第32卷第12期 中国有色金属学报 2022年 12月
Volume 32 Number 12 The Chinese Journal of Nonferrous Metals December 2022
DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42698

硅酸锌硫化转化行为与物相转变机制

魏徐一，韩俊伟，王勇伟，黄　瑞，高雪松，覃文庆

(中南大学 资源加工与生物工程学院，长沙 410083)

摘　要：为实现硅酸锌高效转化为硫化锌(ZnS)，研究了在不同条件下硅酸锌硫化转化行为和物相转变机制。采用HSC和Factsage软件计算构建了硅酸锌硫化反应的热力学基础，通过热重分析和焙烧实验研究了硅酸锌的硫化转化行为，并考察了硫化过程中物相转变规律及矿物微观形貌特征变化。结果表明：黄铁矿主要通过分解产生气体硫与硅酸锌发生硫化反应，温度、黄铁矿用量和碳用量都是影响硅酸锌硫化行为的主要因素，适当升高温度、增加碳和黄铁矿用量可提高锌硫化率，且添加钠盐有助于硅酸锌硫化。在最佳条件下，硅酸锌硫化率可达92%，硫化焙烧产物主要是纤锌矿、闪锌矿、磁铁矿和方英石。实现了锌的选择性硫化，但是人造硫化锌矿晶粒较小且结晶较差，添加钠盐能够有效促进人造硫化锌的结晶和晶粒生长。

关键词：硅酸锌；硫化焙烧；热力学计算；物相转变

文章编号：1004-0609(2022)-12-3811-12　　**中图分类号：**TD952　　**文献标志码：**A

引文格式：魏徐一, 韩俊伟, 王勇伟, 等. 硅酸锌硫化转化行为与物相转变机制[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(12): 3811−3822. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42698

WEI Xu-yi, HAN Jun-wei, WANG Yong-wei, et al. Sulfidation behaviors and phase transformation mechanism of zinc silicate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(12): 3811−3822. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42698

我国是铜、铅和锌等有色金属生产和消费大国，2020年我国精锌产量6.34 Mt，占全球精锌总产量45%以上[1−4]。随着锌在镀锌工业和建筑等领域的广泛应用，锌资源短缺现象日益显著，关于锌的高效利用得到越来越多的关注。在自然界中约有65%的锌以氧化矿形式存在，硅酸锌是氧化锌矿中主要物相之一[5−7]。除原生矿外，硅酸锌还广泛存在于硫化铅锌矿浮选尾矿[8−9]、铅锌矿火法冶炼渣和含硅锌矿湿法浸出渣[10−12]等二次资源中。

国内外学者针对硅酸锌资源化展开了大量研究，主要方法包括火法冶金和湿法冶金两种方式。火法冶金中应用最早的是威尔兹法[13−15]，日本水岛曾采用该方法处理氧化锌粉尘，Zn回收率可以达到94%以上。威尔兹法处理硅酸锌的原理是在CO或碳粉还原氛围下，在回转窑的还原区将其挥发为锌单质，反应方程式如式(1)和式(2)所示。但该方法要求入料锌品位大于9%，且硅含量不能过高，否则在1100~1300 ℃范围时原料中氧化锌会与硅酸盐反应生成硅酸锌，增加焦炭消耗量，降低锌回收率。为了能够避免高温能耗和锌氧化物在高温阶段

基金项目：国家自然科学基金资助项目(52174269)；湖南省自然科学基金资助项目(2021JJ20062， 2019JJ50805)；国家重点研发计划资助项目(2019YFC1907301)；中南大学创新驱动青年人才项目(2020CX038)

收稿日期：2021-11-22；**修订日期：**2021-12-15

通信作者：韩俊伟，副教授，博士；电话：13875815330；E-mail：hanjunwei2008@163.com

再生成硅酸锌等问题，有学者提出在还原焙烧基础上通过添加CaO或NaOH等来降低反应温度，如式(4)和(5)所示。刘旭东等[16]针对此进行热力学计算，发现添加CaO后硅酸锌还原温度可以降低148.85 ℃，添加NaOH后硅酸锌还原温度可以降低590 ℃，在热力学上证明了还原过程中添加碱有利于硅酸锌还原。骆建伟[17]将采用此方法处理氧化矿，在400 ℃下将原料与NaOH加热4 h，ZnO提取率为82.4%。但该方法碱消耗量过高1 mol的氧化锌矿需要添加6 mol碱，且焙烧产物仍需进一步处理。此外，还有研究人员尝试采用真空碳热还原法和金属浴融还原法[18−19]回收硅酸锌，但由于硅酸锌相对稳定的化学性质，不得不提高反应温度和延长反应时间，造成大量能耗，目前这些方法还处于实验室研究阶段。

$$Zn_2SiO_4+C=2Zn(g)+SiO_2+CO_2(g) \quad (1)$$

$$2ZnO+C=2Zn(g)+CO_2(g) \quad (2)$$

$$2ZnO+SiO_2=Zn_2SiO_4 \quad (3)$$

$$Zn_2SiO_4+C+2CaO=2Zn(g)+Ca_2SiO_4+CO_2(g) \quad (4)$$

$$Zn_2SiO_4+C+4NaOH=2Zn(g)+Na_4SiO_4+CO_2(g)+2H_2O(g) \quad (5)$$

硅酸锌湿法冶金主要包括酸浸和碱浸两种方式，其中酸浸中最常使用的浸出剂是硫酸，硅酸锌在浸出时发生的反应如式(6)所示。生成的硅酸容易聚合形成硅胶等胶状物质，阻碍后续浸出液过滤。为避免硅胶带来的影响，贺山明等[20]对硅酸锌浸出热力学进行分析，$\varphi-$pH图表明当温度高于120 ℃时，锌和硅才能以Zn^{2+}和SiO_2物相稳定存在。因此，该方法需要高浓度的热酸，但在此条件下浸出选择性较差，锌浸出液中杂质多，为后续的分离增加难度。硅酸锌等物料碱浸主要使用NaOH，通过生成钠盐和氢氧化锌将硅和锌分离，如式(7)所示。虽然碱浸法成本低、浸出率高，但与酸浸相似，碱浸法处理硅酸锌时同样需要高浓度碱液，导致其选择性较差，浸出液中常常含有Al、Si和Pb等杂质[21−23]。

$$Zn_2SiO_4+2H_2SO_4=2ZnSO_4+Si(OH)_4 \quad (6)$$

$$Zn_2SiO_4+H_2O+6NaOH=2Na_2Zn(OH)_4+Na_2SiO_3 \quad (7)$$

近年来，硫化焙烧技术广泛应用于铅锌冶炼渣等含锌二次资源的综合利用研究。韩俊伟等[24−26]针对铅锌冶炼渣中氧化锌选择性硫化转化行为进行系统研究，在硫化剂和还原剂作用下，添加少量钠盐，氧化锌硫化率可达到95%，且产物ZnS结晶程度良好，具有较好的可浮性，为选冶联合法处理铅锌冶炼渣提供了新思路。为解决硅酸锌火法直接还原困难，湿法浸出选择性差和过滤难的问题，本研究提出了选择性硫化处理硅酸锌的技术思路，系统研究了硅酸锌硫化转化行为与物相转变规律，以构建硅锌氧化物选择性硫化技术理论体系。研究通过热力学计算构建了硅酸锌硫化反应的吉布斯自由能变化与温度的关系、反应平衡物相组成图和FeS_2-Zn_2SiO_4-CO体系相图，借助TG-DSC、XRD和SEM-EDS揭示了硅酸锌选择性硫化转化行为、物相转变机制及微观形貌特征。

