2015 年 7 月 July 2015

文章编号: 1004-0609(2015)-07-1978-09

# 碳还原锌浸出渣炼铁过程的热力学分析



刘 洋1,谭 军1,刘常青1,尹周澜1,陈启元1,张平民1,廖 舟2

(1. 中南大学 化学化工学院,有色金属资源化学教育部重点实验室,长沙 410083;2. 株洲冶炼集团股份有限公司,株洲 412000)

摘 要:对锌浸出渣熔池熔炼碳还原炼铁反应过程进行了热力学分析。结果表明: ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和 KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> 受热分解的含铁产物是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在 300~1800 K 温度范围内不能自发分解, KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>在 652.25K 即 可分解:高 p<sub>CO</sub>/p<sub>CO<sub>2</sub></sub>、低温(但要高于炉渣熔融的温度)有利于熔体中的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原生成液态铁;含硫物相低温分解 后的产物有金属硫酸盐 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和 CaSO<sub>4</sub>,两者热分解脱硫的有利条件均是高温及低硫分压、低氧分压(但氧分压 要高于硫酸盐分解生成硫化物的限值),CaSO<sub>4</sub>热分解脱硫比 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>易于进行。锌浸出渣中碱性氧化物 CaO 的存 在,一方面可以降低 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>碳热还原的起始反应温度,另一方面可以提高炉渣碱度及炉渣中 CaO 的活度,降低 硫在铁液与炉渣中的分配平衡常数。

关键词: 锌浸出渣; 熔池熔炼; 碳还原; 炼铁; 热力学分析; 脱硫 中图分类号: TF51 文献标志码: A

# Thermodynamic analysis on iron-making process of zinc leaching residue by carbon reduction

LIU Yang<sup>1</sup>, TAN Jun<sup>1</sup>, LIU Chang-qing<sup>1</sup>, YIN Zhou-lan<sup>1</sup>, CHEN Qi-yuan<sup>1</sup>, ZHANG Ping-min<sup>1</sup>, LIAO Zhou<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Resources Chemistry of Nonferrous Metals, Ministry of Education,
 College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
 2. Zhuzhou Smelter Group Co., Ltd., Zhuzhou 412000, China)

**Abstract:** Iron-making of zinc leaching residue was obtained by carbon reduction in bath smelting, and the thermodynamic process was analyzed. The results show that  $Fe_2O_3$  is the pyrolysis product of  $ZnFe_2O_4$  and  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ .  $ZnFe_2O_4$  can not decompose in the temperature range of 300–1800 K, but  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$  decomposes at 652.25K. Higher  $p_{CO}/p_{CO_2}$  and lower temperature that should be higher than the slag melting temperature, are favor able to the reduction of  $Fe_2O_3$ . The metal sulfates of  $K_2SO_4$  and  $CaSO_4$  are decomposing products of sulfur-contained phases at low temperature, and the favorable desulfurization conditions of  $K_2SO_4$  and  $CaSO_4$  are high temperature, low sulfur-partial pressure and low oxygen-partial pressure that must be higher than the limit of sulfates converting into sulfides. The desulfurization of  $CaSO_4$  is easier than that of  $K_2SO_4$ . CaO in zinc leaching residue reduces the initial reaction temperature of  $Zn_2SiO_4$  reduction, improves slag basicity and activity of CaO in slag and decreases the sulfur distribution ratio between liquid iron and molten slag.

Key words: zinc leaching residue; bath smelting; carbon reduction; iron-making; thermodynamic analysis; desulfurization

目前,我国铁精矿日趋减少,各种湿法冶金渣、 化工渣(即除铁渣或沉铁渣)累积很多。这些渣常含有 多种有价金属,也是一种较好的铁资源。属于火法冶 金工艺的熔池熔炼法很适合回收处理各种湿法冶金

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2011AA061003)

收稿日期: 2014-11-04; 修订日期: 2015-05-07

通信作者: 谭 军, 副教授, 博士; 电话: 0731-88877364; E-mail: yytanjun@163.com

渣、化工渣及用于冶炼低品位矿。

湿法锌占世界锌总产量的 85%以上,至 2007 年, 我国湿法(电解)锌的产量占全国锌总产量的 65.9%<sup>[1]</sup>。 传统的湿法炼锌工艺包括焙烧、浸出、净化、电积和 制酸 5 个主要过程。湿法炼锌过程中会产生大量的锌 浸出渣<sup>[2]</sup>,目前,我国每年产生的锌浸出渣超过 320 万 t。锌浸出渣的主要组成元素是铁和锌,此外还含有 大量的稀贵金属铟、银及有价金属铅、镓和镉等。锌 浸出渣的矿物学分析表明,渣中锌、铁的主要存在形 式是铁酸锌(ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>[3-4]</sup>,铁酸锌稳定的性质增加了 锌、铁的分离回收难度。

为有效回收锌浸出渣中有价金属,前人已开发了 多种工艺,如热酸浸出沉铁法<sup>[5-7]</sup>、选冶联合法<sup>[8-11]</sup>、 回转窑烟化法<sup>[12]</sup>和 Ausmelt 熔池熔炼法<sup>[13-14]</sup>等。若使 铁酸锌分解,在热酸浸出沉铁工艺中通常要采用高浓 度(200~250 g/L)和高温度(90~95 ℃)的酸,虽然锌的浸 出率较高,但铁同时也溶解在酸液中,后续的除铁工 艺复杂;选冶联合法虽然可以降低二次资源再利用加 工成本,相应提高产品的回收率,但在冶炼工艺流程 中出现的问题仍未能得到解决<sup>[10]</sup>;回转窑挥发铅、锌 直收率近 95%,但能耗高,炉衬寿命短,劳动条件差, 生产效率相对较低<sup>[12]</sup>。

