

引文格式:郭子亮,刘杰,崔雅茹,等. 配制化学纯试剂研究铅渣高温性能的误差机理分析[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(3): 141-148.

GUO Ziliang, LIU Jie, CUI Yaru, et al. Mechanism analysis of errors in preparing chemical pure reagents to study the high-temperature performance of lead slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(3):141-148.

# 配制化学纯试剂研究铅渣高温性能的误差机理分析

郭子亮<sup>1</sup>, 刘杰<sup>2</sup>, 崔雅茹<sup>3</sup>, 王国华<sup>3</sup>, 赵俊学<sup>3</sup>, 陈雷<sup>3</sup>

(1. 内蒙古新创资源再生有限公司, 内蒙古鄂尔多斯 014300;

2. 内蒙古鄂尔多斯达拉特经济开发区企业发展服务中心, 内蒙古鄂尔多斯 014300;

3. 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西西安 710055)

[摘要] 为分析 $PbO-Fe_xO-CaO-SiO_2-ZnO$ 系合成渣(利用化学试剂配制的渣)和预熔渣(企业实际冶炼熔融后的渣)的高温性能测定结果存在较大差异的根本原因,本研究借助FactSage计算和热重分析探讨了 $PbO$ 质量比61.3%的企业预熔渣和同配比合成渣的高温挥发规律,并结合挥发后铅渣的XRD和SEM-EDS分析探讨了两种铅渣的挥发机理。结果表明,高铅合成渣比预熔渣挥发现象更剧烈,合成铅渣在熔融之前已挥发了12.7%,挥发后主要物相为高熔点尖晶石;而预熔渣中铅为硅酸盐态,受限于硅酸盐中三维扩散控制,在到达熔化温度时仅有少量挥发。预熔铅渣和合成铅渣的高温失重过程机理函数分别满足三维扩散的球形对称Jander方程和Z-L-T方程,其表观活化能平均值分别为 $478.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $352.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

[关键词] 铅冶炼;预熔铅渣;合成铅渣;熔化温度;物相;挥发机理;高温性能误差

[中图分类号] TF801+.3 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)03-0141-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.03.015

## 0 引言

液态高铅渣是直接炼铅工艺氧化阶段的中间产物,一般以 $PbO-FeO_x-CaO-SiO_2-ZnO$ 为基本渣系。在直接还原阶段,液态高铅渣的物化性能直接影响还原效率和铅直收率<sup>[1-3]</sup>,准确获得炉渣性能参数有助于优化冶炼工艺参数,提升生产指标。本研究团队<sup>[4-8]</sup>前期对含铅渣、含氟渣进行研究,发现高温挥发会引起炉渣性能测定偏差,同时以 $PbO-FeO_x-CaO-SiO_2-ZnO$ 为基本渣系,探讨了合成铅

渣的高温挥发机理和挥发规律,为探索铅熔渣测定偏差规律提供了良好的建议。

为了清晰揭示炉渣组分对其物化性能的影响机制,通常情况学者们会利用化学纯试剂配制炉渣模拟实际生产过程中的冶炼渣。但近期在对国内某铅冶炼厂的高铅预熔渣的性能测定过程中发现,化学成分相同的企业预熔铅渣与化学纯配制的合成铅渣的熔化温度测定结果相差超过 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,实际上,在含氟渣中也发现了这一现象。赵俊学等<sup>[8]</sup>对电渣重熔含氟渣熔化温度的研究表明,不同配制方法的炉渣失重规律不同,熔化温度测定结果也存在较大差异,但研究尚未对熔渣挥发过程的作用机理进行进一步的解析。为此,本研究利用热重分析探讨引起高铅预熔渣和合成渣熔化温度差异的原因,结合XRD和SEM-EDS手段对熔化温度测定后的铅渣物相、形貌进行分析,揭示两种铅渣高温挥发过程中的性能变化和高温挥发动力学机理,为提高测定易挥发组分性能的准确性以及冶炼过程工艺控制提供理论指导。

[收稿日期] 2024-11-23

[第一作者] 郭子亮(1991—),男,内蒙古土默特左旗人,硕士研究生,中级冶金工程师,从事资源再生方面的研究工作。

[通信作者] 王国华(1993—),男,陕西渭南人,博士,主要从事有色金属冶金方面的研究。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(No. 51674186);陕西省自然科学基金项目(No. 2022GY-160)。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

高铅预熔渣取自国内某直接炼铅氧化熔炼炉,成分(质量比)为 61.3% PbO、9.2% ZnO、3.5% CaO、20.0% FeO、5.3% SiO<sub>2</sub>。合成铅渣的成分与工厂采样的高铅预熔渣成分相同,采用 PbO、ZnO、CaO、FeO、SiO<sub>2</sub> 化学纯粉末试剂配制,其中 FeO 由 FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 在高温下分解反应获得。