1 实验

1.1 试验原料

试验中所使用的硅酸锌原料通过人工合成的方法获得。人工合成硅酸锌的XRD谱结果如图1(a)所示，人工合成的硅酸锌具有较好的结晶，纯度较高，满足实验要求。实验所用硫化剂黄铁矿，购于广东某公司。经化验，黄铁矿的S含量(质量分数)为48.61%，Fe含量为46.93%，纯度在90%以上，其XRD谱如图1(b)所示。经化验，还原剂碳粉主要成分含有固定碳53.02%，灰分46.30%，少量的水分0.46%和挥发分0.68%。实验所用到的其他药剂均购于国药集团，等级均为分析纯。

1.2 试验方法

硅酸锌合成方法如下：将硅酸钠($Na_2SiO_3\cdot 9H_2O$)配制成0.5 mol/L的溶液，并使用NaOH调整pH值至13.76；再将硫酸锌($ZnSO_4\cdot 7H_2O$)配制成0.8 mol/L的溶液；然后取一定体积的硅酸钠溶液在搅拌器搅拌条件下缓缓加入相同体积的硫酸锌溶液，得到白色的硅酸锌沉淀；再经过水洗涤(直至滤液呈中性)、过滤、低温干燥(100 ℃)；最后，干燥后的白色沉淀物在700 ℃温度下热处理12 h，得到本试验使用的硅酸锌原料。

在硫化焙烧试验前，首先将硅酸锌、黄铁矿、碳粉及其他试剂磨细至0.074 mm以下，称取10 g的原样与预定比例的硫化剂、还原剂及添加剂(Na_2CO_3)均匀混合，倒入合适体积的刚玉坩埚内，并将坩埚置于电阻炉内，检查密闭性后设定升温、

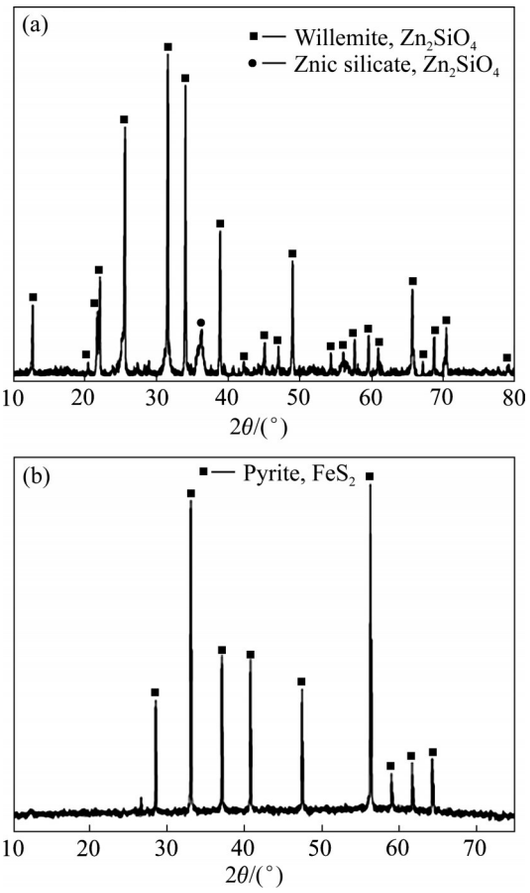

图1　硅酸锌和黄铁矿的XRD谱

Fig. 1　XRD patterns of zinc silicate (a) and pyrite (b)

保温及降温程序，开启加热开关，同时打开氮气阀通入足量的保护气体(≥2 L/min)，进行硫化反应；待反应结束后自然冷却至室温，关闭氮气阀并取出样品，取部分有代表性的样品用于煮胶制片，再经打磨、抛光后进行微观形貌分析，其余样品磨细后用于硫化率分析。

锌硫化率按式(8)计算：

$$\varepsilon=\frac{w_\alpha-w_\theta}{w_\beta-w_\theta}\times 100\% \tag{8}$$

式中：ε为锌硫化率，%；w_β为总锌质量分数，%；w_α为焙烧样ZnS中锌的质量分数，%；w_θ为原样ZnS中锌的质量分数，%。

1.3　分析方法

通过X射线衍射仪(XRD，X’Pert3Powder X-ray diffractometer Netherlands PANalytical B.V.)测试硅酸锌硫化焙烧过程中主要物相结构，电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP，IRIS Intrepid II XSP)测定硫化反应前后Zn含量；采用扫描电子显微镜–能谱仪(SEM-EDS，Quanta FEG250, Genesis XM2)对硅酸锌硫化产物形貌进行表征。

2　结果与分析

2.1　硅酸锌硫化反应热力学研究

2.1.1　硅酸锌硫化反应自由能变化

有色金属冶金的工业实践中，通常在无空气或还原性气氛下进行金属氧化物硫化，常见的还原剂有碳粉和CO气体，硫化剂主要有硫磺和黄铁矿(FeS_2)。当采用硫磺硫化硅酸锌时，可能发生的化学反应如反应(9)~(12)所示。若使用黄铁矿作为硫化剂，实际起到硫化作用的是铁硫化物，包括FeS_2和FeS。在此条件下采用黄铁矿硫化硅酸锌可能发生的化学反应如反应(13)~(16)所示。在此基础上，添加钠盐(Na_2CO_3)可能发生反应(17)和反应(18)。借助FactSage 8.0计算反应(9)~(18)在不同温度下的标准吉布斯自由能，结果如图2所示。

$$Zn_2SiO_4+3S(l)=2ZnS+SiO_2+SO_2(g) \tag{9}$$

$$Zn_2SiO_4+2S(l)+C=2ZnS+SiO_2+CO_2(g) \tag{10}$$

$$Zn_2SiO_4+1.5S_2(g)=2ZnS+SiO_2+SO_2(g) \tag{11}$$

$$Zn_2SiO_4+S_2(g)+C=2ZnS+SiO_2+CO_2(g) \tag{12}$$

$$Zn_2SiO_4+2FeS_2=2ZnS+2FeS+SiO_2+CO_2(g) \tag{13}$$

$$Zn_2SiO_4+2FeS_2+C=2ZnS+2FeS+SiO_2+CO_2(g) \tag{14}$$

$$Zn_2SiO_4+2FeS=2ZnS+2FeO+SiO_2 \tag{15}$$

$$Zn_2SiO_4+2FeS+C=2ZnS+2Fe+SiO_2+CO_2(g) \tag{16}$$

$$Zn_2SiO_4+2FeS_2+Na_2CO_3+C=2ZnS+2FeS+Na_2SiO_3+2CO_2(g) \tag{17}$$

$$Zn_2SiO_4+2FeS+Na_2CO_3+C=2ZnS+2Fe+Na_2SiO_3+2CO_2(g) \tag{18}$$

如图2所示，在不添加还原剂碳粉时，硅酸锌硫化反应吉布斯自由能在150~450 ℃条件下始终为负数，且随着体系温度的增加，硫化反应吉布斯自由能逐渐减小并表现出线性趋势。这表明液态硫能与硅酸锌发生反应，且升高温度有利于反应的正向进行。在添加碳粉作为还原剂时，硅酸锌硫化反应(10)的吉布斯自由能与反应(9)相比下降较为明显。此外，当添加碳粉后既能减少了硫磺的用量，又能避免了SO_2产生。当体系温度高于450 ℃时，硅酸锌与硫磺反应的吉布斯自由能明显低于在120~450 ℃时的硫化反应吉布斯自由能，表明升高温度