锌浸出渣中硫的含量大于 8%(质量分数),其赋存 形式多为硫酸盐,伴有少量单质硫和金属硫化物,不 能直接用作炼铁原料;而采用湿法或常规选矿方法回 收其中的铁难度又很大,现还没有一种方法能够综合 回收利用其中的铁及其他有价金属;仅能够以少量搭 配于精矿进入冶炼系统,大部分做堆存处理。

对于锌冶炼产生的锌浸出渣、沉铁渣和锌窑渣的 回收利用,冶金学者做了大量的研究工作。LI<sup>[11]</sup>等采 用碳还原-磁选分离工艺处理浸锌渣,该法通过在弱 还原性气氛下将铁酸锌还原为氧化锌和磁性铁,再用 磁选方法分离,达到分离回收铁锌的目的。虽然工艺 所需要的还原温度低,成本低,但由于焙烧和磁选过 程中颗粒间的相互闭聚包裹严重,致使铁精矿的品位 低,仅58.6%(质量分数),铁、锌的回收率也仅分别达 到 68.4%、86.4%, 且铁精矿中硫含量高, 达到 1.23%(质 量分数)。杨慧芬等<sup>[15]</sup>进行了煤泥对浸锌渣的直接还原 研究,结果表明: 锌和铅挥发率分别达到 96.69%和 97.65%, 铁总回收率为 81.19%, 但是实验没有考虑生 铁中危害单质硫的脱除,由1250 ℃焙烧90 min的焙 砂 EDS 谱也能明显看到硫的衍射峰。薛佩毅等<sup>[16]</sup>采用 焙烧-浸出工艺回收黄钾铁矾渣中多种有价金属, 锌、 铅和镉的浸出率均在 95%以上,铁精矿品位提高到 54%(质量分数),铁总得率在 90%以上,且杂质元素 含量在铁精矿标准范围之内,但是其所用铁矾渣物相 单一,仅主要含黄钾铁矾一种物相,这种方法难以处 理以难分解铁酸锌为主要物相组成的锌浸出渣和沉铁 渣。李密<sup>[17]</sup>已报道韩国温山锌冶炼厂应用 Ausmelt 熔 池熔炼法成功处理锌浸出渣的工业化范例,该技术搭 配处理锌浸出渣、炼铅 QSL 炉渣和针铁矿渣,但只考 虑有价金属锌、铅、银和铟的回收,未考虑铁的资源 化问题。

熔池熔炼是炉料在液态熔池(熔渣、熔锍)中迅速 完成气-液-固相间主要反应的熔炼方法,广泛用于炼 铜、炼镍、炼铅和炼铁等<sup>[18-20]</sup>。熔池熔炼法可以实现 有价金属的综合回收,相比于回转窑法具有更高的金 属挥发率。用熔池熔炼法处理锌浸出渣,对易挥发金 属如锌、铅、铟等以氧化物烟尘形式回收, 难挥发有 价金属铁可经还原熔炼直接得到生铁。锌浸出渣经直 接还原熔炼虽可以实现金属锌、铅和铟的回收,但是, 由于入炉原料中硫含量过高,并且硫元素主要以硫酸 盐形式存在,致使产出的生铁含硫量高达 3%(质量分 数)以上,远远超出炼钢生铁标准(w(S)<0.07%,质量 分数)。所以,在进行锌浸出渣的还原熔炼之前,应先 对其做高温焙烧预处理, 脱除其中的硫元素。针对湖 南省某冶炼厂富铁锌浸出渣,本文作者在表征分析锌 浸出渣物相组成的基础上,对锌浸出渣熔池熔炼碳还 原炼铁反应过程进行热力学分析,以期对锌浸出渣碳 还原炼铁,实现各种湿法冶金渣的铁资源化提供理论 依据。

### 1 锌浸出渣成分及组成

试验用锌浸出渣取自湖南省某冶炼厂,用研钵磨 细至粒径小于 74 μm 后于真空干燥箱中干燥 3 h 备用, 锌浸出渣的 XRF 和 XRD 表征结果分别如表 1 和图 1 所示。

XRF 表征结果显示, 锌浸出渣中铁、锌含量分别达 27.05%、16.26%(质量分数), 具有较高的回收价值。

表1 锌浸出渣的化学成分

Table 1	Chemical	composition	of zinc	leaching	residue	(mass
fraction.	%)					

0	Fe	Zn	S	Si	Ca	Pb	Al	Mg
37.4	27.05	16.26	8.42	2.52	1.42	1.723	0.746	0.281
Cd	Cu	Mn	Na	Κ	$Ag^{1)}$	In <sup>1)</sup>	Р	Others
0.147	0.8006	0.549	1.71	0.423	130	270	0.032	0.5104
1) g/t.								