### 1.2 实验仪器与分析表征

采用全自动炉渣熔点熔速测定仪(RDS-05,东北大学)测定炉渣熔化温度;热重分析采用高温同步热分析仪(Setaram Evo TG-DTA1750,法国赛特拉姆公司);物相分析采用 XRD 粉末衍射仪(D8-Advance-A25 型,德国布鲁克 AXS 公司,扫描速度 4°·min<sup>-1</sup>,步长 0.026°),样品形貌及半定量成分分析采用扫描电子显微镜及能谱分析仪(JSM-6390A 型 SEM, JES-2300 型 EDS,日本电子株式会社制造)。

### 1.3 实验方法

首先利用 ICP 分析预熔铅渣化学成分,再采用 PbO、ZnO、CaO、FeO、SiO<sub>2</sub> 化学纯粉末试剂配制同样组分的铅渣,然后经玛瑙球磨机混合均匀,称为合成铅渣。将预熔铅渣和合成铅渣分别制成 Φ3 mm × 3 mm 的圆柱体,利用 RDS-05 全自动炉渣熔点熔速测定仪测定两种铅渣的半球点熔化温度,实验过程利用高纯氩气保护,升温速率为 10.0 °C·min<sup>-1</sup>,测完熔化温度的试样进行 SEM-EDS 分析。由于测完熔化温度的试样量过少,因此模拟测定熔化温度的条件熔融铅渣,再对熔融后的试样进行 XRD 物相分析。

利用同步热分析仪分别对预熔铅渣和混匀的试样进行热重分析,采用 50 mL·min<sup>-1</sup> 高纯氩气作为保护气体和吹扫气体,以 10.0 °C·min<sup>-1</sup> 的速率从室温升至 1450.0 °C,同步记录质量变化。

## 2 结果与讨论

61.3% PbO 预熔渣的半球法熔化温度为 812.0 °C,而化学成分相同的高铅合成渣的熔化温度为 1113.0 °C,两者相差 301.0 °C。为了分析引起熔化温度差异的原因,将测完熔化温度的试样进行 SEM-EDS 和 XRD 分析,并结合热重分析结果探讨不同铅渣的挥发机理,综合分析预熔渣和合成渣间熔化温

度产生差异原因。

### 2.1 熔渣物相及形貌分析

预熔铅渣和合成铅渣挥发后样品的 XRD 衍射结果如图 1 所示。

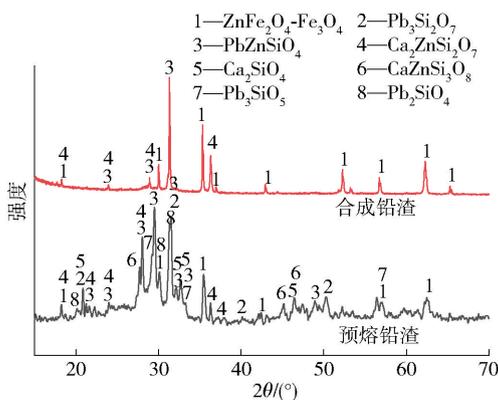


图 1 预熔铅渣和合成铅渣挥发后样品 XRD 结果

Fig. 1 XRD results of premelted lead slag and synthetic lead slag

由于预熔铅渣较合成铅渣熔融更加充分,因而挥发后渣物相种类较多。两者主要物相有尖晶石(ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>),黄长石(Ca<sub>2</sub>ZnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和 CaZnSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>),硅铅锌矿(PbZnSiO<sub>4</sub>),硅酸铅(Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、Pb<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>、Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)和橄榄石(Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)。所不同的是,合成铅渣中存在大量的高熔点尖晶石物相,含铅的硅酸盐和 PbZnSiO<sub>4</sub> 较少,而预熔铅渣中的主要物相为含铅硅酸盐及 PbZnSiO<sub>4</sub>,只含有少量的尖晶石物相。此结果与课题组前期<sup>[5]</sup>对不同 PbO 含量的高铅渣挥发动力学物相解析结果较为一致。

图 2 和图 3 是预熔铅渣和合成铅渣的 SEM-EDS 分析结果。由图可知,预熔铅渣中物相包含长条形 Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 和小球状的 Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 结晶,也有不规则的非结晶形态,而合成铅渣大部分为片状的结晶形态。预熔铅渣中 Pb 含量较高,而其他元素含量相对较低,合成炉渣中除了 Pb 元素外,Zn 和 Fe 元素也较高。这与 XRD 分析所得预熔铅渣中主要物相为硅酸铅和 PbZnSiO<sub>4</sub>,合成铅渣中主要物相为 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石及 PbZnSiO<sub>4</sub> 结果一致。

### 2.2 预熔渣及合成渣高温失重分析

从图 4 预熔铅渣和合成铅渣的失重(TG)分析结果可见,两种炉渣在升温过程中失重趋势较为一致。当温度升高到 350.0~400.0 °C 时,铅渣由于脱水引起较小的失重;这两种渣在图 4 的 A 区域