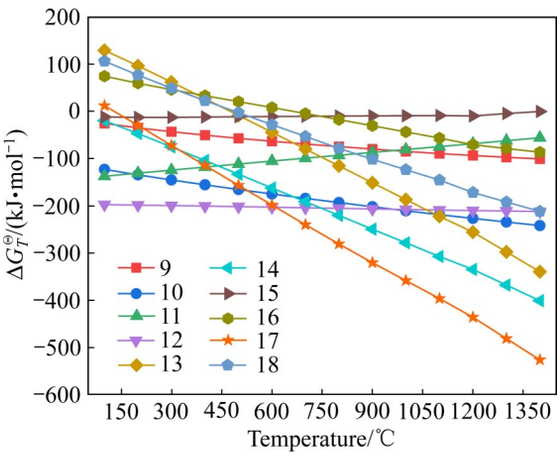

图 2 硅酸锌硫化反应的 $\Delta G_T^{\ominus}-T$ 关系曲线

Fig. 2 Relationship curves of $\Delta G_T^{\ominus}-T$ for sulfide reaction of willemite

可以在热力学上对硫化反应起到正向促进作用。当使用黄铁矿作为硫化剂时，主要发生反应(13)、(14)和(17)。当温度高于 500 ℃时，上述三个反应的吉布斯自由能均为负数，且随着温度的增加，吉布斯自由能呈线性下降趋势。这一结果表明，在使用黄铁矿作为硫化剂时，不论是否添加还原剂碳，硅酸锌都能硫化生成硫酸锌，且温度升高对硫化过程起到促进作用。由此可见，高温焙烧条件既可以提高化学反应速率、促进硫化锌晶粒长大，还能够增大硫化反应的趋势。从图 2 中还可以看出，当温度大于 700 ℃时，FeS 能够与硅酸锌发生反应，生成铁氧化物和硫化锌；但进一步提高温度时，吉布斯自由能缓慢升高，接近与 0，说明升高温度不利于二者反应。相反，当添加还原剂碳时，随着温度的升高，FeS 和硅酸锌反应的吉布斯自由能逐渐下降，有利于硅酸锌硫化反应，生成硫化锌和单质铁。因此，在使用黄铁矿作为硫化剂时，FeS_2 首先与硅酸锌反应，当 FeS_2 不足时 FeS 才开始起到硫化作用。为实现选择性硫化硅酸锌，应控制硫化剂的用量。此外，在添加钠盐的条件下，硫化反应(17)和(18)的吉布斯自由能均小于未添加钠盐的体系，且随着温度的增加，二者差距更加显著，表明添加钠盐(Na_2CO_3)有利于硅酸锌的硫化转化。

2.1.2 硅酸锌硫化反应平衡物相组成

反应吉布斯自由能计算结果表明，在合适的温度和气氛下通过硫化焙烧可以实现硅酸锌的硫化转化。通过 HSC chemistry 6.0 系统考察硅酸锌在不同硫化条件下的反应平衡物相组成情况。图 3 所示为不同条件下硅酸锌(Zn_2SiO_4初始量为 3 kmol 时)硫化反应的平衡物相图。由图 3(a)和(b)可见，在不添加还原剂碳时，硅酸锌硫化反应按照反应(11)进行，且随着硫磺用量增加，反应产物 ZnS、SiO_2 和 SO_2(g)有类似的增长趋势，而原料硅酸锌和中间产物氧化锌的量存在明显下降。对比图 3(a)和(b)可发现，当硫添加量为 9 kmol(理论值)、温度达到 800 ℃时，硅酸锌硫化反应较为完全，但继续增加体系温度至 1100 ℃，则需要添加 10 kmol 硫才能彻底硫化硅酸锌。这一结果表明，升高温度的同时硫化反应需要添加更多的硫化剂，这可能是硫磺在高温下易挥发引起的。此外，在硫用量不足时，平衡体系中有偏硅酸锌($ZnSiO_3$)存在，这表明部分硅酸锌在高温条件下发生了分解反应。由图 3(c)和(d)可见，在添加还原碳后，硅酸锌的硫化反应按照反应(12)进行。在体系中硫添加量较低时，平衡组分中有气相锌产生；当进一步增加硫添加量时，ZnS 产量不断增加，气相锌产量不断减小。这表明在硫化焙烧过程中，锌先发生硫化反应，当硫被反应消耗后，锌开始被还原生成气相锌。由图 3(c)可知，在添加还原碳后，当硫用量为 6 kmol 时硅酸锌硫化较彻底，平衡组成中主要有 ZnS、SiO_2、CO_2 和少量的 CO。对比图 3(c)和(d)可知，增加碳添加量可以减少硫化剂的用量，且还能够抑制 SO_2 的产生。这与图 2 中吉布斯自由能变化的计算结果相吻合，但同时也值得关注的是，当还原碳添加过多时，平衡产物中有 CO 存在。

2.1.3 FeS_2-Zn_2SiO_4-CO 体系相图

在硫化反应过程中液相的形成有利于生成物颗粒的聚集长大，通过研究硅酸锌硫化体系相图有助于实现选择性硫化和晶相调控。本节采用 FactSage 8.0 软件计算还原性气氛(p_{CO}=10.1 kPa)下 FeS_2-Zn_2SiO_4-CO 体系相图，以考察反应物组成和温度对硫化产物相态的影响，其结果如图 4 所示，图中的彩色区域表明有液相的生成，浅紫色代表只有液相存在、浅绿色代表含锌固体只有 ZnS 的固液混合区，浅黄色代表其他固液混合区。由图 4 可见，最先形成液相的区域处于 $n(FeS_2)/n(FeS_2+Zn_2SiO_4)$ 为 0.495~0.66 的范围内，开始生成液相的最低温度约为 950 ℃。在硅酸锌硫化焙烧试验中，黄铁矿的理论最佳用量为 FeS_2 与 Zn_2SiO_4 的摩尔比为 1∶1，