图1 锌浸出渣的 XRD 谱

#### Fig. 1 XRD pattern of zinc leaching residue

其自身的三元碱度经计算为 0.455, 属酸性渣。

XRD 表征结果表明, 锌浸出渣的主要物相组成是 铁酸锌(ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、二水合硫酸钙(CaSO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>)、硅酸 锌(Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)和黄钾铁矾(KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>)。XRF 表征 结果表明, 锌浸出渣铅含量约 1.723%, 但 XRD 表征 并没检测到含铅物相。这一方面可能是因为含铅物相 的结晶性不好, 另一方面可能是因为铅含量低, 接近 XRD 的检测限(1%)。

## 2 熔池熔炼的热力学分析

锌浸出渣的熔池熔炼首先是锌浸出渣的热分解过 程,然后是热分解产物的碳还原过程。锌浸出渣热分 解产物的碳还原过程分为非熔融状态时的金属氧化物 直接碳热还原和熔融状态时的氧化物熔体还原两个阶 段。

#### 2.1 还原产物的蒸汽压

用熔池熔炼法处理锌浸出渣,能否富集其中的铅、 锌、银、铟等有价金属,主要取决于有价金属的挥发 性,即某一温度下的蒸汽压。有价金属铅、锌、铁等 金属的蒸汽压与温度关系如图 2 所示。金属的蒸汽 压-温度关系数据取自文献[21]。

从图 2 可以看出, 锌、铅在高温下都具有较高的 蒸汽压, 这是它们易挥发进入烟气的原因。在 200~1200 K 温度范围内, 同一温度下, 锌、铅的饱和 蒸汽压依次降低, 即挥发度依次减小。锰、铜的饱和 蒸汽压介于铅和铁之间, 铁的饱和蒸汽压(*p*\*)最低。 1000 K 时, 铁的饱和蒸汽压不足 10<sup>-8</sup> Pa, 铅的饱和蒸



图 2 金属的饱和蒸气压与温度的关系

Fig. 2 Relationship between saturated vapor of metals and temperature

汽压约 1.5 Pa, 锌的饱和蒸汽压已高达 1.145×10<sup>4</sup> Pa。 1700 K 时, 铁的饱和蒸汽压约 1.2 Pa, 铅的饱和蒸汽 压高达 1.286×10<sup>4</sup> Pa。可见,易挥发有价金属锌、铅 在熔池熔炼法处理锌浸出渣过程中,熔渣中的锌、铅 化合物被还原为金属,并以气态挥发物进入气相,气 相中锌、铅在炉上部空间或烟道系统再被氧化,最后 成为氧化锌、氧化铅被捕集于收尘设备中。还原后不 易挥发的金属铁等夹杂在熔渣中,熔池温度高于金属 的熔点后成液态,与渣相分离。

#### 2.2 碳热还原过程的热力学原理及应用

对于纯物质, 其摩尔定压热容与温度的关系式为

$$c_{p}(T) = A_{1} + A_{2} \times 10^{-3} T + A_{3} \times 10^{5} T^{-2} + A_{4} \times 10^{-6} T^{2} + A_{5} \times 10^{8} T^{-3}$$
(1)

物质的吉布斯自由能是随温度变化的状态函数, 其绝对值不可求,根据 Kirchhoff 方程,可定义温度 *T* 时纯物质 *i* 的标准焓、标准熵、标准吉布斯自由能分 别为

$$H^{\Theta}{}_{T,i} = H^{\Theta}{}_{298} + \int_{298}^{T} c_{p,i}(T) dT + L_1 + \int_{T}^{T_1} c_{p,i}(T) dT + L_2 + \cdots$$

$$S^{\Theta}{}_{T,i} = S^{\Theta}{}_{298} + \int_{298}^{T} \frac{c_{p,i}(T)}{T} dT + \frac{L_1}{T} + \int_{T}^{T_1} \frac{c_{p,i}(T)}{T} dT + \frac{L_2}{T} + \cdots$$
(2)

$$\int_{T} \frac{1}{T} \frac{1}{T} \int_{298} \frac{1}{T} \frac{1}{T} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} + \frac{1}{T} \frac{1}{T} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} + \frac{1}{T} + \frac{1}{T} + \frac{1}{T}$$
(3)

$$G^{\Theta}_{T,i} = H^{\Theta}_{T,i} - TS^{\Theta}_{T,i} \tag{4}$$

式中: L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>, …分别为对应温度段内物质的相变焓。 化学反应吉布斯自由能变为

$$\Delta G^{\Theta}(T) = \sum_{i} \nu_{i} G^{\Theta}_{T,i} = \sum_{i} \nu_{i} H^{\Theta}_{T,i} - T \sum_{i} \nu_{i} S^{\Theta}_{T,i}$$
(5)

式中: *v<sub>i</sub>*为反应的计量数,反应物为负,产物为正。 由锌浸出渣的物相分析结果可知,铁、锌主要赋存于 铁酸锌、硅酸锌和黄钾铁矾中,因此,锌浸出渣的火 法处理过程实质上要进行化合物的分解过程和金属氧 化物的还原过程。首先是铁酸锌、硅酸锌和黄钾铁矾 的分解,形成铁、锌的金属氧化物,然后经还原得到 单质金属铁、锌。基于上述热力学原理,锌浸出渣中 各种化合物分解反应的标准吉布斯自由能变化与温度 关系,金属氧化物还原反应的标准吉布斯自由能变化 与温度关系,均可根据热力学计算求得。热力学基础 物性参数均来源于国际广泛引用的热力学数据 库<sup>[22-23]</sup>。

锌浸出渣中铁酸锌、硅酸锌、黄钾铁矾和二水合 硫酸钙的分解反应方程式见(6)~(9),其反应的  $\Delta G^{\Theta}(kJ)-T(K)$ 关系曲线如图 3 所示。

 $ZnFe_2O_4(s) = ZnO(s) + Fe_2O_3(s)$ (6)

 $Zn_2SiO_4(s) = 2ZnO(s) + SiO_2(s)$ (7)

 $2KFe_3(SO_4)_2(OH)_6(s)=3Fe_2O_3(s)+K_2SO_4(s)+$ 

 $6H_2O(g) + 3SO_2(g) + 3/2O_2(g)$  (8)

