

锌浸出渣挥发窑硫窑皮的物理化学特性及其形成机制^①

姚维义¹, 唐谟堂¹, 刘智能², 彭可¹, 杨声海¹, 何静¹

(1. 中南大学冶金科学与工程学院 长沙 410083; 2. 株洲冶炼厂焙烧分厂, 株洲 412004)

摘要: 采用多种试验检测手段对硫窑皮的理化性质, 如化学成分、物相组成、物相分布、微区成分、熔点与粘度等进行测定。探讨了硫窑皮形成的原因和机理, 认为在高温区, 锌蒸气与含硫气体反应生成 ZnS 和 ZnO, 这两种产物的一部分粘结在铁窑皮上, 与分熔富集的 FeS, Cu₂S 等形成硫窑皮。讨论了温度、风量、风压等各项技术条件对硫窑皮挂结的影响。

关键词: 硫窑皮; 窑龄; 分熔现象; 锌蒸汽压

中图分类号: TF 813.04

文献标识码: A

在我国, 湿法炼锌过程中产出的锌浸出渣, 一般都采用回转窑挥发回收锌。在挥发窑内高温区偶尔会在衬砖上挂结两层不同成分的窑皮^[1, 2]。第一层铁窑皮 ($w(\text{Fe}) > 75\%$) 直接挂结在窑内反应带高温区窑衬砖上, 第二层是硫窑皮(主要含 ZnS-FeS), 它的熔点比铁窑皮低, 因此在窑内挂结的范围比铁窑皮宽, 除挂结在反应带铁窑皮上外, 有时还直接挂结在靠近高温区的干燥带衬砖上。硫窑皮靠里层颜色黄白有少量闪光点, 该层含氧化锌 56.63%, 含硫化物 15.39%, 称之为硫窑皮富锌层。靠表层为灰色而且有无数的玻璃状细小闪光点, 其含金属硫化物达 45.76%, 亦称硫窑皮富硫层。这些玻璃状闪亮点是判别硫窑皮的重要标志。

铁窑皮和硫窑皮的形成对窑体衬砖起到很好的保护作用, 使挥发窑运转周期提高一倍以上。因此弄清窑皮的挂结机理, 做到随意控制挂窑, 对延长窑寿, 具有重要的实际意义。本文作者着重对硫窑皮进行研究。

1 实验

硫窑皮富锌层和富硫层两种试样取自株洲冶炼厂 2[#] 挥发窑。对该两种试样分别进行化学成分分析、化学物相分析、X 射线衍射分析、扫描电镜 (SEM) 分析、电子探针微区分析、熔点和粘度测定等。X 射线衍射分析采用 RigakuX 射线衍射仪, 靶材为铜, 扫描速度 4(°)/min, 步长 0.02°。扫描电镜分析采用 JEOL JSM-5600LV 型扫描电镜。硫窑皮

熔点的检测采用铂金片法(亦称试样变形法)。检测设备是由 LDB 型零点仪、XMT 型数显调节仪、XB-1 型双目实体显微镜和 DDG-1 型大电流变压器等组成。粘度测定采用 RTW-06 型熔体物性综合测定仪, 测量用坩锅转子均由钼材精密加工制成。整个检测过程采用氩气保护, 测量程序由计算机在线控制。

1.1 化学分析

硫窑皮富锌层、富硫层元素全分析结果见表 1。

表 1 硫窑皮化学组成

Table 1 Chemical composition of matte kiln skin (%)

Element	Fe	Zn	Al	Cr	Si	Ca	Mg	Pd
Matte rich layer	21.83	34.48	1.63	0.011	3.73	1.96	0.67	-
Zinc rich layer	10.17	61.13	0.77	0.043	1.39	0.54	0.17	0.01
Element	Mn	Cu	Pb	O	Ni	Sn	Ti	Au
Matte rich layer	1.67	0.43	0.16	14.10	0.010	0.012	0.11	-
Zinc rich layer	0.50	0.25	0.66	17.400	0.002	0.054	0.030	< 0.001
Element	K	Na	P	S	C	As	Co	Pt
Matte rich layer	0.21	0.089	0.052	18.44	0.045	0.018	0.011	-
Zinc rich layer	0.011	0.014	0.083	5.97	0.066	0.015	0.0033	< 0.001

富锌层主要成分是锌、铁、硫分别为 61.13%,

① 收稿日期: 2002-04-29; 修订日期: 2002-07-31

作者简介: 姚维义(1945-), 男, 副教授。

通讯联系人: 姚维义, 中南大学冶金科学与工程学院, 电话: 0731-8830470, E-mail: hetty@mail.csu.edu.cn.