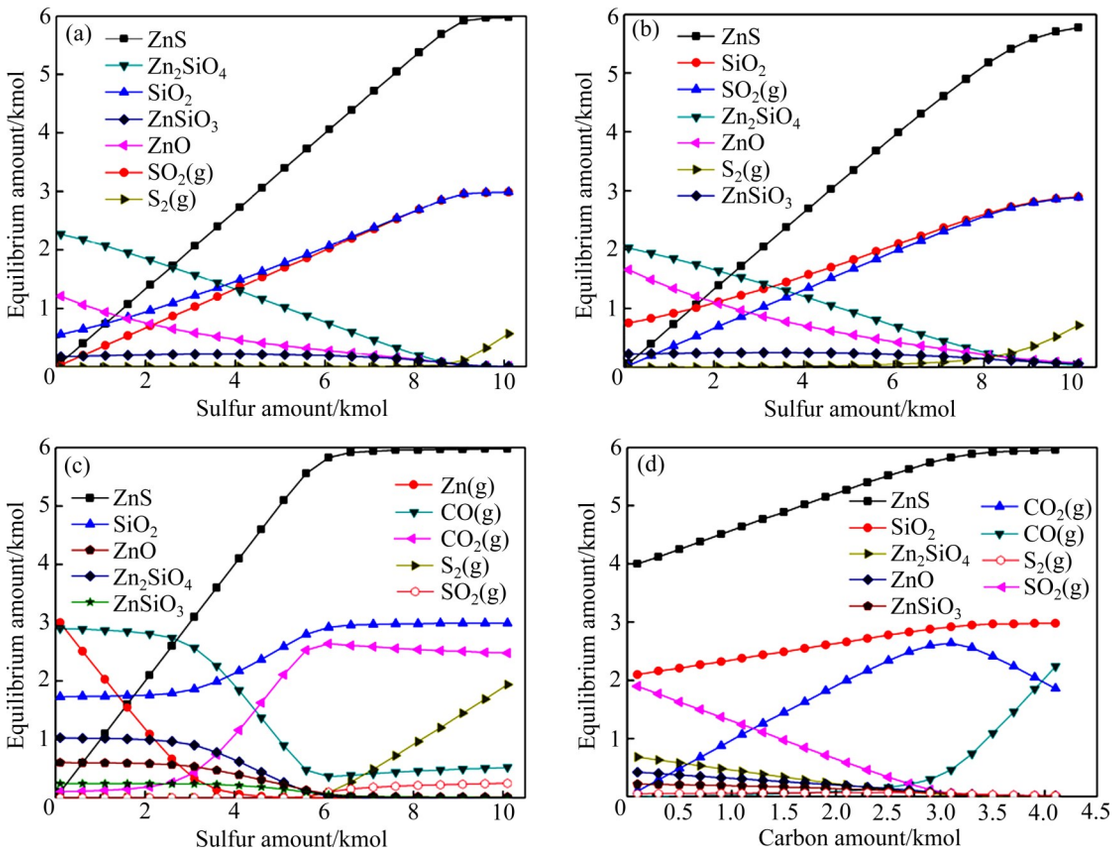

图3　不同条件下硅酸锌硫化的平衡物相图

Fig. 3　Equilibrium phase diagrams of Zn_2SiO_4 sulfidation: (a) Different sulfur amount at 800 ℃; (b) Different sulfur amount at 1100 ℃; (c) With 3 kmol carbon and different sulfur amount at 1100 ℃; (d) With 6 kmol sulfur and different carbon amount at 1100 ℃

即 $n(FeS_2)/n(FeS_2+Zn_2SiO_4)=0.5$，恰好处于 FeS_2-Zn_2SiO_4-CO 体系中液相容易形成的范围，这有利于硅酸锌硫化产物的颗粒长大。在该配比范围内，硅酸锌硫化产物中除了液相和 ZnS 固相外，还有 SiO_2、橄榄石和 FeS。橄榄石形成于 FeS_2 量偏低的区域，FeS 形成于 FeS_2 量偏高的区域；随着温度的增加，橄榄石和 FeS 逐渐转变为液相，混合区中只有 ZnS 和 SiO_2 固相，这有利于 ZnS 微晶粒的聚集长大。在该体系中，只有温度高于 1360 ℃、且 $n(FeS_2)/n(FeS_2+Zn_2SiO_4)$ 值小于 0.27 的范围才能出现全液相区，而本研究涉及的硫化焙烧反应体系主要处于 1200 ℃以下的浅绿色区域，与全液相区无交集，在此区域内硫化焙烧过程中固态的 ZnS 细粒能通过液相流动聚集长大。当体系 $n(FeS_2)/n(FeS_2+Zn_2SiO_4)$ 值过高时，硅酸锌硫化焙烧产物中会形成大量的铁硫化物，不利于选择性硫化的目的；当 $n(FeS_2)/n(FeS_2+Zn_2SiO_4)$ 值过低时，产物中有大量的硅酸锌存在，不利于锌硫化率的提高。因此，FeS_2 过多或过少都不利于反应体系中液相的形成。

2.2　硅酸锌硫化行为研究

2.2.1　硅酸锌硫化反应热重行为

采用热重同步分析仪，在升温范围 50~1200 ℃、加热速度 10 ℃/min 和氮气流速 80 mL/min 的条件下，分别研究了无碳和添加 4% 碳粉情况下硅酸锌硫化过程的非等温热重行为，同时黄铁矿用量为 1.6 倍理论值，其结果如图 5 所示。由图 5(a)可见，在黄铁矿开始分解(400 ℃左右)后才发生硫化反应，在 525 ℃附近出现硫化反应的吸热峰，而黄铁矿的分解吸热峰在 594 ℃左右；造成第一阶段质量损失的主要原因是硅酸锌硫化反应速率明显小于黄铁矿的分解速率，导致大量硫以气态形式的损失。随着温度的增加，硅酸锌的硫化反应速

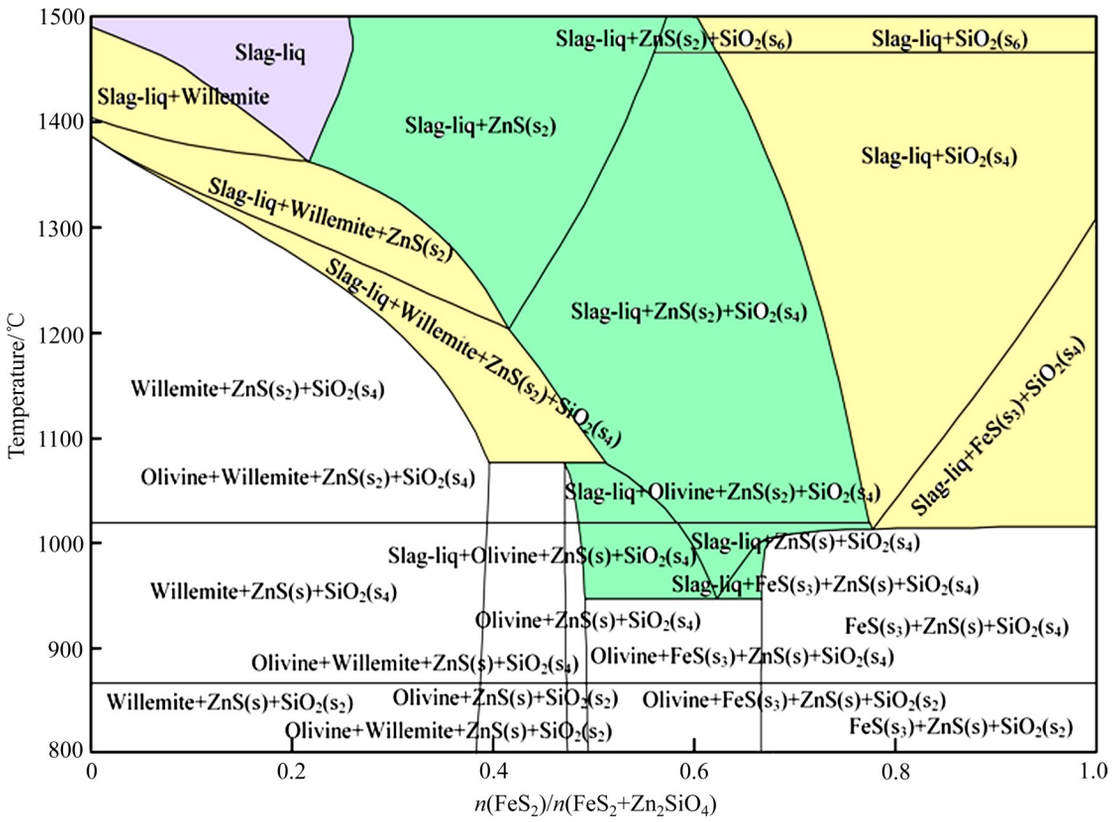

图4 FeS_2-Zn_2SiO_4-CO体系相图

Fig. 4 Phase diagram of FeS_2-Zn_2SiO_4-CO system (p_{CO}=10.1 kPa)