### $CaSO_4(H_2O)_2(s) = CaSO_4(s) + 2H_2O(g)$ (9)

由图 3 知,在 300~1800 K 温度范围内,铁酸锌和 硅酸锌的  $\Delta G^{\Theta}$  受温度的影响很小,也不受气氛的影 响;  $\Delta G = \Delta G^{\Theta} > 0$ ,不能自发进行。黄钾铁矾和二水合 硫酸钙理论起始分解温度分别为 652.25 和 347.37 K, 分解温度低,较易分解。

虽然铁酸锌、硅酸锌在 300~1800 K 温度范围内的 分解反应不能自发进行,但在碳还原条件下,铁酸锌 的分解反应(6)分别通过与反应(10)及反应(11)耦合,硅





**Fig. 3** Relationship between standard free energy  $(\Delta G^{\Theta})$  and temperature of reactions (6)–(9)

酸锌的分解反应(7)分别通过与反应(12)及反应(	13)耦
合,即如反应式(14)~(17)所示,其反应的 $\Delta G^{\Theta}(kJ)$ ~	~ <i>T</i> (K)
关系曲线如图 4 所示。	
$3Fe_2O_3(s)+C(s)=2Fe_3O_4(s)+CO(g)$	(10)
$3Fe_2O_3(s)+CO(g)=2Fe_3O_4(s)+CO_2(g)$	(11)
ZnO(s)+C(s)=Zn(g)+CO(g)	(12)
$ZnO(s)+CO(g)=Zn(g)+CO_2(g)$	(13)
$3ZnFe_2O_4(s)+C(s)=3ZnO(s)+2Fe_3O_4(s)+CO(g)$	(14)
$3ZnFe_2O_4(s)+CO(g)=3ZnO(s)+2Fe_3O_4(s)+CO_2(g)$	(15)
$Zn_2SiO_4(s)+2C(s)=2Zn(g)+SiO_2(s)+2CO(g)$	(16)
$Zn_2SiO_4(s)+2CO(g)=2Zn(g)+SiO_2(s)+2CO_2(g)$	(17)



图 4 反应式(14)~(17)和(19)~(20)的  $\Delta G^{\Theta}$  与温度的关系 **Fig. 4** Relationship between standard free energy ( $\Delta G^{\Theta}$ ) and temperature of reactions (14) – (17) and (19)–(20)

由图 4 知, 碳还原铁酸锌与硅酸锌的理论(标准状态下)起始反应温度分别为 868.31 和 1277.79 K, CO 还原硅酸锌的理论起始反应温度为 1749.21 K; 在 300~1800 K 温度范围内, CO 还原铁酸锌的反应能自发进行(Δ*G*=Δ*G*<sup>Θ</sup><0)。这些结果同 LEE 等<sup>[24]</sup>以碳粉 为还原剂, 在 800~1200 ℃温度范围内对铁酸锌的还 原过程所得的结论一致。

由锌浸出渣的组成分析知,其三元碱度仅 0.455, 属酸性渣。锌浸出渣中添加一定量的造渣剂 CaO 时, CaO 在高温下与 SiO<sub>2</sub>发生反应,生成硅酸钙(CaSiO<sub>3</sub>), 反应方程式为

 $CaO(s)+SiO_2(s)=CaSiO_3(s,l)$ (18)

在高温下,硅酸锌的还原反应(16)、(17)分别与反应(18)发生耦合反应,反应方程式如下:

 $Zn_2SiO_4(s)+CaO(s)+2C(s)=$ 

 $2Zn(g)+CaSiO_3(s,l)+2CO(g)$ (19)

 $Zn_2SiO_4(s)+CaO(s)+2CO(g)=$ 

 $2Zn(g)+CaSiO_3(s,l)+2CO_2(g)$ (20)

由图 4 知,反应(19)、(20)的理论反应起始温度分 别为 1099.09 K、1346.45 K。相比于反应(16)、(17)可 知,添加造渣剂 CaO 后,C、CO 还原硅酸锌的理论 反应起始温度分别降低了 178.7 K、402.76 K,反应起 始温度大幅降低,升温阶段锌的直接还原率提高。

#### 2.3 含铁氧化物熔体还原的热力学分析

在熔池熔炼中,含铁氧化物熔体实际上是以氧化 铁为溶质,炼铁炉渣为熔剂所形成的高温溶液。此溶 液中含铁氧化物可以是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>等。作为 含铁氧化物熔体还原反应而论,无论取用何物种都应 该用其浓度或用活度来表示。因锌浸出渣含铁物相分 解产物为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,计算过程以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表示,则反应式应 写为

$$Fe_2O_3(sol)+3CO(g)=2Fe(l)+3CO_2(g)$$
(21)

式中: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(sol)为溶解在熔渣中的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

当反应式中的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的活度参考态和化学势的标 准态均取纯态时,其标准反应吉布斯自由能变化和标 准平衡常数为

 $\Delta G^{\Theta}$ (J)=-9356.91-5.52\**T*(K)

(1373.15~1773.15K, 拟合系	数 R=0.9966)	(22)
		$\langle \alpha \alpha \rangle$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \tag{23}$$

$$K = \frac{a_{\rm Fe} \cdot (p_{\rm CO_2} / p^{\circ})^{\circ}}{a_{\rm Fe_2O_3} \cdot (p_{\rm CO} / p^{\Theta})^3}$$
(24)

