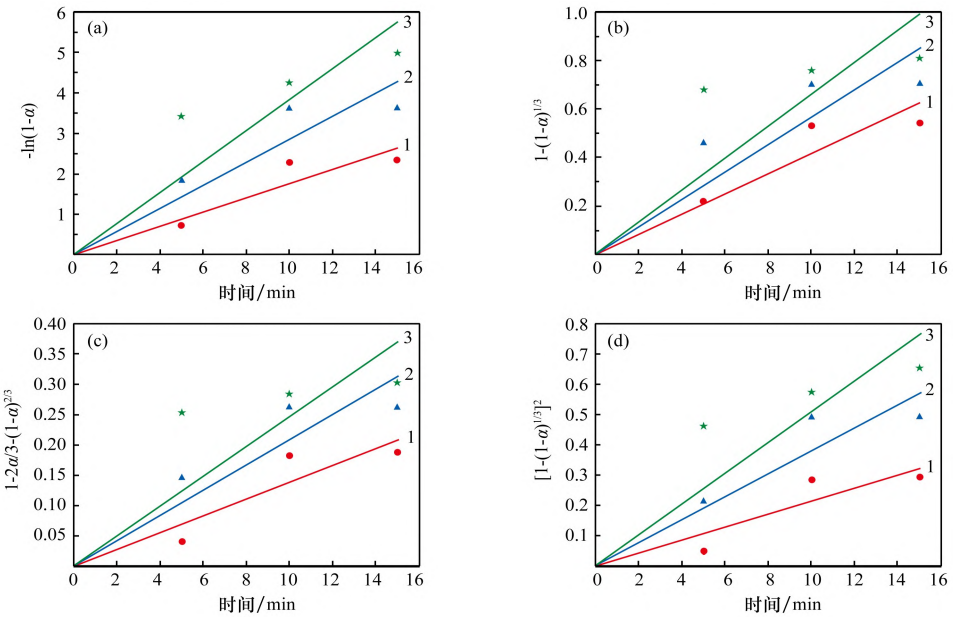


(a) $-\ln(1-\alpha)$；(b) $1-(1-\alpha)^{1/3}$；(c) $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$；(d) $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$

温度/℃：1—1 250；2—1 350；3—1 450；4—1 550。

图 7　不同温度和模型下锌的挥发率与时间的关系曲线

Fig. 7　The relationship between volatilization rate and time of zinc under different temperatures and models



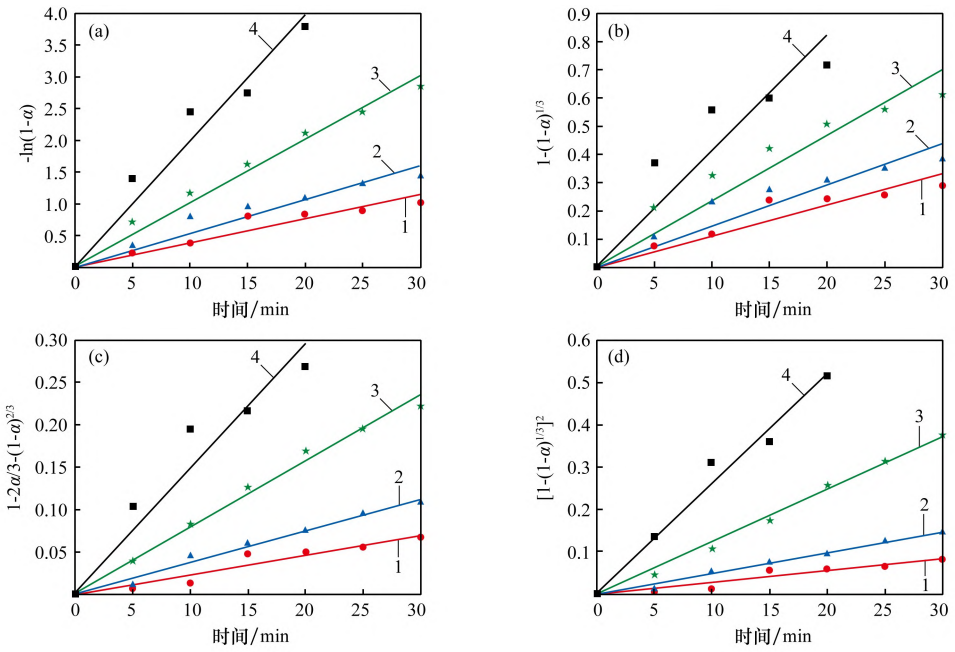
(a) $-\ln(1-\alpha)$；(b) $1-(1-\alpha)^{1/3}$；(c) $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$；(d) $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$