10.17% 和 5.97%。其它还有少量的 Si, P, Al, Ca, Mg, Mn, Pb 和 Cu 等。富硫层处在窑内壁的最表层, 与富锌层一样主要成分还是为锌、铁、硫, 分别为 34.48%, 21.83% 及 18.44%, 只是锌的成分有所下降, 而硫的成分有所上升。

1.2 物相分析

1.2.1 化学物相分析

化学物相分析结果见表 2 和 3。富锌层中, 锌主要以氧化锌的形式存在(为 56.63%), 其次为硫化锌(13.42%), 其它还有一部分铁酸锌(为 12.37%) 和硅酸锌(为 6.62%), 而铁的分布较散, 金属铁和铁的各种化合物都有一些, 但都不是很高, 其中硫化铁的含量为 1.97%。而富硫层中的锌主要是以硫化锌的形式存在(为 42.0%), 而铁主要以金属铁(为 7.52%) 和铁的氧化物(为 16.43%) 形式存在, 其中硫化铁含量为 3.56%。

表 2 富锌层和富硫层中锌的物相组成

Table 2 Phase composition of zinc in matte rich layer and zinc rich layer (mass fraction, %)

Phase composition	Zn in ZnSO ₄	Zn in ZnS	Zn in ZnO
Zinc rich layer	0.33	9.01	45.50
Matte rich layer	0.04	28.19	2.09
Phase composition	Zn in ZnSiO ₃	Zn in ZnFe ₂ O ₄	ΣZn
Zinc rich layer	3.01	3.28	61.13
Matte rich layer	1.64	2.52	34.48

表 3 富锌层和富硫层中铁的物相组成

Table 3 Phase composition of iron in matte rich layer and zinc rich layer (mass fraction, %)

Phase composition	Fe as element	Fe in FeSO ₄	Fe in FeS	
Zinc rich layer	2.90	0.10	1.25	
Matte rich layer	7.52	0.06	2.39	
Phase composition	Fe in FeO	Fe in Fe ₃ O ₄	Fe in Fe ₂ O ₃	ΣFe
Zinc rich layer	2.01	0.45	3.46	10.17
Matte rich layer	2.22	4.53	5.11	21.83

1.2.2 X 射线衍射分析

从 X 射线分析结果(图 1 和 2) 也可以看出: 硫窑皮富锌层中主要成分还是氧化锌, 其次为 ZnS (其中混有少量的 FeS), 其它还有一定量的铁酸锌, 这与化学物相分析结果完全一致。富硫层物相 X 射线衍射分析同样说明了富硫层主要成分是 Zn

Fe 硫(以 ZnS 为主), 其次有一部分为被铁侵蚀了的砖体(FeAl₂O₄), 所以, 富硫层主要是以硫为主同时熔有炉渣和少量金属的一种复杂融体。这些元素一部分以硫化物的形态存在在于窑皮中(如镍、铜、锌和铁), 而其它多以酸性氧化物和碱性氧化物

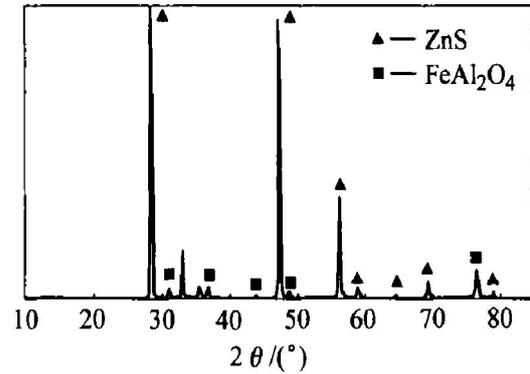


图 1 富硫层物相 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD pattern of matte rich layer