基于标准平衡常数的表达式,在给定温度和 CO 与 CO<sub>2</sub>分压比值的条件下,含铁氧化物熔体还原反应 达到平衡时,熔体中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的浓度或活度可以通过热 力学计算求得,从而可推知含铁氧化物熔体还原的极 限程度。设反应产物液态铁的活度为 1(即纯铁),当温 度分别取为 1373.15、1473.15、1573.15、1673.15 和 1773.15 K 时,CO 与 CO<sub>2</sub>分压比分别为 10、9、8、7、6、5、4、3、2 和 1 时,计算所得炼铁熔体中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的平衡活度如表 2 所列。

从表 2 可见,无论在何种  $p_{CO} / p_{CO_2}$ 下,随着温度的升高,反应平衡时,炼铁熔体中  $Fe_2O_3$ 的活度均增大;无论在何种温度下,随着  $p_{CO} / p_{CO_2}$ 的减小,反应平衡时,炼铁熔体中  $Fe_2O_3$ 的活度均增大。因此,高  $p_{CO} / p_{CO_2}$ 、低温(但要高于用作溶剂的炉渣熔融的温度)均有利于熔体中  $Fe_2O_3$ 还原生成液态铁,降低熔渣(渣铁分离,熔体即是熔渣)中  $Fe_2O_3$ 的活度。

对于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>五元渣系, 根据 锌浸出渣组成, 添加 CaO 使二元碱度 *R* 调至 1.8, 熔 体中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的摩尔浓度为 0.455169。*T*=1673.15 K,  $p_{CO} / p_{CO_2} = 7$ , 熔体中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的平衡浓度 *X*=0.000766 (取活度系数  $\gamma$ =1),反应(21)达到热力学平衡时铁的金 属化率为 99.908%。

# 3 铁中的含硫问题

锌浸出渣还原制铁成功与否关键在于铁中的硫含 量是否符合要求,一方面取决于造氧化物熔体时含硫 化合物分解的脱硫过程是否彻底,另一方面取决于硫 及硫化物在液态铁中和炼铁炉渣中的分配情况。

表 2 不同温度及  $p_{CO} / p_{CO_2}$  条件下熔体中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的平衡活度 Table 2 Balanced activity of ferric oxide in melt under different temperatures and  $p_{CO} / p_{CO_2}$ 

n / n	Balanced activity					
$PCO / PCO_2$	1373.15 K	1473.15 K	1573.15 K	1673.15 K	1773.15 K	
10	0.000227	0.00024	0.000252	0.000263	0.000273	
9	0.000311	0.000329	0.000345	0.00036	0.000374	
8	0.000443	0.000468	0.000492	0.000513	0.000533	
7	0.000661	0.000699	0.000734	0.000766	0.000796	
6	0.00105	0.00111	0.001165	0.001216	0.001263	
5	0.001815	0.001918	0.002014	0.002102	0.002183	
4	0.003544	0.003747	0.003933	0.004105	0.004264	
3	0.008401	0.008882	0.009324	0.009731	0.010107	
2	0.028354	0.029976	0.031468	0.032843	0.034112	
1	0.226832	0.23981	0.251743	0.262741	0.272899	

第25卷第7期

#### 3.1 硫酸盐的分解脱硫反应

根据 XRF 表征结果, 锌浸出渣硫含量高达 8%以 上,为实现铁、锌分离同时得到合格的生铁,熔融还 原阶段液态铁中的硫含量必须经过处理满足生铁的要 求。由物相分析知,硫元素主要赋存在黄钾铁矾和二 水合硫酸钙中。根据黄钾铁矾的分解反应式,黄钾铁 矾在较低温度下分解生成 SO<sub>2</sub>和 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>挥发逸 出。二水合硫酸钙(生石膏 CaSO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>)先脱除 1.5 分 子水生成熟石膏(CaSO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub>),熟石膏再脱除 0.5 分 子水生成无水硫酸钙。从理性上考虑,K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和 CaSO<sub>4</sub> 应熔融于炼铁炉渣中,不会转入液态铁中。它们的存 在对液态铁的硫含量不会有直接影响。但在还原性气 氛下,无机盐 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>能继续分解和还原得 K<sub>2</sub>S、 CaS 和 S。这些产物则有可能转入液态铁中。因此, 锌浸出渣在加碳还原之前,要考虑金属硫酸盐 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、 CaSO<sub>4</sub>的热分解脱硫问题。

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>分属 K-S-O 和 Ca-S-O 体系,为深 入了解 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub> 热分解脱硫条件,根据 K-S-O 和 Ca-S-O 体系各反应物的热力学数据,分别绘制了 K-S-O 和 Ca-S-O 体系的优势区图如图 5 和 6 所示。

在 K-S-O 体系的优势区图中,单变线上平衡反应 式分别为



图 5 K-S-O 系的优势区图 Fig. 5 Predominance diagrams of K-S-O system

$K_2SO_4(1)=2K(g)+SO_2(g)+2O_2(g)$	(25)
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)=K <sub>2</sub> O(l)+SO <sub>2</sub> (g)+1/2O <sub>2</sub> (g)	(26)

 $K_2SO_4(1)=K_2S(1)+2O_2(g)$  (27)

 $K_2S(1)+O_2(g)=2K(g)+SO_2(g)$  (28)

 $K_2O(1)=2K(g)+1/2O_2(g)$  (29)