温度/℃：1—1 250；2—1 350；3—1 450。

图 8　不同温度和模型下铅的挥发率与时间的关系曲线

Fig. 8　The relationship between volatilization rate and time of lead under different temperatures and models

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

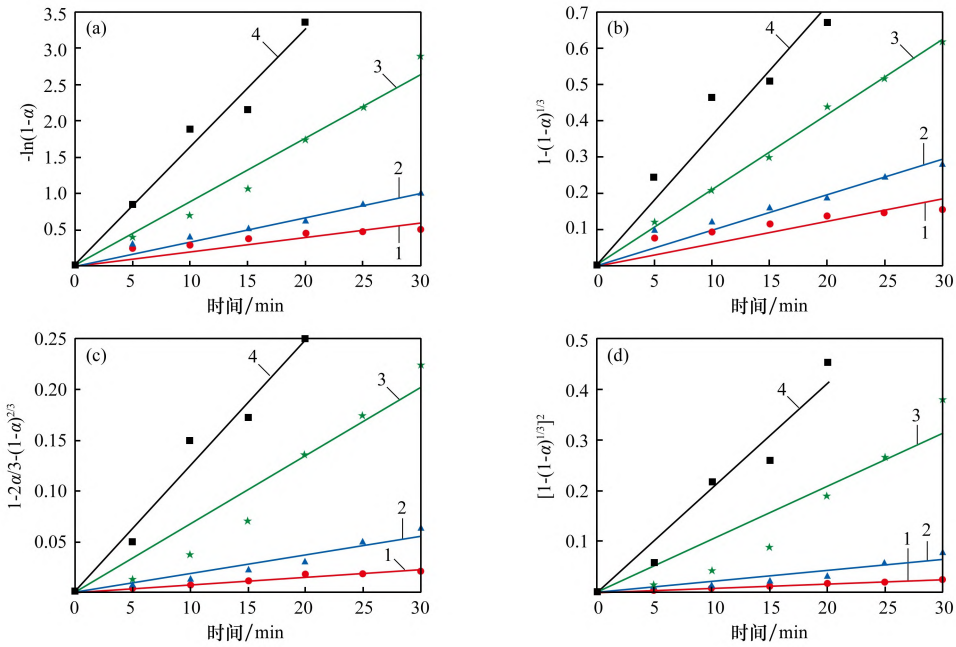


（a） $-\ln(1-\alpha)$；（b） $1-(1-\alpha)^{1/3}$；（c） $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$；（d） $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$

温度/℃：1—1 250；2—1 350；3—1 450；4—1 550。

图 9 不同温度和模型下钾的挥发率与时间的关系曲线

Fig. 9 The relationship between volatilization rate and time of potassium under different temperatures and models



（a） $-\ln(1-\alpha)$；（b） $1-(1-\alpha)^{1/3}$；（c） $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$；（d） $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$

温度/℃：1—1 250；2—1 350；3—1 450；4—1 550。

图 10 不同温度和模型下钠的挥发率与时间的关系曲线

Fig. 10 The relationship between volatilization rate and time of sodium under different temperatures and models

由图 7 ~ 10 求出各拟合直线的斜率，进而求得各模型下的挥发率常数 k，结果如表 2 所示，再根据阿伦尼乌斯方程以 $-\ln k$ 和 $1/T$ 作图如图 11 所示。