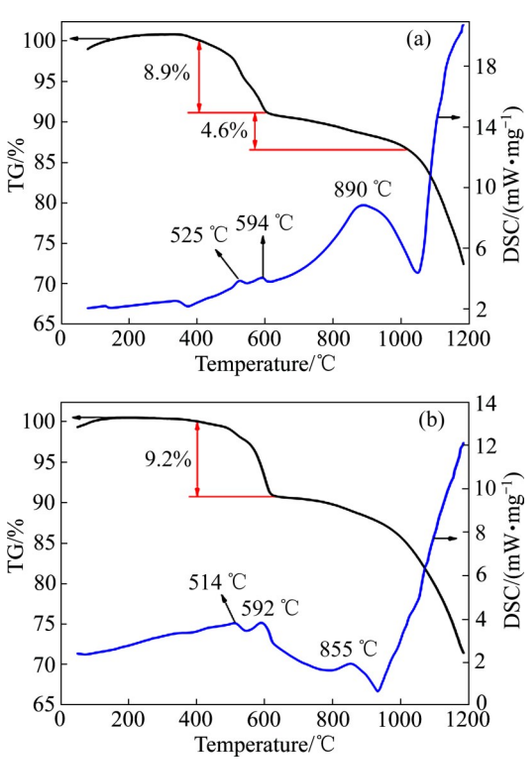

图5 硫酸锌硫化非等温过程TG-DSC曲线

Fig. 5 TG-DSC curves of non-isothermal process: (a) Zn_2SiO_4+FeS_2; (b) Zn_2SiO_4+FeS_2+C

率加快，同时黄铁矿的分解速率减缓。在600~1000 ℃范围内，样品的质量损失率较小，黄铁矿分解产生的气态硫主要用于硅酸锌的硫化，且反应的吸热峰出现在890 ℃附近，该阶段限制硅酸锌硫化的控制过程是黄铁矿的分解。当温度高于1000 ℃后，黄铁矿的深度分解、硅酸锌的硫化及高温下硫化锌的挥发或分解使TG曲线连续下降。由图5(b)可知，添加碳粉能促进硅酸锌与黄铁矿的硫化反应，TG曲线上第一个质量损失阶段的损失率约为9.2%，同样添加碳粉可以降低硅酸锌的开始硫化温度。此外，在855 ℃附近出现的硅酸锌硫化吸热峰明显低于无碳的情况，可能是硅酸锌硫化反应速率加快使反应物减少所致。

2.2.2 硅酸锌硫化转化行为规律

在热重研究的基础上，以焙烧温度1000 ℃、黄铁矿用量1.2倍理论值、碳用量1.3倍理论值和时间2 h为初始条件，采用单因素控制变量法，系统地研究了焙烧温度、黄铁矿用量和碳用量对硅酸锌硫化率的影响，同样进行了添加碳酸钠(用量为硅

酸锌质量的10%)的对照试验，结果如图6所示。由图6(a)可知，随着焙烧温度从600 ℃增加至800 ℃，硅酸锌的硫化率显著增加；800 ℃后继续提高温度时，硅酸锌的硫化率缓慢增加，达到最大之后开始下降。在无钠盐的情况下，锌硫化率在1000 ℃时达最大值(77.75%)；而在添加碳酸钠的情况下，锌硫化率在900 ℃时就达到最大值(80.64%)。在温度过高时，硫化率下降的主要原因可能是碳用量不足或纤锌矿挥发。由图6(a)还可以看出，在950 ℃以内添加碳酸钠有利于硅酸锌的硫化。主要机理可能是钠盐破坏了硅酸锌的网状结构，使硅酸盐结构中的锌以ZnO的形式释放出来，而ZnO较硅酸锌容易硫化，从而促进了硅酸锌的硫化反应。但是在1000 ℃以上时，由于高温强化作用的影响，硫化反应不再需要通过添加碳酸钠来促进硅酸锌的硫化。由图6(b)可见，在无钠盐添加剂时，随着黄铁矿用量的增加，硅酸锌的硫化率逐渐升高；当黄铁矿用量高于1.4倍理论值后，锌硫化率增加速度变缓。在添加碳酸钠时，硅酸锌的硫化率相对较低，只有在黄铁矿用量为理论值时才比无钠盐添加时高，这是由于碳不足造成的。此外，黄铁矿用量过多不仅会恶化硫化反应体系，还会导致大量铁硫化物的生成，不利于选择性硫化。综合考虑，后续试验选择黄铁矿用量为1.6倍理论值。由图6(c)可知，碳用量对硅酸锌硫化有较大的影响，添加适量的碳有利于硅酸锌的硫化，但过量的碳会引起锌硫化率的降低。无钠盐时硅酸锌硫化所需的最佳碳粉用量为1.3倍理论值；而添加碳酸钠时碳粉最佳用量为1.8倍理论值，此时锌硫化率可达92%以上。

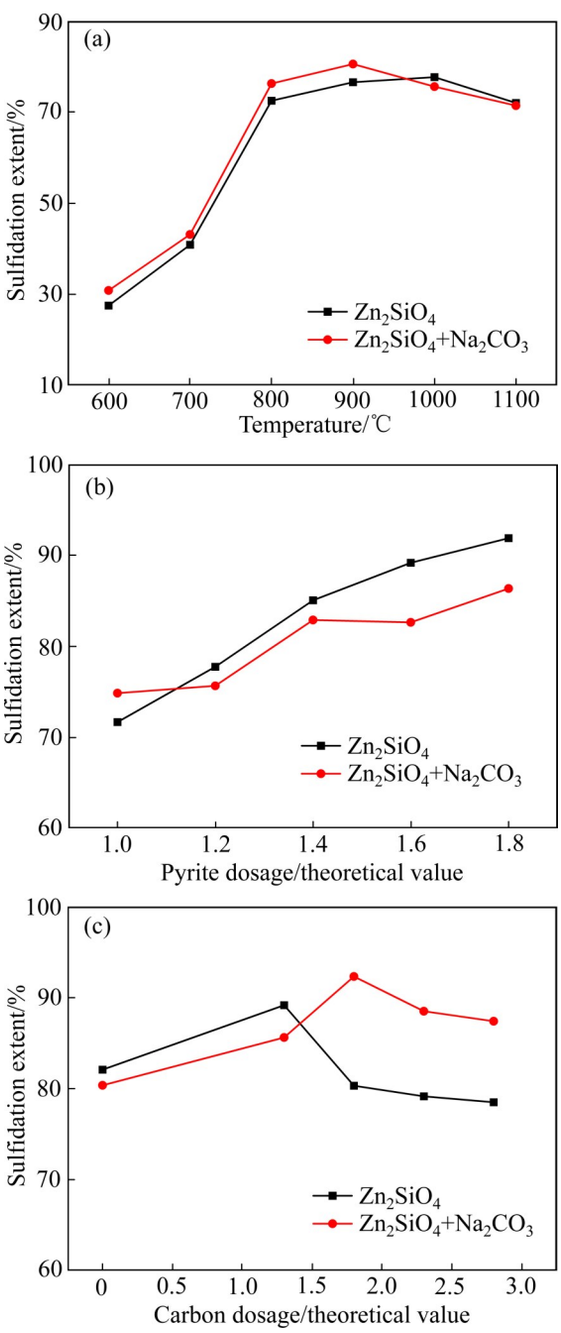

图6　焙烧条件对硅酸锌硫化行为的影响

Fig. 6　Effects of roasting conditions on sulfidation behaviors of Zn_2SiO_4: (a) Temperature; (b) Pyrite dosage; (c) Carbon dosage