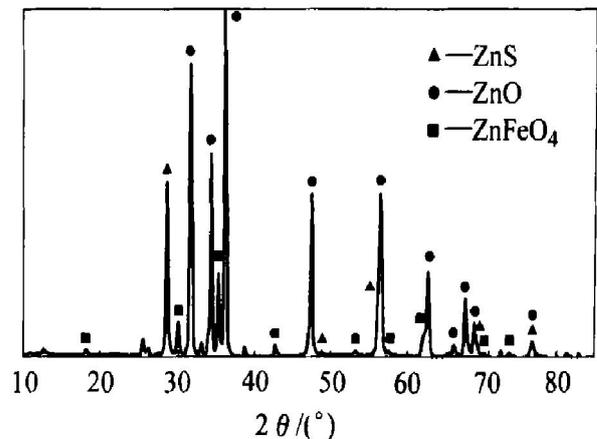


图 2 富锌层物相 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD pattern of zinc rich layer

的形态组成低熔点炉渣。

硫窑皮富硫层的特点是可看到许多玻璃状闪亮点, 这些闪亮点是硫化锌和硫化铁的共熔体, 粉状硫化锌为白色, 而所有硫化锌矿石都具有树脂或玻璃光泽^[3], 颜色灰白, 而硫化铁矿石的光泽稍带金黄色。

1.3 扫描电镜检测和电子探针微区分析

图 3(a) 和(b) 所示为硫窑皮富硫层扫描电镜组织。从中可以很清楚地看到富硫层由 3 个部分组成: 第一部分为基质熔体部分, 第二和第三部分为散落在基质中的其它熔体或固熔体, 用电子探针进行各部分的微区成分分析, 结果见表 4。

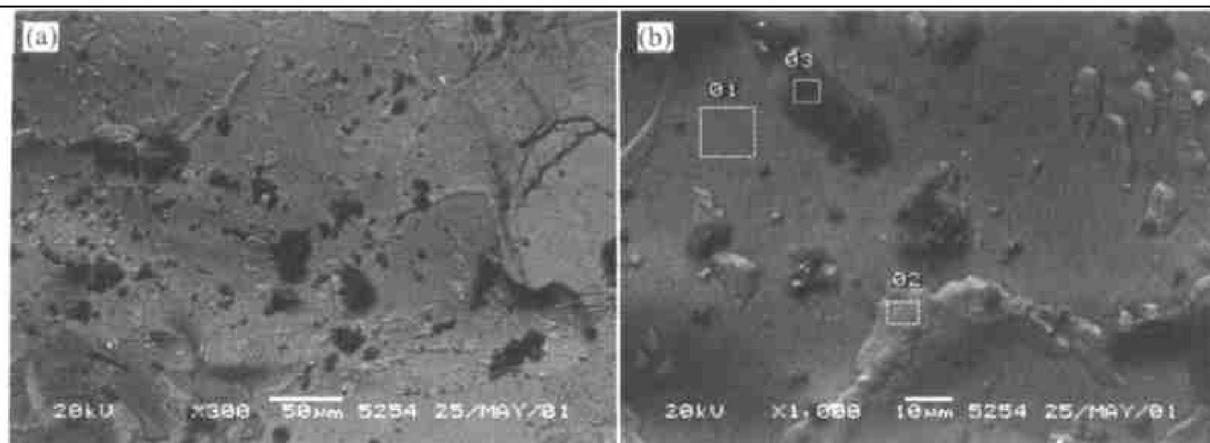


图 3 富硫层显微扫描电镜图

Fig. 3 SEM images of matte rich layer

表 4 富硫层显微电镜图各选定微区内化学成分

Table 4 EPMA results of matter rich layer (%)