由图 11 求得的斜率可用于计算反应活化能，结果如表3 所示。由表3 可以看出，锌和

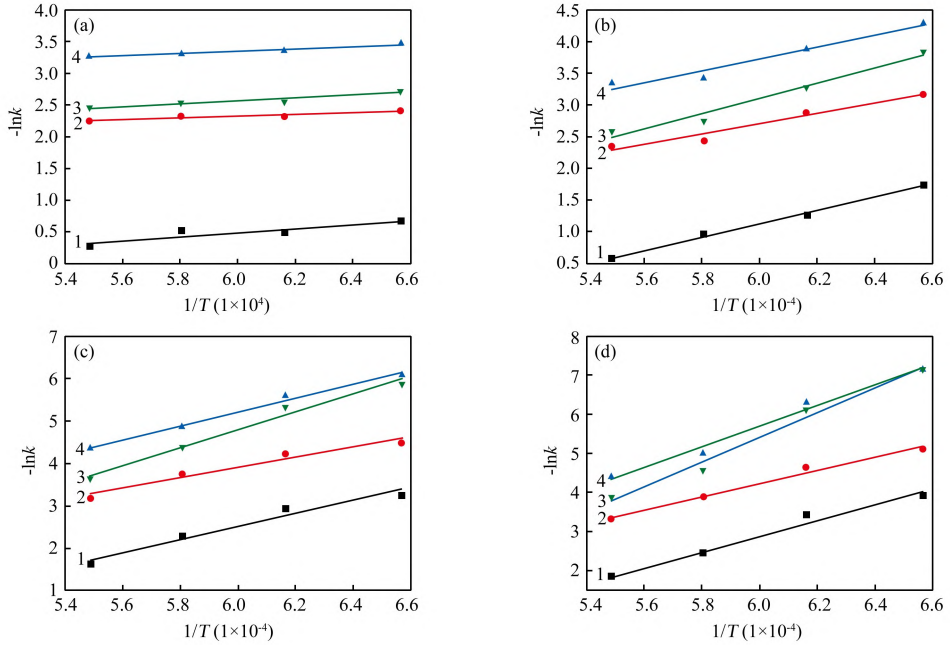
(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2　不同动力学方程在不同温度下的挥发速率常数值

Table 2　Values of volatilization rate constants at different temperatures for different kinetic equations

元素	方程编号	速率常数(k)							
		1 250 ℃	R^2	1 350 ℃	R^2	1 450 ℃	R^2	1 550 ℃	R^2
Zn	(7)	0. 513 8	0. 988	0. 608 7	0. 947	0. 600 3	0. 878	0. 755 3	0. 918
	(8)	0. 089 9	0. 973	0. 098 7	0. 914	0. 098 1	0. 875	0. 106 1	0. 876
	(9)	0. 031 7	0. 982	0. 036 1	0. 915	0. 036 3	0. 894	0. 038 4	0. 900
	(10)	0. 064 8	0. 971	0. 078 7	0. 932	0. 078 6	0. 884	0. 085 4	0. 858
Pb	(7)	0. 176 0	0. 966	0. 285 0	0. 960	0. 383 0	0. 944	—	—
	(8)	0. 042 0	0. 967	0. 057 0	0. 941	0. 066 0	0. 903	—	—
	(9)	0. 013 8	0. 956	0. 020 8	0. 955	0. 024 6	0. 903	—	—
	(10)	0. 021 3	0. 946	0. 038 1	0. 965	0. 051 0	0. 940	—	—
K	(7)	0. 038 1	0. 974	0. 053 2	0. 982	0. 100 5	0. 994	0. 198 1	0. 954
	(8)	0. 011 0	0. 970	0. 014 6	0. 971	0. 023 3	0. 975	0. 041 1	0. 920
	(9)	0. 002 3	0. 971	0. 003 7	0. 995	0. 007 8	0. 997	0. 013 0	0. 941
	(10)	0. 002 8	0. 971	0. 004 8	0. 996	0. 012 3	0. 998	0. 026 0	0. 964
Na	(7)	0. 019 8	0. 952	0. 033 1	0. 990	0. 087 9	0. 991	0. 163 0	0. 973
	(8)	0. 006 1	0. 947	0. 009 7	0. 985	0. 020 8	0. 999	0. 036 0	0. 952
	(9)	0. 000 8	0. 992	0. 001 9	0. 978	0. 006 7	0. 974	0. 012 4	0. 969
	(10)	0. 000 8	0. 994	0. 002 2	0. 967	0. 010 4	0. 944	0. 020 6	0. 976