2.3　硅酸锌硫化焙烧产物特征研究

2.3.1　硅酸锌硫化过程物相转变规律

图7(a)和(b)为不同温度下硅酸锌硫化焙烧产物的XRD谱。在900 ℃以内，随着焙烧温度的提高，硅酸锌和黄铁矿的衍射峰逐渐降低，同时闪锌矿和纤锌矿的峰逐渐增高，表明提高温度有利于硅酸锌的硫化。当温度高于900 ℃后，闪锌矿开始大量转化为纤锌矿；在1000 ℃时，纤锌矿的XRD峰最高；到1100 ℃时，纤锌矿的峰反而有所下降，黄铁矿的峰消失，硅酸锌和磁铁矿/铁酸锌的衍射峰反而增强，说明反应体系的氧势变高使部分硅酸锌重新生成。对于添加碳酸钠而言，焙烧产物的物相组成与未添加钠盐相似，且随温度的变化规律也相似，只是黄铁矿和硅酸锌的衍射峰较无添加钠盐有所减弱，说明添加碳酸钠可以促进硅酸锌的反应。在1000 ℃和1100 ℃时，添加碳酸钠后焙烧产物的纤锌矿峰略低于无钠盐添加时的纤锌矿峰。

图 7(c)和(d)所示为不同黄铁矿用量下硅酸锌硫化产物的 XRD 谱。随着黄铁矿用量从 1.0 倍理论值增至 1.8 倍时，焙烧产物的物相组成没有显著变化，只是硅酸锌的衍射峰逐渐降低，直到黄铁矿用量增加到 1.6 倍理论值时消失，此时焙烧产物由纤锌矿、闪锌矿、磁铁矿、方英石及少量硫铁矿和铁酸锌组

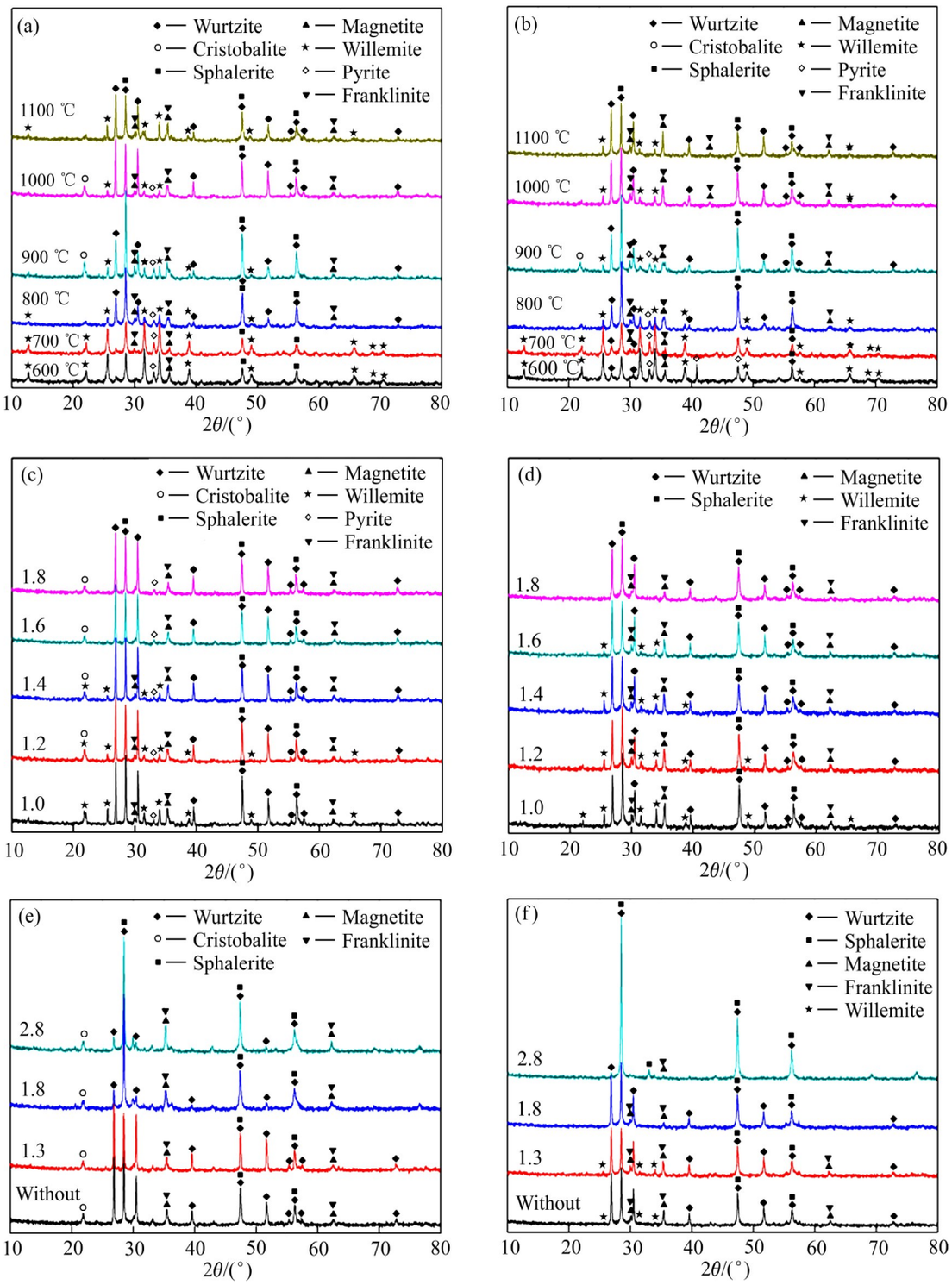

图 7 不同焙烧条件下硅酸锌硫化焙烧产物的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of sulfidation roasted Zn_2SiO_4 under different roasting conditions: (a) At different temperatures without additives; (b) At different temperatures with Na_2CO_3; (c) With various pyrite dosages but without additives; (d) With various pyrite dosages and with Na_2CO_3; (e) With various carbon dosages but without additives; (f) With various carbon dosages and with Na_2CO_3

成。添加碳酸钠后焙烧产物中没有方英石生成，这是由于硅酸盐矿物与钠盐反应形成无定型或结晶较差的化合物所致。图7(e)和(f)所示为不同碳用量下硅酸锌硫化焙烧产物的XRD谱。在无钠盐的情况下，随着碳用量的增加，焙烧产物中的纤锌矿先增加后减少。在碳用量为1.3倍理论值时，纤锌矿的XRD衍射峰最强，产物的硫化率最高。随着碳用量的增加，纤锌矿的衍射峰明显减弱，这是因为纤锌矿的挥发造成的。由于添加碳酸钠时体系的氧势得到提高，消耗了更多的碳，所以在碳用量为1.8倍理论值时，纤锌矿还未开始大量损失，硅酸锌的硫化率相对较高。

2.3.2　硅酸锌硫化焙烧产物形貌特征

硅酸锌硫化焙烧最佳工艺参数如下：焙烧温度为1000 ℃，黄铁矿用量为1.6倍理论值，碳用量为1.3倍理论值(无钠盐时)或1.8倍理论值(添加碳酸钠时)，焙烧时间为2h。在此优化条件下，无钠盐添加硅酸锌的硫化率为89.19%，添加碳酸钠硅酸锌的硫化率为92.35%，碳酸钠添加对硅酸锌的硫化有一定的促进作用。为了考察硅酸锌硫化焙烧产物的形貌及钠盐的影响，采用SEM-EDS分析了硅酸锌硫化焙烧产物的形貌特征，其结果如图8所示。从图8可以看出，在无钠盐的情况下，硅酸锌硫化焙烧产物晶粒非常小，样品相对疏松，烧结现象不明显；而在添加碳酸钠的情况下，焙烧产物颗粒相对较大，且烧结现象较为明显。这不仅由于碳酸钠熔化而导致焙烧过程中液相量增加，而且因为钠盐能与硅酸盐反应生成了低熔点的钠硅酸盐化合物，比如霞石。尽管如此，人造硫化锌的晶粒尺寸仍然非常小，平均粒径甚至不足5 μm，而且生成的ZnS晶体与其他物相烧结在一起，会给人造硫化锌的磨矿−浮选分离带来极大的挑战。此外，EDS分析结果表明，人造硫化锌中铁杂质的含量较高，甚至达20%以上，这会给铁锌分离带来极大的困难。