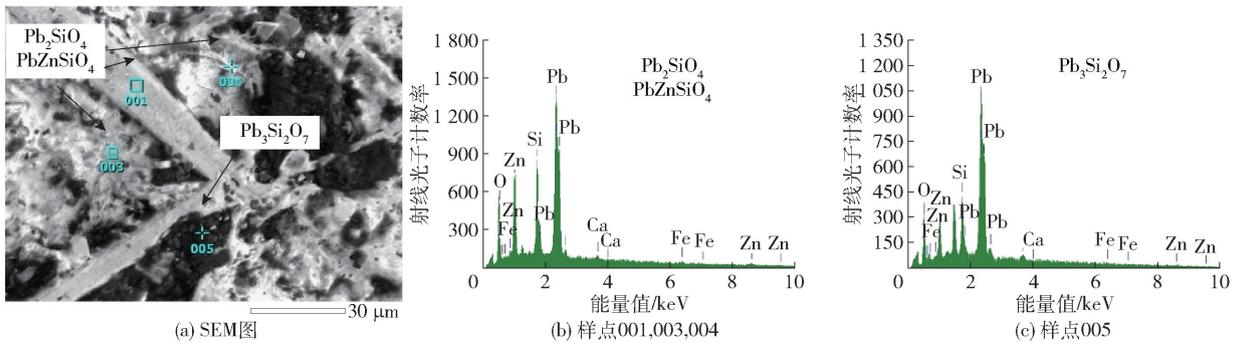


图2 预熔铅渣 SEM-EDS 分析结果

Fig. 2 SEM-EDS analysis results of pre-melted lead slag

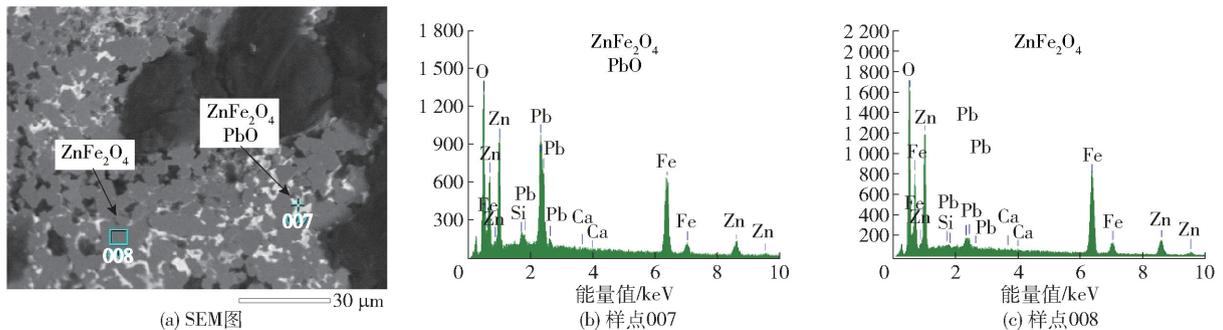


图3 合成铅渣 SEM-EDS 分析结果

Fig. 3 SEM-EDS analysis results of synthetic lead slag

(707.0 ~ 1 113.0 °C) 失重率相差较大,虽然预熔铅渣在 707.6 °C 已经开始失重,但失重速率明显比合成铅渣慢。在 B 区域(1 113.0 ~ 1 450.0 °C)时,预熔铅渣的失重率为 43.1%,合成铅渣的失重率为 43.7%,两种渣失重率相差较小。但总体来说,因为 A 区域的影响,预熔铅渣和合成铅渣的总失重率分别为 45.2% 和 56.3%,相差较大。

由熔化温度测定结果可知,预熔铅渣半球法熔化温度为 812.0 °C,由于渣中 Pb 主要以  $Pb_2SiO_4$  的形式存在,需要较大的活化能来使其化学键断裂分解成 PbO 才能挥发,因此在温度较低时仅有少量挥发,一旦超过临界温度,含 Pb 硅酸盐逐渐离解后便开始剧烈挥发。

而合成铅渣在超过 700.0 °C 时一直存在少量挥发,在较高温度时失重较快,这是由于 PbO 熔化温度远小于合成铅渣的熔化温度,PbO 还没来得及和渣中其他组分发生反应就已经开始挥发,到达熔化温度时已经有 12.7% 的挥发量。随着温度升高,部分 PbO 与其他成分熔融结合生成  $Pb_2SiO_4$  和  $PbZnSiO_4$  等硅酸盐,因而在 A 区域与预熔铅渣挥发量相差很大,当合成铅渣各组分反应趋于稳定后,主要就