注：R^2 为相关系数。



(a) Zn；(b) Pb；(c) K；(d) Na

1—式(7)；2—式(8)；3—式(9)；4—式(10)。

图 11　$-\ln k$ 与 T^{-1} 的关系

Fig. 11　Relations of $-\ln k$ and T^{-1}

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

铅的挥发以各个限制环节模型计算所得的活化能较小，这表明在硅锰合金粉尘含碳压块还原过程中，锌和铅的还原挥发较易。其中锌的还原挥发与文献[28]以纯氧化锌配加石墨还原过程的研究结果相比活化能小，这表明硅锰合金粉尘中其他元素的存在可能对锌的还原产生有利影响，使反应的活化能降低。由表3还可看出，钠的挥发率代入各模型计算所得活化能均大于钾，表明含钠相比含钾相难还原挥发，这与WANG等[29]的研究结果相似。试验中，团块碱度为1.0且没配加任何助熔剂。文献[30]研究了含氟高炉渣中碱金属还原动力学，研究结果表明，提高碱度与助熔剂氟化钙质量分数有利于碱金属的还原，因此，提高碱度或添加助熔剂可能降低硅锰合金粉尘中碱金属还原反应活化能。

表3 活化能计算值

Table 3 Calculated value of activation energy

动力学方程	活化能/(kJ·mol^{-1})			
	Zn	Pb	K	Na
$-\ln(1-\alpha)=kt$	26.16	85.13	127.60	167.84
$1-(1-\alpha)=kt$	11.37	49.60	101.06	139.98
$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}=kt$	13.59	63.69	136.74	219.06
$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=kt$	19.36	95.77	175.06	261.09

依据活化能大的环节是提高整个过程速率的限制性环节的原则[23]，由表3可知，Zn的挥发以Avrami-Erafeev模型所求得活化能最大，Pb、K和Na的挥发以Jander方程建立的数学模型所求得活化能最大。因此还原过程中碳的气化反应为Zn挥发过程的控速环节，其机理函数为$-\ln(1-\alpha)=kt$，计算活化能为26.16 kJ/mol。气相扩散为Pb、K和Na挥发过程的控速环节，其机理函数均为$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=kt$，活化能分别为95.77、175.06和261.09 kJ/mol。

3 结 论

（1）在硅锰合金粉尘含碳压块的碳热还原试验过程中，随着温度的升高，球团中Zn、Pb、K和Na的挥发率逐渐增大；随着还原时间的延长其挥发率不断增大，脱除效果越好。高温利于各元素的挥发脱除。在温度为1 550 ℃下还原30 min，Zn、Pb、K和Na的挥发率可分别达到99.92%、99.77%、97.65%和96.66%，基本全部挥发脱除。

（2）在硅锰合金粉尘所制含碳压块球团还原过程中，碳的气化反应为锌挥发脱除的控速环节，其机理函数为$-\ln(1-\alpha)=kt$；Pb、K和Na的挥发的控速环节为气相扩散，其机理函数均为$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=kt$。

（3）在相对应的动力学模型下Zn、Pb、K和Na的活化能分别为26.16、95.77、175.06和261.09 kJ/mol。

参考文献：

[1] 我的钢铁网. 2021年硅锰回顾及2022年展望[EB/OL]. (2021-12-31)[2022-7-8]. https://thj.mysteel.com/21/1230/16/1B6447812326165A.html.
Mysteel. Review of silicon manganese in 2021 and prospect in 2022[EB/OL]. (2021-12-31)[2022-7-8]. https://thj.mysteel.com/21/1230/16/1B6447812326165A.html.