Element	Frist area			Second area			Third area		
	Atom	Element	Err(1-Sigma)	Atom	Element	Err(1-Sigma)	Atom	Element	Err(1-Sigma)
Cu	0.97	1.10	+ / - 0.014	65.82	78.95	+ / - 0.75	0.39	0.99	+ / - 0.19
Mn	0.95	0.93	+ / - 0.08	0.12	0.13	+ / - 0.08	-	-	-
Zn	62.93	72.86	+ / - 0.70	2.56	3.16	+ / - 0.27	2.20	5.69	+ / - 0.30
Al	-	-	-	-	-	-	11.89	12.69	+ / - 0.13
Fe	14.13	13.98	+ / - 0.23	2.07	2.18	+ / - 0.10	1.85	4.09	+ / - 0.16
Ca	0.20	0.14	+ / - 0.03	0.66	0.50	+ / - 0.04	8.92	14.14	+ / - 0.22
K	-	-	-	-	-	-	4.94	7.65	+ / - 0.17
Si	-	-	-	-	-	-	17.05	18.95	+ / - 0.17
Mg	-	-	-	-	-	-	0.25	0.24	+ / - 0.05
S	17.95	10.19	+ / - 0.09	21.10	12.77	+ / - 0.14	3.16	4.01	+ / - 0.11
Na	-	-	-	-	-	-	1.11	1.01	+ / - 0.08
O	2.86	0.81	+ / - 0.09	7.67	2.32	+ / - 0.16	48.23	30.54	+ / - 0.51
Total	100	100		100	100		100	100	

第一部分主要由锌、铁、硫组成, 结合物相 X 射线衍射谱和表 4, 可以判断这是由 ZnS 和 FeS 为主组成的锌、铁硫熔体。第二部分为 Cu₂S 为主组成的铜硫(Cu 占 78.95%, S 占 12.77%)。第三部分为 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元系为主的炉渣^[4]。其中含 CaO 19.78%, SiO₂40.61% 及 Al₂O₃23.97%。同时还熔有一部分 Zn-Fe 硫。

1.4 熔点与粘度检测

1.4.1 熔点的测定

每种物料选 3 个试样测验, 取其平均值, 测出硫窑皮富硫层的开始软化温度为 1 167 °C, 熔点为 1 357 °C(见表 5)。

1.4.2 粘度的测定

硫窑皮富硫层的粘度测定结果见图 4。从中可以看出: 由于硫窑皮是一个复杂的熔体, 既有高熔点相也有低熔点相, 所以其粘度随温度变化比较缓

慢, 只是在大约 1 340~ 1 360 °C 之间硫窑皮的粘度才急剧减小, 其完全熔化的温度范围与熔点测试基本相同。

表 5 富硫层熔点检测结果

Table 5 Smelting point of matte rich layer

No.	Softening temperature/ °C	Average value/ °C	Smelting temperature/ °C	Average value/ °C
1 [#]	1 200		1 340	
2 [#]	1 120	1 167	1 370	1 357
3 [#]	1 140		1 360	

2 分析与讨论

2.1 主要化学反应

2.1.1 硫化物的分解

挥发窑物料为锌浸出渣和焦炭(质量比为 2:1), 锌浸出渣主要含锌和铁, 分别为 22.62% 和 26.06%(见表 6)^[5]。锌主要以铁酸锌和氧化锌,

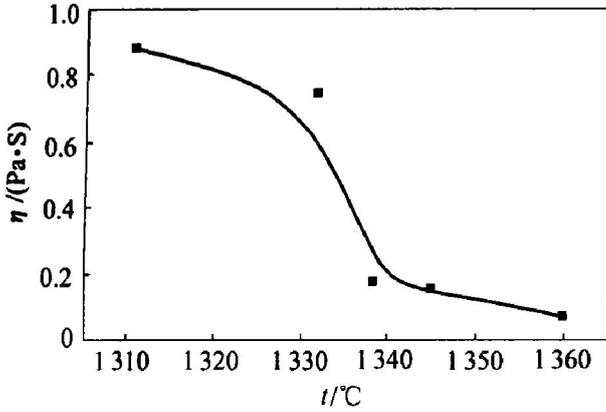


图4 富硫层粘度—温度图

Fig. 4 Relation of viscosity vs temperature of matter rich layer

表6 锌浸出渣主要成分表

Table 6 Main components of zinc leaching residue (mass fraction, %)

Zn	Pb	Fe	S
22.62	3.09	26.06	5.99
Cd	O	Cu	SiO ₂
0.14	25.81	0.71	7.91
MgO	CaO	Others	sun
0.13	2.58	4.96	100