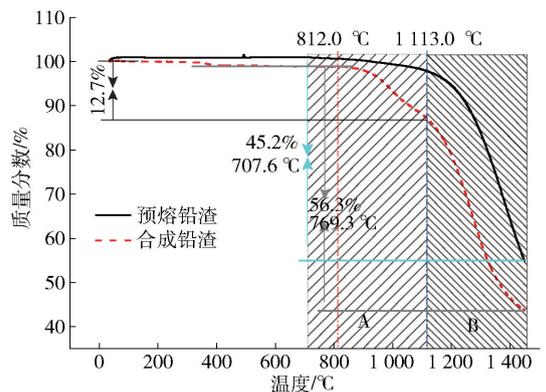


图4 预熔铅渣和合成铅渣 TG 分析结果

Fig. 4 TG analysis results of pre-melted lead slag and synthetic lead slag

是 PbO 从硅酸盐中离解、挥发,此阶段与预熔铅渣的高温挥发情况基本相同。

为了进一步解析及验证铅渣挥发过程机理,利用 Factsage 绘制了其挥发过程的相图,标注了主要物相,如图 5 所示。图 5 表明,由于合成铅渣在熔化前是各自独立的 PbO、ZnO、CaO、FeO、 $SiO_2$  等氧化物,并未生成低熔点的硅酸盐,达到 PbO 的熔化温度后,PbO 易于从体系中挥发出来。而预熔铅渣虽

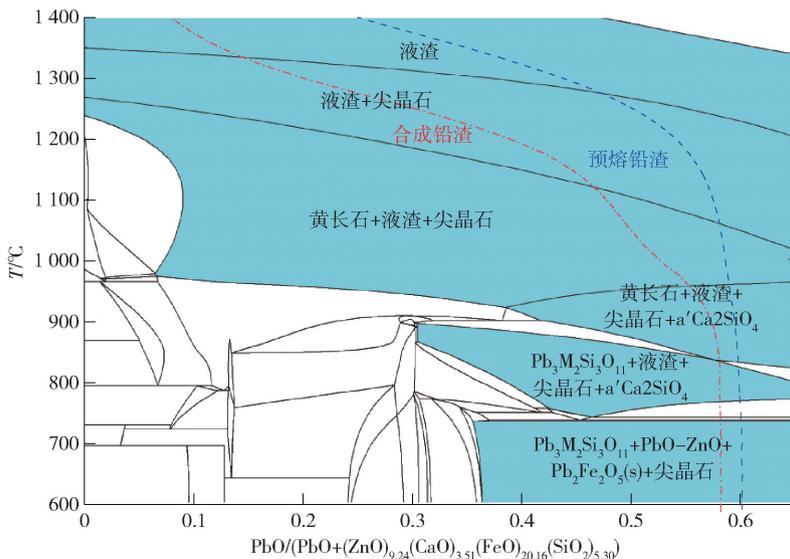


图5 铅渣在高温挥发时物相的演变机制

Fig. 5 The evolution mechanism of the phase of lead slag during high-temperature volatilization

然熔化温度较低,但是 Pb 元素被硅酸盐包裹,随着温度升高,部分含铅硅酸盐逐步熔化,伴随着 PbO 逐渐挥发,渣系中含铅硅酸盐  $Pb_3M_2Si_3O_{11}$  等逐步转变为黄长石和  $Ca_2SiO_4$  等,  $Pb_2Fe_2O_5$  分解后与 FeO 和 ZnO 等生成了尖晶石。相比预熔铅渣而言,合成铅渣较快失去了 PbO,更容易生成高熔点物质 Spinel,尤其在温度超过 900 °C 后,铅渣中黄长石快速熔化或者转变为尖晶石,两者的差异逐渐增大。

### 2.3 挥发机理分析

为进一步揭示预熔铅渣和合成铅渣高温挥发机理的差异,寻找挥发过程的限制性环节,对两种铅渣的 TG 曲线进行了解析。  $PbO-FeO_x-CaO-SiO_2-ZnO$  系多元渣的高温挥发动力学属于非等温、非均相反应,结合 Arrhenius 方程<sup>[9-11]</sup>可得非等温动力学方程<sup>[12,13]</sup>,见式(1)。

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] f(\alpha) \quad (1)$$

式中:  $\alpha$  为转化率,%;  $T$  为铅渣温度, K;  $A$  为指前因子,  $s^{-1}$ ;  $\beta$  为升温速率,  $K \cdot \min^{-1}$ ;  $E$  为活化能,  $kJ \cdot mol^{-1}$ ;  $R = 8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ , 为摩尔气体常数;  $f(\alpha)$  为动力学函数的微分式。

表 1 为本研究选取的 22 种常用固相热解机理函数<sup>[14,15]</sup>。

根据表 1 中的机理函数进行建模,模型的建立方法与文献[12,13]相同。此类反应常结合 Coats -

Redfern 积分法<sup>[14,16]</sup> 和 ABS 微分法 (Achar-Brindley-sharp-Wend-worth 微分法) 求解非定温热分析动力学中的参数,如式(2)和(3)所示。两种方法的  $\ln G(\alpha)/T^2$  和  $\ln\{d(\alpha)/[f(\alpha)dT]\}$  分别与  $T^{-1}$  成线性关系。

Coats-Redfern 积分法:

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\right] - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

ABS 微分法:

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{f(\alpha)dT}\right] = \ln\frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