[2] 邢涛. 锰系铁合金冶炼生产中的资源综合利用探析[C]//第24届全国铁合金学术研讨会论文集. 忻州:中国金属学会铁合金分会,2016:399-401.
XING Tao. Comprehensive utilization of resources in the smelting production of manganese series ferroalloy[C]//Proceedings of the 24th National Symposium on Ferroalloy. Xinzhou: Ferroalloy Branch of Chinese Metal Society,2016:399-401.

[3] 王文勇. 铁合金电炉烟尘治理技术分析[J]. 四川环境,2003,22(4):56-59.
WANG Wenyong. Analysis of dust treatment technology of ferroalloy electric furnace[J]. Sichuan Environment,2003,22(4):56-59.

[4] 彭海良. 常规湿法炼锌中铁酸锌的行为研究[J]. 湖南有色金属,2004,20(5):20-22.
PENG Hailiang. Study on the behavior of zinc ferrite in conventional hydrometallurgical zinc production process[J]. Hunan Nonferrous Metals,2004,20(5):20-22.

[5] 罗晔. 国外电炉炼钢粉尘火法处理技术的研发进展[J]. 冶金管理,2019(8):50-56.
LUO Ye. Research and development of fire-treatment technology for electric furnace steelmaking dust abroad[J]. China Steel Focus,2019(8):50-56.

[6] 刘宪超. 硅锰合金除尘灰制备球团矿实验研究[D]. 贵州:贵州大学,2016.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

LIU Xianchao. Experimental study on pellet preparation from silicon manganese alloy dust[D]. Guizhou: Guizhou University, 2016.

[7] 贾晓娟，贾宝刚，常原茂，等. 冶炼锰合金时除尘粉的烧结回收利用[C]//第 20 届全国铁合金学术研讨会论文集. 丽江：中国金属学会铁合金分会，2011：323－326.
JIA Xiaojuan, JIA Baogang, CHANG Yuanmao, et al. Sintering recovery and utilization of dust removal powder in smelting manganese alloy[C]//Proceedings of the 20th National Symposium on FerroAlloys. Lijiang: Ferroalloy Branch of Chinese Metal Society, 2011: 323－326.

[8] 刘世明. 锰硅回收尘微肥在农业上的应用[J]. 铁合金，2004，35(2)：39－41.
LIU Shiming. Application of recovery ferro-manganese-silicon dust to agriculture as fertilizer [J]. Ferro-Alloys, 2004, 35(2): 39－41.

[9] XIA L, MAO R, ZHANG J, et al. Reduction process and zinc removal from composite briquettes composed of dust and sludge from a steel enterprise [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2015, 22(2): 122－131.

[10] PENG C, ZHANG F, LI H, et al. Removal behavior of Zn, Pb, K and Na from cold bonded briquettes of metallurgical dust in simulated RHF[J]. ISIJ International, 2009, 49(12): 1874－1881.

[11] MONTENEGRO V, OUSTADAKIS P, TSAKIRIDIS P E, et al. Hydrometallurgical treatment of steelmaking electric arc furnace dusts(EAFD)[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2013, 44(5): 1058－1069.

[12] 于恒，黄细聪，李科，等. 钢铁企业除尘灰综合利用现状与展望[J]. 矿产保护与利用，2021，41(4)：164－171.
YU Heng, HUANG Xicong, LI Ke, et al. Present situation and prospect of comprehensive utilization of precipitator dust in iron and steel enterprises[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(4): 164－171.

[13] 徐采栋. 锌冶金物理化学[M]. 上海：上海科学技术出版社，1979.
XU Caidong. Physical chemistry of zinc metallurgy[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, Shanghai, 1979.

[14] 彭容秋. 铅冶金[M]. 长沙：中南大学出版社，2004.
PENG Rongqiu. Lead Metallurgy[M]. Chansha: Central South University Press, 2004.