铁主要以氧化亚铁和铁酸锌的形式存在^[4]此外, 锌浸出渣中含有5.99%^[4]的硫, 主要是以硫化锌和各种金属的难溶硫酸盐形式存在(ZnS 14.36%, Fe₂(OH)₄SO₄ 22.87%, PbSO₄ 8.01%, CaSO₄ 24.54%, MgSO₄ 1.67%, ZnSO₄ 28.55%)^[5]。焦炭中还含有约0.6%~1.0%的硫。在窑内高温区各种硫酸盐即会按下式分解或还原:

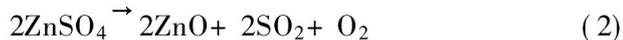


图5所示是p(Zn)为6 kPa时, 部分硫化物分解压随温度变化图^[6]。当温度<1100 °C时, 窑内各硫化物稳定性依次为ZnS>Cu₂S>FeS>PbS, ZnS在较低温度下相当稳定; 但温度>1300 °C时稳定次序变为Cu₂S>FeS>PbS>ZnS, 即在高温下ZnS容易分解。

由于窑内实际p(Zn)远大于6 kPa, 所以ZnS的实际分解温度也远高于上述值(见图5)。

2.1.2 金属氧化物的还原

从氧化物标准自由能图(图6)^[7]可知, 在约<1200 °C的温度范围内, FeO比ZnO更容易被还

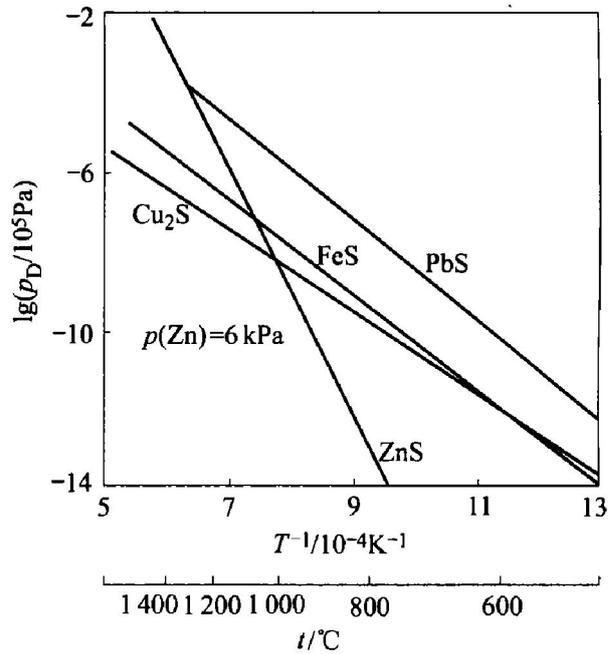


图5 硫化物离解压对数与温度的关系

Fig. 5 Logarithm of sulphides dissociation pressure vs temperature

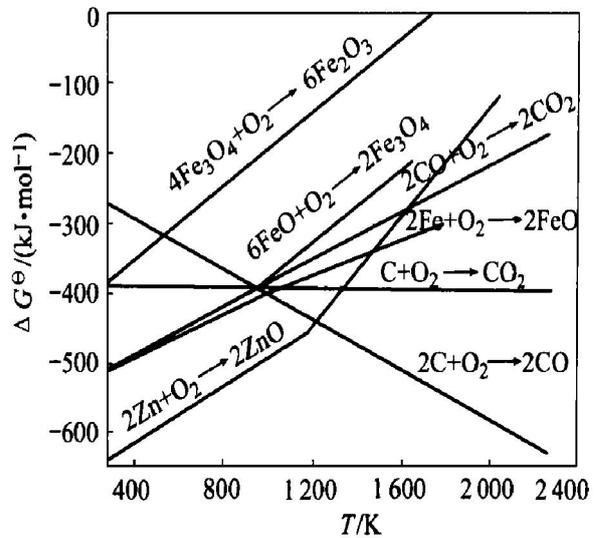
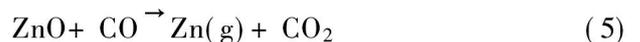