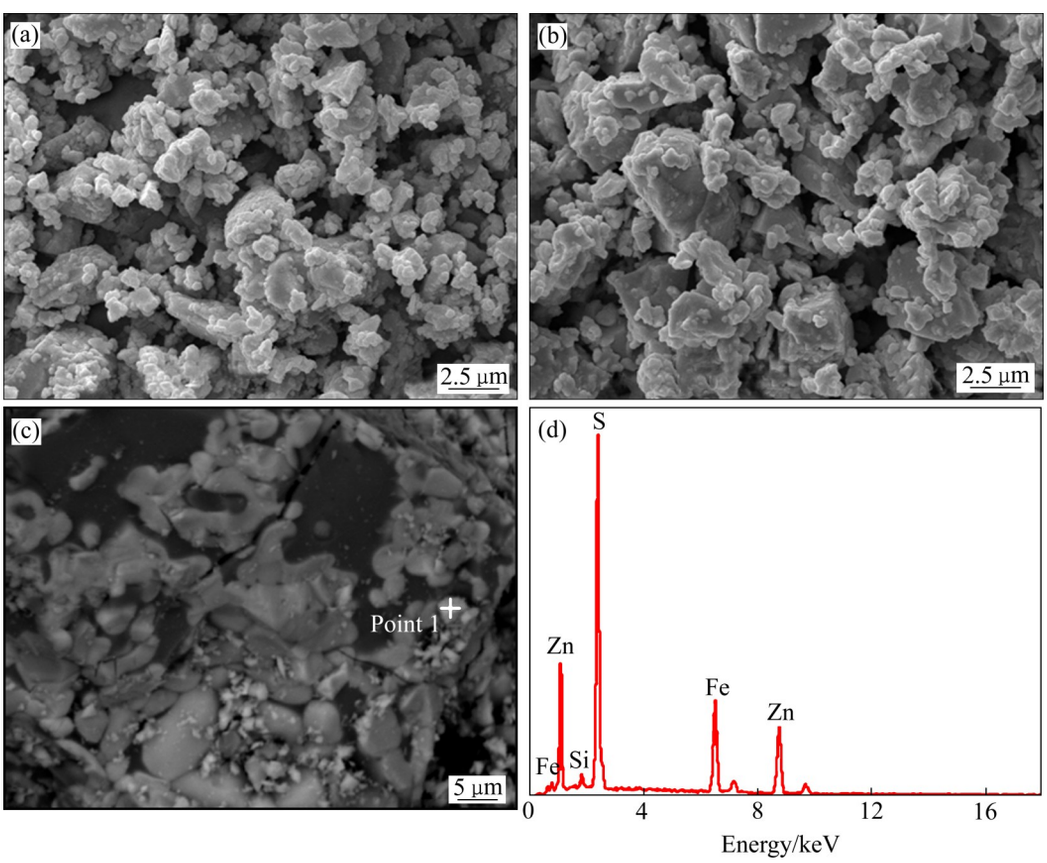

图8　硅酸锌硫化产物SEM-EDS结果

Fig. 8　SEM-EDS results of sulfidation roasted Zn_2SiO_4: (a) SEM image of sample roasted without additive; (b) SEM image of sample roasted with Na_2CO_3; (c) BSE image of sample roasted with Na_2CO_3; (d) EDS spectrum of point 1 in (c)

3 结论

1) 热力学计算结果表明，在还原性氛围下黄铁矿能与硅酸锌发生硫化反应，生成ZnS、SiO_2和Fe_3O_4等。反应温度、硫化剂用量和碳用量都会对硅酸锌硫化平衡产物产生影响，提高温度、硫化剂和碳用量有利于硅酸锌的硫化，但是温度和碳用量过高会导致铁物相过还原为氧化亚铁，黄铁矿用量过高会导致硫化铁的生成，不利于选择性硫化。FeS_2-Zn_2SiO_4-CO相图表明，硅酸锌硫化体系中在950 ℃开始生成液相量，且调整FeS_2添加量可以有效促进硅酸锌硫化反应发生，有利于ZnS颗粒流动聚集长大。

2) 黄铁矿硫化硅酸锌主要是通过其自身分解产生的气态硫与硅酸锌发生反应。在温度较低时，硅酸锌硫化速率较慢，且有气体硫损失；当温度适中时(600~1000 ℃)，黄铁矿的分解速率是硅酸锌硫化反应的控制因素；当温度继续升高时，黄铁矿可进一步分解并加强硅酸锌硫化；当温度超过1100 ℃时，生成的硫化锌会挥发或分解。添加碳可以降低体系反应温度并控制黄铁矿分解速率，添加碳酸钠可以提高体系的氧势，以致体系需要更多的还原剂。硅酸锌硫化的优化工艺参数如下：焙烧温度为1000 ℃，黄铁矿用量为1.6倍理论值，碳用量为1.8倍理论值，碳酸钠添加量为硅酸锌质量的10%，焙烧时间为2 h。在该优化条件下，硅酸锌的硫化率达92%。

3) XRD分析结果表明，碳用量对硅酸锌硫化产物晶体物相组成影响较大，不添加碳时，产物中锌物相除硫化锌外还有铁酸锌；随着碳用量的增加，锌化合物逐渐转变为硫化锌，同时增加碳用量有利于闪锌矿转化为纤锌矿，但碳添加量过高会造成纤锌矿的挥发。经SEM-EDS分析可知，硅酸锌焙烧生成的硫化锌晶粒较小，大部分颗粒小于5 μm，且结晶较差；添加碳酸钠在一定程度上能促进人造硫化锌矿的结晶和晶粒长大。

REFERENCES

[1] 张 楠. 我国铜铅锌工业现状及发展趋势[J]. 硫酸工业, 2021(4): 1−5.
ZHANG Nan. Current situation and development trend of copper lead zinc industry in China[J]. Sulphuric Acid Industry, 2021(4): 1−5.

[2] HUSSAINI S, KURSUNOGLU S, TOP S, et al. Testing of 17-different leaching agents for the recovery of zinc from a carbonate-type Pb-Zn ore flotation tailing[J]. Minerals Engineering, 2021, 168: 106935.

[3] SINHA S, CHOUDHARI R, SHEKHAR S, et al. Recovery of zinc as zinc phosphate and by-products from hydrometallurgical treatment of hot-dip galvanizing (Zn-Al) dross[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 46(Part 3): 1532−1536.

[4] 赵鹏飞. 再生锌综合回收工艺的研究现状及进展[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(4): 60−63.
ZHAO Peng-fei. Status quo and progress of study on secondary zinc comprehensive recovery process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(4): 60−63.

[5] 申亚芳, 张馨圆, 王 乐, 等. 氧化锌矿处理方法现状[J]. 矿产综合利用, 2020(2): 23−28, 36.
SHEN Ya-fang, ZHANG Xin-yuan, WANG Le, et al. Preparation of zinc and its compounds from zinc oxide ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2): 23−28, 36.

[6] 章晓林, 王其宏, 景 满, 等. 异极矿成矿规律及浮选药剂作用机理研究现状[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(2): 406−415.
ZHANG Xiao-lin, WANG Qi-hong, JING Man. Research status of metallogenic regularity of hemimorphite and mechanism of flotation reagents[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(2): 406−415.