为使 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1)分解不产生 K<sub>2</sub>S(1),应控制分解条 件避免 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1)向 K<sub>2</sub>S(1)稳定区域转化,而使其向 K(g)、K<sub>2</sub>O(1) 稳定区域转化。从图 5(a)可知,当温度 在 1400 K 时,氧分压高于 10<sup>-6.0578</sup> Pa 的条件下, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1)不会产生 K<sub>2</sub>S(1),只可能保持原状,或在二氧 化硫分压降低的情况下产生 K(g)、K<sub>2</sub>O (1)。从图 5(b) 可知,当温度高于 1400 K 时,相应的氧分压和二氧化 硫分压提高。





Fig. 6 Part predominance diagrams of Ca-S-O system

在 Ca-S-O 体系的局部优势区图中,单变线上平 衡反应式分别为

$CaSO_4(s) = CaO(s) + SO_2(g) + 1/2O_2(g)$	(30)
--------------------------------------------	------

$$CaSO_4(s) = CaS(s) + 2O_2(g)$$
(31)

$$CaS(s)+3/2O_2(g)=CaO(s)+SO_2(g)$$
(32)

同理,为使 CaSO<sub>4</sub>(s)分解不产生 CaS (s),应控制 分解条件避免 CaSO<sub>4</sub>(s)向 CaS (s)稳定区域转化,而使 其向 CaO (s)转化。由图 6(a)可见,当温度在 1400K 时, 氧分压高于 10<sup>-3.8413</sup> Pa 的条件下,CaSO<sub>4</sub>(s)不会产生 CaS(s),只可能保持原状,或在二氧化硫分压降低的 情况下产生 CaO (s)。由图 6(b)可见,当温度高于 1400 K 时,相应的氧分压和二氧化硫分压也提高。

#### 3.2 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>的碳还原反应

在硫酸盐中 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>是最难分解的, 在有 还原剂碳存在的高温条件下,其还原反应式可以写为 如下形式:

 $K_2SO_4+3C=K_2O+0.5S_2(g)+3CO(g)$  (33)

 $K_2SO_4+3CO(g)=K_2O+0.5S_2(g)+3CO_2(g)$  (34)

 $CaSO_4+3C=CaO+0.5S_2(g)+3CO(g)$  (35)

 $CaSO_4+3CO(g)=CaO+0.5S_2(g)+3CO_2(g)$  (36)

根据热力学计算,这些反应的标准吉布斯自由能 变化与温度的关系如下表3所示。

#### **表3** 反应式(33)~(36)的 ΔG<sup>Θ</sup>

Table 3         Standard free energy of reactions (3)	3)-(36)
-------------------------------------------------------	---------

	$\Delta G^{\Theta}/\mathrm{kJ}$					
T/K	Reaction	Reaction	Reaction	Reaction		
	(33)	(34)	(35)	(36)		
1073.15	157.126	209.704	-125.878	-73.299		
1173.15	96.452	201.280	-185.383	-80.555		
1273.15	36.259	193.064	-244.416	-87.611		
1373.15	-22.637	185.881	-302.983	-94.465		
1473.15	-79.380	180.600	-361.091	-101.111		
1573.15	-135.796	175.407	-418.438	-107.236		
1673.15	-191.905	170.290	-475.414	-113.219		
1773.15	-247.728	165.241	-531.456	-118.487		

从表 3 可知,反应(35)、(36)比较容易实现,反应 (34)最难实现;由于有碳的气化反应存在,上述 4 个 反应中的反应(34)和反应(36)最为关键。在有还原剂碳 存在的高温条件下,依据反应(36),单质硫则有可能 生成,同时也可以得到氧化钙,有利于提高炼铁炉渣 中氧化钙的活度。在熔池熔炼中,如果考虑到 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、 CaSO<sub>4</sub> 很可能融进炼铁炉渣中,这样 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub> 的活度将大大降低,而炼铁炉渣中 CaO 的活度原本就 比较高,因此,从热力学角度讲,这都不利于单质硫 的生成,即使生成,其量也会很小。

#### 3.3 硫在炼铁炉渣与铁液间的分配(平衡)问题

生铁中的含硫量决定于硫在炼铁炉渣与铁液间的 分配,从本质上分析也可以认为,生铁中的含硫量是 决定于硫化铁在炼铁炉渣与铁液间的分配。

基于气-固相的锌浸出渣热分解脱硫反应不能彻 底脱除硫,少量未分解的 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>可能形成少 量硫化物,在还原熔炼过程中也可能会形成单质硫, 它们都可能进入铁液,也都可能进入炼铁炉渣。单质 硫进入铁液属合成反应,比较容易,可用反应(37)表 示;单质硫进入炉渣与氧离子发生置换反应,则比较 难,可用反应(38)表示;硫化物(CaS)进入铁液属置换 反应,比较难,可用反应(39)表示;硫化物(CaS)进入 炼铁炉渣属溶解反应,比较容易,可用反应(40)表示; 铁液中的硫(FeS)进入炉渣与氧化钙发生置换反应,比 较容易,可用反应(41)表示。这些可能过程的反应趋 势大小可用这些反应的标准吉布斯自由能变化来表示, 实际上也可以用它们的标准平衡常数来表示。

S+Fe=FeS  $(\Delta_r G_1^{\Theta})$  (37)

 $S+CaO=CaS+O \quad (\Delta_{\rm r}G_2^{\Theta}) \tag{38}$ 

 $CaS+Fe=FeS+Ca \quad (\Delta_r G_3^{\Theta}) \tag{39}$ 

 $CaS+CaO=CaS\cdot CaO \quad (\Delta_{r}G_{4}^{\Theta})$ (40)

$$FeS+CaO=CaS+FeO \quad (\Delta_r G_5^{\Theta})$$
(41)