图6 氧化物标准自由能图

Fig. 6 Free energy of oxides

原, 还原出来的细小固态铁粒混于物料之中。因而在窑内反应带之前的较低温度区, 物料之中存留有大量的金属铁^[8, 9]、ZnO与ZnS。

从图5, 6来看, 随着温度的升高, ZnO的还原与ZnS的分解都会加速, 当物料移至反应带高温区时, 两反应同时达到高潮, 并同时挥发出大量的锌蒸气和少量的硫蒸气。



p(Zn)的升高反过来同时阻碍了式(5)和(6)两反应向右进行, 使其平衡温度升高。另外, 温度>1200

℃时, 窑渣熔化。ZnO 和 ZnS 溶于渣后活度下降, 使之开始还原所要求的 CO 浓度提高, 因而, 还原温度也随之提高。所以, 生产中反应带的实际温度一般高达 1 400 ℃以上就是这个原因。

2.2 硫窑皮形成机制

2.2.1 硫窑皮的挂结

一般来说, 窑皮的相组成是复杂的, 其中既有高熔点相, 也有低熔点相。窑皮的熔点与粘度主要由其相组成比例来决定。

从熔体的分熔特性来看^[10, 11], 当物料随窑移动逐渐熔化并挂结到窑衬上时, 低熔点组分逐渐滴落而高熔点组分不断浓缩。含铁熔体密度大熔点高(1 430 ℃)处在窑壁里层逐渐形成了铁窑皮。而窑渣密度小熔点低(1 300 ℃)流动性好, 随窑移至窑外。含硫物料密度中等, 熔点也中等(1 353 ℃), 则挂结在铁窑皮表面形成了硫窑皮。

2.2.2 锌蒸气的硫化反应

在反应带高温区, 从物料中挥发出来的大量锌蒸气和少量硫蒸气, 由于充满了整个窑内空间, 加之窑内各区温度的差异。因而在避开火焰的靠窑壁较低温度处(因窑外壳淋水), 锌蒸气可能与炉气中的 SO₂, S₂(g) 及 PbS 等作用而被硫化^[6]。



生成的 ZnS 和 ZnO 大部分随气流进入烟道(烟尘中含 ZnO 75.0%, ZnS 1.59%), 少部分在靠近窑壁处则会粘挂于表层硫窑皮的熔体上, 致使富硫层 ZnS 含量高达 42.0%。铅鼓风炉壁挂结含 ZnS 高亦是这个原理^[12]。

由于不断有含大量 ZnO 和 ZnS 的物料进入反应带高温区, 也不断有大量的 ZnO 和 ZnS 还原与分解。只要物料带入的和窑壁粘挂 ZnO 和 ZnS 的速度比挥发分解速度快, 就会在窑皮内不断富集, 硫窑皮也就会逐渐增厚, 待增厚到一定程度时, 生成与脱落达到平衡, 硫窑皮即形成。反之, ZnO 和 ZnS 还原分解的速度比带入和粘挂的快, 硫窑皮则不会形成。

2.3 影响硫窑皮形成的因素

2.3.1 风量与风压对硫窑皮厚度的影响

由前所述, 当物料随窑移动至反应带高温区时, 物料中 ZnO 的还原和 ZnS 分解反应都非常剧烈, 使窑内锌蒸汽压增高, 而高压风的鼓入使锌蒸气燃烧生成 ZnO, 从而降低了锌蒸汽压, 促进了式

(5) 和(6) 两反应向右进行。所以, 通过调节风量可以控制硫窑皮的厚度。

另外, 调节风压的大小可以控制反应带燃烧火焰的长短, 当风量一定时, 风压调高可将高温区拉长, 风压调低, 火焰集中缩短产生局部高温。所以要在窑内挂结一层厚度均匀的硫窑皮, 风压也必须适中, 找出最佳控制点。

2.3.2 温度对硫窑皮厚度的影响

根据熔体的分熔特性, 窑温高时, 低熔点组分滴落多而高熔点组分不断浓缩。硫窑皮熔点高而窑皮薄。反之, 硫窑皮熔点低而窑皮厚。所以, 窑温直接控制着硫窑皮的生成条件。