式中:  $G(\alpha)$  为动力学函数的积分式。

本研究重点关注预熔铅渣和合成铅渣的高温挥发阶段,分别以  $\ln[G(\alpha)/T^2]$  和  $\ln\{d(\alpha)/[f(\alpha)dT]\}$  对  $T^{-1}$  作图并进行直线拟合,其拟合结果如表 2 所示。根据拟合直线的相关性选取  $f(\alpha)$  和  $G(\alpha)$ , 确定反应机理函数,结合拟合直线的斜率截距得出表观活化能和指前因子。

结果表明,预熔铅渣和合成铅渣的高温失重过程分别只有机理为 6 号机理函数三维扩散的球形对称 Jander 方程和 9 号机理函数 Z-L-T 方程线性相关系数较大,反应活化能  $E$  和指前因子  $A$  近似相等,故两种铅渣的高温挥发过程受三维扩散控制,机理函数分别为积分形式为  $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$  的 Jander 方程和  $[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$  的 Z-L-T 方程,表

表1 常用的积分形式动力学机理函数

Table 1 Common integral form dynamic mechanism functions

机理函数号	函数名称	机理	积分形式 $G(\alpha)$
1	抛物线法则	一维扩散, 1D, D1 减速形 $\alpha-t$ 曲线	$\alpha^2$
2	Valensi 方程	二维扩散, 圆柱形对称, 2D, D2, 减速形 $\alpha-t$ 曲线	$\alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)$
3	Jander 方程	二维扩散, 2D, $n=1/2$	$(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}}$
4	Jander 方程	二维扩散, 2D, $n=2$	$(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}})^2$
5	Jander 方程	三维扩散, 3D, $n=1/2$	$(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})^{\frac{1}{2}}$
6	Jander 方程	三维扩散, 球形对称, 3D, D3, 减速形 $\alpha-t$ 曲线, $n=2$	$(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})^2$
7	G-B 方程	三维扩散, 圆柱形对称, 3D, D4, 减速形 $\alpha-t$ 曲线	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$
8	反 Jander 方程	三维扩散, 3D	$((1+\alpha)^{\frac{1}{3}} - 1)^2$
9	Z-L-T 方程	三维扩散, 3D	$((1-\alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1)^2$
10	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, A4, S 形 $\alpha-t$ 曲线, $n=1/4, m=4$	$(-\ln(1-\alpha))^{-\frac{1}{4}}$
11	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, A3, S 形 $\alpha-t$ 曲线, $n=1/3, m=3$	$(-\ln(1-\alpha))^{\frac{1}{3}}$
12	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, $n=2/5$	$(-\ln(1-\alpha))^{\frac{2}{5}}$
13	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, A2, S 形 $\alpha-t$ 曲线, $n=1/2, m=2$	$(-\ln(1-\alpha))^{\frac{1}{2}}$
14	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, A1.5, $n=2/3$	$(-\ln(1-\alpha))^{\frac{2}{3}}$
15	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, $n=3/4$	$(-\ln(1-\alpha))^{\frac{3}{4}}$
16	Mampel 单行法则, 一级	假设每个颗粒上只有一个核心 A1, F1, S 形 $\alpha-t$ 曲线, $n=1, m=1$	$-\ln(1-\alpha)$
17	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, $n=3/2$	$(-\ln(1-\alpha))^{\frac{3}{2}}$
18	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, $n=2$	$(-\ln(1-\alpha))^2$
19	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, $n=3$	$(-\ln(1-\alpha))^3$
20	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长, $n=5$	$(-\ln(1-\alpha))^4$
21	P-T 方程	自催化反应, 枝状成核, Au, B1	$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$
22	Mampel-Power 法则	$n=1/4$	$\alpha^{-\frac{1}{4}}$

观活化能取积分和微分结果的平均值分别为 478.6 kJ·mol<sup>-1</sup> 和 352.9 kJ·mol<sup>-1</sup>。由于预熔铅渣中各种单一氧化物挥发前已经熔融, 相互结合反应生成硅酸盐, 因此 PbO 难以从硅酸盐中扩散出来, 因而表现活化能也较大。

本研究获得的合成铅渣挥发机理与文献[5]一致, 相较 FeO/SiO<sub>2</sub> = 1.8, CaO/SiO<sub>2</sub> = 0.6 的高铅合成渣, 本研究中合成铅渣 PbO 质量分数高达 61.3%, 虽然 FeO/SiO<sub>2</sub> = 1.8, CaO/SiO<sub>2</sub> = 0.6 的高铅渣高温挥发过程也受三维扩散控制, 机理方程为 Z-L-T 方程, 但是熔渣扩散过程比较困难, 所以表现活化能大于本研究中铅渣。

两种铅渣在高温挥发过程的限制性环节都是三维扩散, 均需克服 PbO 扩散阻力, 其中包括 PbO 在分子间扩散、PbO 气泡向气-渣界面迁移, 穿越气-渣界面、从渣-气界面向外迁移。