这些可能过程的总效果就相当于硫在铁液和炼铁 炉渣中进行了分配,其分配平衡常数(*K*<sub>d</sub>)可表示为

$$K_{\rm d} = S_{\rm T,i} / S_{\rm T,s} \tag{42}$$

式中: *S*<sub>T,i</sub> 是指铁液中的总硫含量; *S*<sub>T,s</sub> 是指炼铁炉渣中的总硫含量。

由于单质硫进入炉渣的反应(38)和硫化物(CaS)进入铁液的反应(39)难于进行,由此产生的 $S_{2,i}(反应(38)$ 中产生的铁液中的硫)和 $S_{3,s}(反应式(39)$ 中炼铁炉渣中的硫)忽略不计,铁液中的总硫量 $S_{T,i} \approx S_{1,i}(S_{1,i})$ 为反应式(37)中产生的铁液中的硫);炉渣熔体中的总硫量 $S_{T,s} \approx S_{5,s}(S_{5,s})$ 为反应式(41)中产生的炼铁渣中的硫),则

$$S_{1,i} \propto \Delta_{\rm r} G_1^{\Theta} \propto \left[ \frac{a_{\rm S} \cdot a_{\rm Fe(l)}}{a_{\rm FeS}} \right]_{\rm eq}$$
(43)

$$S_{5,s} \propto \Delta_{\rm r} G_5^{\Theta} \propto \left[ \frac{a_{\rm FeS} \cdot a_{\rm CaO}}{a_{\rm CaS} \cdot a_{\rm FeO}} \right]_{\rm eq} \tag{44}$$

$$K_{\rm d} \propto \left[ \frac{a_{\rm S} \cdot a_{\rm Fe(1)} \cdot a_{\rm CaS} \cdot a_{\rm FeO}}{a_{\rm FeS}^2 \cdot a_{\rm CaO}} \right]_{\rm eq} \propto$$

(45)

由式(45)可知, 硫在铁液与炉渣熔体中的分配平 衡常数与硫压、液态铁的活度、炉渣中 CaS 和 FeO 的 活度呈正相关, 与炉渣熔体中 FeS 和 CaO 的活度呈负 相关。实际上炉渣中 CaS、FeO 和 FeS 的活度都比较 小, 而 CaO 的活度却比较大。所以, 当硫压一定时, 决定硫在铁液与炉渣熔体中的分配平衡常数大小的主 要因素是铁的活度和炉渣中 CaO 的活度。铁液中碳、 硅、铜和锰等杂质的存在, 降低了液态铁中铁的活度, 使分配平衡常数减小。在有还原剂碳存在的高温条件 下, 有可能生成 CaO, 有利于提高炼铁炉渣中的活度, 也使硫的分配平衡常数减小。

从热力学角度讲,硫的分配平衡常数减小则有利 于液态铁中含硫量降低。应该强调的是,液态铁中的 含硫量不仅决定于热力学因素,还密切地与动力学因 素有关。

### 4 结论

1) ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>受热分解的含铁产 物是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。这表明含铁尖晶石和低铁硫酸盐渣可以 作熔池熔炼制铁造氧化物熔体的原料。

2) 根据对炼铁熔体中  $Fe_2O_3$ 平衡活度的计算,高  $p_{CO} / p_{CO_2}$ 、低温(但要高于用作溶剂的炉渣熔融的温 度)有利于熔体中  $Fe_2O_3$ 还原生成液态铁,降低熔渣中  $Fe_2O_3$ 的活度。在熔炼条件下(取 *T*=1673.15 K,  $p_{CO} / p_{CO_2} = 7$ ),熔体中  $Fe_2O_3$ 的平衡浓度 *X*=0.000766(取活度系数  $\gamma$ =1),对于含铁较低的锌浸出 渣( $w_{Fe}$ 为 20~ 30%),铁的金属化率达 99.908%,故低 品位含铁渣熔池熔炼制铁是可行的。

3) 金属硫酸盐 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub> 热分解脱硫的有利 条件均是高温及低硫、低氧,维持氧分压大于某一限 值,可避免硫化物(K<sub>2</sub>S、CaS)生成,从而降低硫化物 在炉渣中的活度,减小硫在铁液与炉渣中的分配平衡 常数。

4) 对于高硫含量的锌浸出渣,控制分解条件使金 属硫酸盐尽可能充分分解、避免硫化物生成、减少含 硫物种进入氧化物熔体的量以及提高炉渣中 CaO 的 含量均有利于降低硫在铁液与炉渣中的分配平衡常 数,可降低液态铁中的硫含量。因此,经过相应处理 后,锌浸出渣熔池熔炼制铁产物(生铁)硫含量可达到 炼钢生铁标准。

#### REFERENCES

[1] 王吉坤, 冯桂林. 铅锌冶炼生产技术手册[M]. 北京: 冶金工 业出版社, 2012: 293-294.

WANG Ji-kun, FENG Gui-lin. Handbook of lead and zinc smelting production technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012: 293–294.