[7] 郑锡联. 新疆某铅锌浮选尾矿综合回收氧化锌矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2017(6): 18−21.
ZHENG Xi-lian. Study on the recovery of zinc oxide minerals from the tailing of a lead-zinc mineral processing plant in Xinjiang[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2017(6): 18−21.

[8] 陈玲玲, 韩俊伟, 覃文庆, 等. 铅锌冶炼渣综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(3): 49−55.
CHEN Ling-ling, HAN Jun-wei, QIN Wen-qing, et al. Advance in comprehensive utilization of lead-zinc smelting slag[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(3): 49−55.

[9] KARLFELDT FEDJE K, ANDERSSON S. Zinc recovery from waste-to-energy fly ash: A pilot test study[J]. Waste Management, 2020, 118: 90−98.

[10] ROSHANFAR M, KHANLARIAN M, RASHCHI F, et al. Phyto-extraction of zinc, lead, nickel, and cadmium from a

zinc leach residue[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 266: 121539.

[11] HUANG Yun-kun, GENG Yang-bo, HAN Gui-hong, et al. A perspective of stepwise utilization of hazardous zinc plant purification residue based on selective alkaline leaching of zinc[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 389: 122090.

[12] ABO ATIA T, SPOOREN J. Microwave assisted chloride leaching of zinc plant residues[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 122814.

[13] BORISOV V V, IVANOV S Y, FUKS A Y. Factory tests of a technology for recycling metallurgical sludge that contains iron and zinc[J]. Metallurgist, 2014, 58: 3−10.

[14] VOGELBACHER M, KELLER S, ZEHM W, et al. Advanced methods for kiln-shell monitoring to optimize the Waelz process for zinc recycling[J]. Processes, 2021, 9(6): 1062.

[15] 韩俊伟. 选冶联合清洁处理高铁锌焙砂新技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
HAN Jun-wei. Novel technology study on treatment of high iron zinc calcine by mineral processing and metallurgy method[D]. Changsha: Central South University, 2014.

[16] 刘旭东, 郭宇峰, 付刚华, 等. 含硅酸锌矿类锌资源利用现状[J]. 中国冶金, 2017, 27(3): 7−11, 39.
LIU Xu-dong, GUO Yu-feng, FU Gang-hua, et al. Utilization status of zinc resources containing zinc silicate[J]. China Metallurgy, 2017, 27(3): 7−11, 39.

[17] 骆建伟. 氧化锌矿中基于碱焙烧法对ZnO的提取[J]. 能源与节能, 2012(9): 86−87.
LUO Jian-wei. Zinc oxide ore based on alkali roasting method for ZnO extraction[J]. Energy and Energy Conservation, 2012(9): 86−87.

[18] 熊利芝, 陈启元, 尹周澜, 等. 真空碳热还原处理低品位氧化铅锌矿热力学分析及实验研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(4): 64−66.
XION Li-zhi, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, et al. Thermodynamic analysis and experimental research on treatment of low-grade Pb/Zn oxide ore by vacuum carbothermic reduction[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2009, 29(4): 64−66.

[19] 郭亚光, 李东波, 陈学刚, 等. 铜渣中铁、锌、铅回收研究现状及展望[J]. 矿冶, 2021, 30(5): 103−108.
GUO Ya-guang, LI Dong-bo, CHEN Xue-gang, et al. Research status and prospect of iron, zinc and lead recovery from copper slag[J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(5): 103−108.

[20] 贺山明, 王吉坤, 汪金良, 等. 硅酸锌加压硫酸浸出的热力学分析与实验研究[J]. 过程工程学报, 2014, 14(6): 930−936.
HE Shan-ming, WANG Ji-kun, WANG Jin-liang, et al. Thermodynamic analysis and experiment on pressure leaching of zinc silicate with sulfuric acid[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2014, 14(6): 930−936.

[21] 赵中伟, 龙 双, 陈爱良, 等. 难选高硅型氧化锌矿机械活化碱法浸出研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(4): 1246−1250.
ZHAO Zhong-wei, LONG Shuang, CHEN Ai-liang, et al. Alkali leaching of refractory high silica zinc oxide ore by mechanical activation[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2010, 41(4): 1246−1250.

[22] 彭 兵, 李燕春, 柴立元, 等. 锌浸渣硫酸铵焙烧−选择性浸出回收锌[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(9): 2596−2603.
PENG Bing, LI Yan-chun, CHAI Li-yuan, et al. Recovery of zinc from zinc leaching residue by ammonia sulfate roasting-selective leaching[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(9): 2596−2603.

[23] 张杜超, 任冠行, 刘若麟, 等. 硫酸铵焙烧法选择性分离锌浸出渣中的锌和铁[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(7): 1944−1951.
ZHANG Du-chao, REN Guan-xing, LIU Ruo-lin, et al. Selective separation of zinc and iron from zinc leaching residue by ammonium sulfate roasting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(7): 1944−1951.

[24] HAN Jun-wei, LIU Wei, ZHANG Tian-fu, et al. Mechanism study on the sulfidation of ZnO with sulfur and iron oxide at high temperature[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 42536.

[25] HAN Jun-wei, LIU Wei, WANG Da-wei, et al. Selective sulfidation of lead smelter slag with pyrite and flotation behavior of synthetic ZnS[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47: 2400−2410.

[26] HAN Jun-wei, LIU Wei, WANG Da-wei, et al. Selective sulfidation of lead smelter slag with sulfur[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47: 344−354.

Sulfidation behaviors and phase transformation mechanism of zinc silicate

WEI Xu-yi, HAN Jun-wei, WANG Yong-wei, HUANG Rui, GAO Xue-song, QIN Wen-qing

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: To achieve the sulfidation of zinc silicate to zinc sulphide, the sulfidation behaviors and phase transformation mechanism of zinc silicate were investigated under different conditions. The thermodynamic basis forzinc silicate sulfidation was studied by using HSC and Factsage calculation. The sulfidation behaviors of willemites were then investigated via TG-DSC analysis and roasting experiments. Meanwhile, the phase transformations and microtopography changes during the roasting process were studied by XRD and SEM-EDS, respectively. The results show that the sulfidation of zinc silicate is mainly through the reactions of zinc silicate with the gas sulfur produced from the decomposition of pyrite. Temperature, pyrite dosage, and carbon dosage are the main factors affecting the sulfurization behavior of zinc silicate. Properly increasing the temperature pyrite dosage, and increasing carbon dosage and pyrite dosage can improve the sulfidation of zinc silicate, and the addition of sodium salt is conducive to the sulfidation of zinc silicate. Under the optimum conditions, the sulfidation rate of zinc reaches 92%. During the sulfide roasting process of zinc silicate, the roasted products are mainly composed of wurtzite, sphalerite, magnetite and cristobalite, implying that the selective sulfide of zinc has been achieved. However, the synthetic zinc sulfides have fine grains and poor crystallization, and the addition of sodium salts can effectively promote crystallization process and grain growth of ZnS fines.

Key words: zinc silicate; sulfide roasting; thermodynamic calculation; phase transformation

---

Foundation item: Projects(52174269) supported by the National Natural Science Foundation of China; Projects (2021JJ20062, 2019JJ50805) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China; Project(2019YFC1907301) supported by the National Key Research Development Program of China; Project(2020CX038) supported by Innovation-driven Plan in Central South University, China

Received date: 2021-11-22; **Accepted date:** 2021-12-15

Corresponding author: HAN Jun-wei; Tel: +86-13875815330; E-mail: hanjunwei2008@163.com

(编辑　何学锋)