[15] 魏秀泉，马腾飞，佘雪峰. 含锌尘泥中锌铅及碱金属脱除研究[J]. 冶金能源，2019，38(1)：54－58.
WEI Xiuquan, MA Tengfei, SHE Xuefeng. Removal of zinc, lead and alkali metals from zinc-bearing dust[J]. Energy for Metallurgical Industry, 2019, 38(1): 54－58.

[16] 李会芳，郭占成，宋波. 冶金粉尘压块直接还原及锌铅和碱金属的脱除研究[C]//冶金工程科学论坛. 北京：北京科技大学，2009.
LI Huifang, GUO Zhancheng, SONG Bo. Study on direct reduction and removal of zinc, lead and alkali metals with metallurgical dust pressure briquette [C]//Metallurgical Engineering Science Forum. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2009.

[17] 张钧林. 材料科学基础[M]. 北京：化学工业出版社，2006.
ZHANG Junlin. Material Science Foundation [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.

[18] YOO J M, KIM B S, LEE J, et al. Kinetics of the volatilization removal of lead in electric arc furnace dust [J]. Materials Transactions, 2005, 46(2): 323－328.

[19] WU Y L, JIANG Z Y, ZHANG X X, et al. Modeling of thermochemical behavior in an industrial-scale rotary hearth furnace for metallurgical dust recycling[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(5): 2403－2418.

[20] WANG D, ZHANG J, WU S. Study on the volatilization kinetics of lead in carbon-containing pellets made of Zn-Pb-bearing dusts[J]. Baosteel Technical Research, 2014, 8(4): 9－14.

[21] SHE X, WANG J, WANG G, et al. Removal mechanism of Zn, Pb and alkalis from metallurgical dusts in direct reduction process[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2014, 21(5): 488－495.

[22] 王静松，杨慧贤，余雪峰，等. 转底炉处理冶金粉尘工艺的锌钾钠脱除及烟气形成[J]. 重庆大学学报，2011，34(3)：82－88.
WANG Jinsong, YANG Huixian, YU Xuefeng et al. Study on mechanism of Zn, K, Na removal and flue gas formation in RHF direct reduction treat metallurgical dust process[J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition), 2011, 34(3): 82－88.

[23] 张波，文雯，张建良，等. 低镁钒钛磁铁矿内配碳球团还原控制机制研究[J]. 矿冶工程，2014(6)：65－69.
ZHANG Bo, WEN Wen, ZHANG Jianliang, et al. Reduction control mechanism of carbon-burdened low-magnesium vanadium-titanium magnetite [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2014(6): 65－69.

[24] 储满生，王兆才，柳政根，等. 热压含碳球团自还原过程限制性环节的实验研究[J]. 过程工程学报，2010，10(1)：121－126.
CHU Mansheng, WANG Zhaocai, LIU Zhenggen, et al. Experimental study on controlling step of self reduction process of carbon composite iron ore hot briquette[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2010, 10(1): 121－126.

(下转第 160 页)

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

application of porous nano-based composite phase change materials in building energy efficiency[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2021,40(S2):265 - 278.

[7] 马超,万保清,吴渝,等. 相变材料在建筑领域中的应用[J]. 中国建材科技,2020,29(6):27 - 30.
MA Chao,WAN Baoqing,WU Yu,et al. Application of phase change materials in the construction field[J]. China Building Materials Science & Technology,2020,29(6):27 - 30.

[8] 张建武,朱建平,宋纤纤,等. 相变储能材料在建筑领域的应用[J]. 化工新型材料,2013,41(10):153 - 155.
ZHANG Jianwu,ZHU Jianping,SONG Xianxian,et al. Application of phase change energy storage materials in construction [J]. New Chemical Materials,2013,41(10):153 - 155.