低温阶段预熔铅渣硅氧离子复合程度较高, PbO 扩散阻力较大, 抑制了铅渣的挥发反应。随着

温度升高, 预熔铅渣中硅酸盐逐渐溶解, 液相逐渐增多, PbO 容易从硅酸盐中分离出来, 扩散阻力减小, 开始往分子间扩散, 挥发量逐渐增大。随着挥发反应进行, 液渣中挥发分 PbO 含量减少, 挥发速率逐渐降低, 直至反应达到平衡, 熔渣中主要剩余 PbZn-SiO<sub>4</sub> 和 Ca<sub>2</sub>ZnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 等组分。

而合成铅渣低温时主要以单一氧化物形式存在, PbO 在分子间扩散阻力较小, 因而在较低温度时 PbO 就已经开始挥发, 随着温度升高, 各组间扩散能力增强, 挥发反应逐渐剧烈, 同时 PbO 与部分组分结合反应, 当温度进一步升高, 生成的硅氧离子逐渐溶解, 各组间扩散阻力减小, 反应物的扩散不再制约挥发反应, PbO 的挥发速率最大。随着挥发分 PbO 含量降低减少, PbO 的挥发速率逐渐降低, 熔渣中留下大量高熔点物质 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 PbZnSiO<sub>4</sub> 等物质。

### 3 结论

为分析 PbO-Fe<sub>x</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-ZnO 系合成渣

表2 动力学机理函数拟合结果

Table 2 Results of fitting dynamic mechanism functions

机理函数序号	合成铅渣				预熔铅渣			
	ABS		Coats-Redfern		ABS		Coats-Redfern	
	R <sup>2</sup>	活化能/kJ	R <sup>2</sup>	活化能/kJ	R <sup>2</sup>	活化能/kJ	R <sup>2</sup>	活化能/kJ
1	0.5505	205.46	0.9576	178.52	0.9779	392.48	0.9888	431.91
2	0.7739	292.90	0.9788	217.15	0.9930	430.07	0.9942	453.18
3	0.4845	-35.26	0.9786	42.60	0.8589	79.18	0.9942	98.12
4	0.8797	358.56	0.9908	247.43	0.9953	455.15	0.9964	466.88
5	0.0109	-4.15	0.9911	50.01	0.8395	91.23	0.9959	101.46
6	0.9271	412.39	0.9957	277.10	0.9932	476.86	0.9974	480.24
7	0.8481	335.02	0.9870	236.19	0.9953	446.32	0.9958	462.02
8	0.4196	156.13	0.9489	153.05	0.9643	361.95	0.9831	410.06
9	0.9810	342.50	0.9682	363.30	0.9603	568.49	0.9872	543.65
10	0.9379	-189.16	0.0009	-0.16	0.2046	-16.66	0.9612	32.29
11	0.9162	-170.37	0.6017	8.35	0.0074	2.83	0.9741	51.32
12	0.8305	-132.79	0.8686	25.37	0.6145	41.79	0.9820	89.38
13	0.0409	-20.04	0.9412	76.42	0.9453	158.69	0.9870	203.56
14	0.3038	92.71	0.9529	127.47	0.9712	275.59	0.9883	317.73
15	0.9221	154.04	0.9958	133.88	0.9659	227.41	0.9971	231.24
16	0.8915	134.69	0.9946	125.71	0.9724	219.78	0.9970	227.72
17	0.8915	134.69	0.9946	125.71	0.9724	219.78	0.9970	227.72
18	0.7496	96.01	0.9882	110.87	0.9819	204.50	0.9958	221.04
19	0.7496	96.01	0.9882	110.87	0.9819	204.50	0.9958	221.04
20	0.6209	-252.14	0.7487	36.03	0.2430	67.06	0.9589	177.16
21	0.7215	-484.23	0.3913	14.40	0.0143	-24.57	0.9276	157.92
22	0.7572	-716.33	0.0107	1.52	0.1387	-116.20	0.8968	143.00

和预熔渣的高温性能测定结果存在较大差异的根本原因,借助 FactSage 计算、热重、XRD 和 SEM-EDS 等分析探讨了两种铅渣的挥发机理。结果如下所示。

1)随着温度升高,伴随着 PbO 逐渐挥发,渣系中含铅硅酸盐 Pb<sub>3</sub>M<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>11</sub> 等逐步转变为黄长石和 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>等,Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>分解后与 FeO 和 ZnO 等生成了尖晶石。相对于合成铅渣,挥发后的预熔铅渣中 Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>和小球状的 Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>组分含量较高,而合成铅渣挥发后含铅硅酸盐较少,ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等尖晶石含量较高。

2)预熔铅渣和合成铅渣的物化性能差异较大的原因在于合成铅渣在到达熔化温度时已经有 12.7% 的挥发量,挥发后高熔点尖晶石 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等物相较多;而预熔铅渣在到达熔化温度之前仅有少量挥发,低熔点含铅硅酸盐含量高,因而两者熔化温度相差很大。

3)预熔铅渣和合成铅渣的高温失重过程机理函数为分别为三维扩散的球形对称 Jander 方程和 Z

-L-T 方程,积分形式分别为  $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$  和  $[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$ ,表观活化能平均值分别为 478.6 kJ·mol<sup>-1</sup> 和 352.9 kJ·mol<sup>-1</sup>。

[参考文献]

[1] XIE Sui, LIAO Chunfa, ZHAO Baojun. Kinetic and thermodynamic studies on Lead-Rich slag reduction at various CaO/SiO<sub>2</sub> ratios[J]. JOM, 2022, 74(9): 3625-3633.