- [2] ÖZVERDİ A, ERDEM M. Environmental risk assessment and stabilization/solidification of zinc extraction residue: I. Environmental risk assessment[J]. Hydrometallurgy, 2010, 100(3/4): 103–109.
- [3] ZHANG Y L, YU X J, LI X B. Zinc recovery from franklinite by sulphation roasting[J]. Hydrometallurgy, 2011, 109: 211–214.
- [4] CHEN T T, DUTRIZAC J E. Mineralogical changes occurring during the fluid-bed roasting of zinc sulfide concentrates[J]. Journal of the Minerals, Metals, and Materials Society, 2004, 56(12): 46–51.
- [5] ELGERSMA F, WITKAMP G J, van ROSMALEN G M. Incorporation of zinc in continuous jarosite precipitation[J]. Hydrometallurgy, 1993, 33(3): 313–339.
- [6] ELGERSMA F, WITKAMP G J, VAN ROSMALEN G. Simultaneous dissolution of zinc ferrite and precipitation of ammonium jarosite[J]. Hydrometallurgy, 1993, 34(1): 23–47.
- [7] DUTRIZAC J E. Effect of seeding on the rate of precipitation of ammonium jarosite and sodium jarosite[J]. Hydrometallurgy, 1996, 42(3): 293–312.
- [8] PENG Ning, PENG Bing, CHAI Li-yuan, LI Mi, WANG Ji-ming, YANG Huan, YUAN Yuan. Recovery of iron from zinc calcines by reduction roasting and magnetic separation[J]. Minerals Engineering, 2012, 35: 56–60.
- [9] SATOSHI ITOH, AKIRA TSUBONE, KAZUYO MATSUBAE-YOKOYAMA, KENICHI NAKAJIMA, TETSUYA NAGASAKA. New EAF dust treatment process with the aid of strong magnetic field[J]. ISIJ International, 2008, 48(10): 1339–1344.
- [10] 王纪明,彭 兵,柴立元,李 密,彭 宁. 锌浸出渣还原焙烧-磁选回收铁[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(5): 1455-1461.

WANG Ji-ming, PENG Bing, CHAI Li-yuan, LI Mi, PENG Ning. Recovery of iron from zinc leaching residue by reduction roasting and magnetic separation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(5): 1455–1461.

- [11] LI Mi, PENG Bing, CHAI Li-yuan, PENG Ning, YAN Huan, HOU Dong-ke. Recovery of iron from zinc leaching residue by selective reduction roasting with carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 237/238: 323–330.
- [12] 蒋继穆. 我国铅锌冶炼现状与持续发展[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(S1): s52-s62.
   JIANG Ji-mu. Status and sustainable development of lead and

zinc smelting industry in China[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(S1): s52–s62.

- [13] STREET S, BROOKS G, REILLY L, WORNER H K. Environment and other bath smelting processes for treating organic and ferrous wastes[J]. Journal of the Minerals, Metals, and Materials Society, 1998, 50(4): 43–47.
- [14] 周建光. 采用 AUSMELT 技术处理常规湿法炼锌浸出渣的探 讨[C]//第八届全国铅锌冶金生产技术及产品应用学术年会论 文集. 韶关: 中国有色金属学会, 2001: 133-137.
  ZHOU Jian-guang. Discussion of dealing with the conventional wet smelting zinc leaching residue by AUSMELT technology[C]//Academic Essays of the Eighth National Annual Meeting of Lead and Zinc Metallurgical Production Technology and Product Application, Shaoguan: Nonferrous Metals Society of China, 2001: 133-137.
- [15] 杨慧芬, 蒋蓓萍, 王亚运, 苑修星, 张莹莹. 煤泥对浸锌渣的 直接还原作用[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(1): 250-257. YANG Hui-fen, JIANG Bei-ping, WANG Ya-yun, YUAN Xiu-xing, ZHANG Ying-ying. Direct reduction effect of coal slime on zinc-leaching residue[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(1): 250-257.
- [16] 薛佩毅, 巨少华, 张亦飞, 王新文. 焙烧-浸出黄钾铁矾渣中 多种有价金属[J]. 过程工程学报, 2011, 11(1): 56-60.
  XUE Pei-yi, JI Shao-hua, ZHANG Yi-fei, WANG Xin-wen.
  Recovery of valuable metals by leaching of roasted jarosite residue[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(1): 56-60.
- [17] 李 密. 锌焙砂选择性还原与铁锌分离的基础研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013: 5-13.

LI Mi. Fundamental research on selective reduction of zinc calcine and separation of zinc and iron[D]. Changsha: Central South University, 2013: 5–13.

- [18] MACKEY P J, CAMPOS R. Modern continuous smelting and concerting by bath smelting technology[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2001, 40(3): 355–376.
- [19] 彭容秋. 铅冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004: 71-86.
   PENG Rong-qiu. Metallurgy of lead[M]. Changsha: Central South University Press, 2004: 71-86.
- [20] 刘 群. 熔池熔炼处理铅锌冶炼渣的高温脱硫及碳热还原研究[D]. 长沙:中南大学, 2014.
  LIU Qun. Research on high-temperature desulfurization and carbon-thermal reduction of lead-zinc metallurgical slags for metals recovery by bath smelting[D]. Changsha: Central South University, 2014.
  [21] 戴永年. 有色金属真空冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,
- [21] 戴水平,有巴金属具全宿金[M]. 北京:宿金工业出版社, 1998: 305-311.
   DAI Yong-nian. Vacuum metallurgy of non-ferrous metals[M].
- [22] BARIN I, PLATZKI G. Thermochemical data of pure substances[M]. Weinheim: VCH Verlags Gesellschaft, 1995.

Beijing, Metallurgical Industry Press, 1998: 305-311.

- [23] KNACKE O, KUBASCHEWSKI O, HESSELMAN K. Thermochemical properties of inorganic substances[M]. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1991: 1114–2412.
- [24] LEE J J, LIN C J, CHEN H K. Carbothermal reduction of zinc ferrite[J]. Metallurgical and Materials Transaction B–Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2001, 32(6): 1033–1040.

(编辑 李艳红)