[9] 石姗姗,钱钊,姜涛,等. 高分子相变材料的导热改性研究综述[J]. 塑料工业,2022,50(2):1 - 5.
SHI Shanshan,QIAN Zhao,JIANG Tao,et al. Review on thermal conductivity modification of polymer phase change materials[J]. China Plastics Industry,2022,50(2):1 - 5.

[10] 胡定华,许肖永,林肯,等. 石蜡/膨胀石墨/石墨片复合相变材料导热性能研究[J]. 工程热物理学报,2021,42(9):2414 - 2418.
HU Dinghua,XU Xiaoyong,LIN Ken,et al. Study on thermal conductivity of paraffin/expanded graphite/graphite sheet composite phase change materials [J]. Journal of Engineering Thermophysics,2021,42(9):2414 - 2418.

[11] 吴学红,王强伟,王凯,等. 纳米粒子强化有机复合相变材料的热物性及其应用研究进展[J]. 化工新型材料,2021,49(4):40 - 45.
WU Xuehong,WANG Qiangwei,WANG Kai,et al. Research progress on thermophysical properties and application of nano particle reinforced organic composite phase change materials [J]. New Chemical Materials,2021,49(4):40 - 45.

[12] 郭美茹,周文,周天,等. 石墨烯/石蜡复合材料的热物理性能研究[J]. 工程热物理学报,2014,35(6):1200 - 1205.
GUO Meiru,ZHOU Wen,ZHOU Tian,et al. Study on thermophysical properties of graphene/paraffin composites[J]. Journal of Engineering Thermophysics,2014,35(6):1200 - 1205.

[13] 张运华,刘芷怡,唐蓓莉,等. 高石蜡掺量相变水泥基复合材料的性能[J]. 复合材料学报,2018,35(4):980 - 988.
ZHANG Yunhua,LIU Zhiyi,TANG Beili,et al. Properties of phase change cement-based composites with high paraffin content[J]. ActaMateriaeCompositaeSinica,2018,35(4):980 - 988.

[14] ZHANG Y,LIU J,SU Z,et al. Preparation of low-temperature composite phase change materials (C-PCMs) from modified blast furnace slag(MBFS)[J]. Construction and Building Materials,2020,238(30):117717.

(上接第75页)

[25] 王晓哲,张建良,刘征建,等. 低硅含镁球团矿还原行为研究[J]. 烧结球团,2018,43(1):44 - 49.
WANG Xiaozhe,ZHANG Jianliang,LIU Zhengjian,et al. Study on reduction behavior of low silicon magnesium pellet [J]. Sintering and Pelletizing,2018,43(1):44 - 49.

[26] 陈书文,田晨,李杰. 高炉瓦斯灰锌铁分离及其动力学研究[J]. 烧结球团,2017,42(5):39 - 43.
CHEN Shuwen,TIANChen,LI Jie. Study on the separation experiments and kinetics of zinc and iron in blast furnace gas ash [J]. Sintering and Pelletizing,2017,42(5):39 - 43.

[27] 华一新. 冶金过程动力学导论[M]. 北京:冶金工业出版社,2004.
HUA Yixin. Introduction to dynamics of metallurgical processes[M]. Beijing:Metallurgical Industry Press,2004.

[28] 郭兴忠,张丙怀,阳海彬. 含碳氧化锌球团还原的动力学[J]. 重庆大学学报(自然科学版),2002,25(5):86 - 88.
GUO Xingzhong,ZHANG Binghuai,YANG Haibin. A kinetic of the reduction of ZnO pellets containing graphite[J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition),2002,25(5):86 - 88.

[29] WANG D,ZHU D,PAN J,et al. An investigation into the alkali metals removal from Zn-bearing dust pellets in direct reduction[J]. JOM,2022,74(2):634 - 643.

[30] 杨兆祥,段振瀛. 含氟高炉型炉渣中碱金属还原动力学的研究[J]. 钢铁,1981(9):18 - 25.
YANG Zhaoxiang,DUAN Zhenying. Study on Kinetics of alkali metal reduction in blast furnace slag containing fluorine[J]. Iron & Steel,1981(9):18 - 25.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net