[2] 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 Yanting, YANG Tianzu, LI Mingzhou. Multielement and multiphase equilibrium analysis of lead oxygen-enriched side-blown oxidation smelting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(5): 1110-1118.

[3] 杨泽,崔雅茹,郝禹,等. 资源化消纳高浸铅银渣底吹+侧吹炼铅工艺优化[J]. 过程工程学报, 2020, 20(11): 1304-1312. YANG Ze, CUI Yaru, HAO Yu, et al. Optimization on bottom blowing + side blowing lead smelting for utilizing of lead-silver leaching residues [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2020, 20(11): 1304-1312.

[4] 郭子亮,崔雅茹,赵俊学,等. 高铅渣物理化学性能测定的偏

- 差规律[J]. 辽宁科技大学学报, 2016, 39(1): 47-51.
- GUO Ziliang, CUI Yaru, ZHAO Junxue, et al. Deviation prediction on physicochemical properties of high-lead slag [J]. Journal of University of Science and Technology Liaoning, 2016, 39(1): 47-51.
- [5] 崔雅茹, 王国华, 赵俊学, 等. PbO-FeO<sub>x</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>-ZnO 挥发性高铅渣的挥发动力学[J]. 过程工程学报, 2018, 18(2): 393-398.
- CUI Yaru, WANG Guohua, ZHAO Junxue, et al. Volatilization kinetics of PbO-FeO<sub>x</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>-ZnO lead-bearing slag[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(2): 393-398.
- [6] 范皓月, 崔雅茹, 郭子亮, 等. 含铅渣(FeO/SiO<sub>2</sub>=1.6, CaO/SiO<sub>2</sub>=0.6)的挥发动力学分析[J]. 有色金属工程, 2019, 9(4): 54-59.
- FAN Haoyue, CUI Yaru, GUO Ziliang, et al. Volatilization kinetics analysis of lead containing slag (FeO/SiO<sub>2</sub>=1.6, CaO/SiO<sub>2</sub>=0.6)[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9(4): 54-59.
- [7] WANG Guohua, CUI Yaru, YANG Ze, et al. Volatilization characteristics of high-lead slag and its influence on measurement of physicochemical properties at high temperature[J]. Journal of Mining and Metallurgy Section B-Metallurgy, 2020, 56(1): 59-68.
- [8] 赵俊学, 尚南, 赵忠宇, 等. 电渣重熔用中氟渣配渣方式对熔点测定的影响[J]. 钢铁, 2018, 53(8): 44-48.
- ZHAO JunXue, SHANG Nan, ZHAO ZhongYu, et al. Influence of slag preparation mode on melting point of ESR slag with medium fluoride content[J]. Iron and Steel, 2018, 53(8): 44-48.
- [9] 隋丽丽, 张俊, 马明阳, 等. 浓硫酸焙烧钛渣后的滤渣碱浸动力学研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2020, 48(6): 20-23, 29.
- SUI Lili, ZHANG Jun, MA Mingyang, et al. Study on alkali leaching kinetics of the filter residue from titanium slag roasting with concentrated sulfuric acid[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2020, 48(6): 20-23, 29.
- [10] 曾颜亮, 彭珊, 廖春发, 等. 水浸分铜渣超声波外场强化碱浸分碲动力学研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2023, 51(3): 30-36.
- ZENG Yanliang, PENG Shan, LIAO Chunfa, et al. Study on kinetics of tellurium separation by sodium hydroxide from water leaching copper-separated residue enhanced with ultrasonic wave [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2023, 51(3): 30-36.
- [11] 曾颜亮, 邹建柏, 廖春发, 等. SO<sub>2</sub>还原SeO<sub>2</sub>制备Se的工艺及动力学研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2023, 51(4): 33-38, 51.
- ZENG Yanliang, ZOU Jianbai, LIAO Chunfa, et al. Process and kinetics study of Se preparation by SO<sub>2</sub> reduction of SeO<sub>2</sub>[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2023, 51(4): 33-38, 51.
- [12] 刘庆贺, 程宏飞, 豪日娃, 等. 季铵盐与烷基胺插层高岭石结构及其热动力学对比[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(1): 90-97.
- LIU Qinghe, CHENG Hongfei, HAO Riwa, et al. Structure and thermodynamic comparison of the kaolinite alkylamine and quaternary ammonium salt intercalation complexes[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2019, 47(1): 90-97.
- [13] ZHANG Lili, YUE Qiao, YANG Hongwei. Kinetic study on volatilization of the SnO-SiO<sub>2</sub> and SnO-SiO<sub>2</sub>-CaO systems[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2022, 8(2): 754-767.
- [14] 段中波, 文钧德, 刘海锋, 等. 阳极渣燃烧动力学研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(3): 140-146.
- DUAN Zhongbo, WEN Junde, LIU Haifeng, et al. Study on combustion dynamics of anode carbon residue [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(3): 140-146.
- [15] 林建功, 张孝禹, 惠吉成, 等. 煤矸石与气化飞灰的热重-质谱混燃机理研究[J]. 煤炭学报, 2024, 49(11): 4634-4645.
- LIN Jianguo, ZHANG Xiaoyu, XI Jicheng, et al. The combustion mechanism of coal gangue and gasification fly ash by thermogravimetric mass spectrometry [J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(11): 4634-4645.
- [16] CUI Yaru, FAN Haoyue, GUO Ziliang, et al. Volatilization behaviour and volatilization kinetics of CaF<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthetic mould flux [J]. Journal of Iron Steel Research International, 2019, 26(4): 412-421.

## Mechanism analysis of errors in preparing chemical pure reagents to study the high-temperature performance of lead slag

GUO Ziliang<sup>1</sup>, LIU Jie<sup>2</sup>, CUI Yaru<sup>3</sup>, WANG Guohua<sup>3</sup>, ZHAO Junxue<sup>3</sup>, CHEN Lei<sup>3</sup>

(1. Mongolia Xinchuang Resources Recycling Co., Ltd., Ordos 014300, China;

2. Inner Mongolia Ordos Dalate Economic Development Zone Construction Management Bureau, Ordos 014300, China;

3. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** To analyze the root cause of the great difference between the synthetic slag (slag prepared by chemical reagent) and premelted slag (molten slag in enterprise smelting) for physicochemical properties of PbO-Fe<sub>x</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-ZnO, the loss law of slag volatile for premelted slag and synthetic slag with the same composition with the

61.3% PbO are determined by FactSage and thermogravimetry, further, the volatile mechanism of lead slag is analyzed through combine XRD and SEM-EDS analyze the final slag. The results shown that the volatilization of synthetic slag is more severe than that of premelted slag, synthetic lead slag had volatilized 12.7% before melting, and the main phase is Spinel of high melting point after volatilizing. But leads in premelted slag exists in the silicate is limited by the three-dimensional diffusion of silicate, which lead to a small amount of volatilization reaching the melting temperature. The mechanism function of weight loss process at high temperature of premelted slag and synthetic slag respectively are controlled by three-dimensional diffusion spherical symmetry Jander equation and Z-L-T equation, and the average apparent activation energies are  $478.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $352.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Key words:** premelted lead slag; synthetic lead slag; melting temperature; phase; volatile mechanism

## “新型超高强韧抗疲劳及耐损伤航空铝合金板材关键技术”项目 中期检查工作会召开

近日,由中铝材料应用研究院有限公司牵头的国家重点研发计划“先进结构与复合材料”重点专项“新型超高强韧抗疲劳及耐损伤航空铝合金板材关键技术”项目中期检查工作会在哈尔滨东北轻合金有限责任公司召开。

中铝集团总经理助理,中铝高端党委书记、董事长、项目负责人范云强;有研工程技术研究院有限公司教授李锡武;北京航空材料研究院研究员冯朝辉;中南大学教授邓运来;中铝集团首席专家王国军等 30 余名课题负责人和项目骨干参加会议。会议邀请项目责任专家北京理工大学教授程兴旺,中铝高端特聘专家吕新宇、王正安以及 1 名财务专家组成了专家组,对项目实施进展、经费使用、中期考核指标完成情况进行检查,并对取得的阶段性成果和下阶段研究计划进行指导。会议由范云强主持。

牵头单位中铝材料院从研究目标、中期任务与完成情况、项目阶段性进展、实施管理与经费执行和下阶段工作计划安排等 5 个方面进行了汇报,各课题负责人分别从项目背景意义、项目主要研究进展及指标完成情况、项目标志性成果及技术水平对比、项目组织管理及经费使用情况、项目存在问题及下一步工作计划等方面进行了汇报。专家组就项目及课题的执行进展、阶段性成果等情况进行了质询与讨论,对项目取得的成果给予了充分肯定。同时,从项目执行规范性、产业化试制、应用评价、数字化赋能等方面提出了建议。经过充分研讨,专家组一致同意项目通过中期检查。

范云强要求,各单位要提高站位,强化资源配置,既要对所承担的课题负责,也要对整个项目负责,全力把工作往前赶;各课题之间要加强内部协同,形成攻关合力,提升攻关质效;加强数字化技术在研发课题中的应用,提升攻关效率;加快产业化试制和应用考核评价,为实际应用奠定坚实基础;针对此次检查发现的问题,有针对性地制订下一步工作计划,确保项目高质量完成。

会后,该项目组及时组织各课题负责人召开项目内部会议,对专家组提出的意见和建议进行逐条讨论,形成了会议纪要,制订了工作计划,明确了下一步的重点工作方向,细化了各项任务的时间节点,确保能够顺利推进项目实施,真正把成果做实、把示范应用做好。

(资料来源:中国有色金属报)