从热力学上来看, ZnS 和 ZnO 的挥发与还原反应都需要高温, 而锌蒸气的硫化反应却需要窑壁温度稍低。所以火焰的温度与衬砖的温度要有一定的温度梯度。反应带铁外壳适当淋水, 衬砖降温明显, 有利于此温度梯度的形成。在窑运行后期, 对硫窑皮的结圈十分有利。

3 结论

1) 硫窑皮主要由 ZnS(富硫层含量高达 42.0%), ZnO, 金属硫化物和渣等组成。

2) 硫窑皮是衬砖上的熔体在高温作用下, 低熔点相不断分熔滴落, 高熔点相不断浓缩后, 逐渐形成的。同时, 硫窑皮的形成与锌蒸气硫化后生成的 ZnS 与 ZnO 粘挂于窑壁有关。

3) 影响硫窑皮的挂结因素有物料的成分, 风量与风压, 温度和温度梯度, 以及反应带高温区窑外壳淋水冷却速度等。

REFERENCES

- [1] 韩巍, 刘喜会. 湿法短窑应用复合矿化剂后窑皮的挂结与保护[J]. 水泥, 1999, 5: 9-10.
HAN Wei, LIU Xi-hui. Splashing formation of kiln crust and its protection for the west short kiln after use of a complex minerazation agent[J]. Cement, 1999, 5: 9-10.
- [2] 陈友德. 原料性能对窑内衬砖使用寿命的影响[J]. 水泥技术, 1995, 3: 39-44.
CHEN You-de. The effect of properties of raw materials on the usage time of lining bricks in the kiln[J]. Cement Technology, 1995, 3: 39-44.
- [3] 徐采栋, 林蓉, 汪大成. 锌冶金物理化学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978. 45.

- XU Chaodong, LIN Rong, WANG Darcheng. Metallurgical Physicochemistry of Zinc[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1978. 45.
- [4] 王 俭, 彭情强, 毛裕文. 渣图集[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 81.
- WANG Jian, PENG Duqiang, MAO Yurwen. Slag Atlas[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989. 81.
- [5] 孙 倬, 张 驾, 潘云从, 等. 重有色金属冶炼设计手册(铅锌铋卷)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996. 398.
- SUN Zhuo, ZHANG Jia, PAN Yuncong, et al. The Designation Handbook of Heavy Nonferrous Metal Smelting (section of Zinc and Lead)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996. 398.
- [6] 赵天从. 重金属冶金学(下册)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981. 87.
- ZHAO Tiancong. Heavy Metal Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981. 87.
- [7] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 45.
- FU Chongshui. Principle of Nonferrous Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984. 45.
- [8] 喻辅成. 强化直接还原回转窑生产的途径[J]. 烧结球团, 1999, 1: 32 - 35.
- YU Pucheng. Measures for improving rotary kiln direct-reducing process[J]. Sinter Pellet, 1999, 1: 32 - 35.
- [9] 董 方, 王 南, 那树人. 回转窑直接还原铁生产的试验研究[J]. 包头钢铁学院学报, 1999, 2: 151 - 155.
- Dong Fang, Wang Nan, NA Shuren. Test on direct-reducing Fe in rotary kiln[J]. Journal of Baotou Iron-steel Institute, 1999, 2: 151 - 155.
- [10] 王书桓, 李福民, 王硕明. 基于分熔理论的溅渣护炉渣调整技术[J]. 河北理工学院学报, 2000(增刊): 12 - 16.
- WANG Shuhuan, LI Furmin, Wang shuoming. Adjusting technology for splashing and lining protection slag components on respective melting theory[J]. Journal of Hebei Institute of Technology, 2000(Suppl): 12 - 16.
- [11] 姜钧普, 刘建华, 李安华. 富氧化铁炉渣的溅渣护炉机理[J]. 钢铁研究学报, 2000, 5: 13 - 17.
- JIANG Junpu, LIU Jianhua, LI Anhua. Mechanism of rich-FeO slag splashing[J]. Journal of iron and steel research, 2000, 5: 13 - 17.
- [12] 东北工学院有色金属冶炼教研室. 铅冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1976. 220.
- Group of Heavy Nonferrous Metals at the North-East College of Technology. The Metallurgy of lead[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1976. 220.

Physicochemical properties and formation mechanism of zinc leaching residue volatile kiln

YAO weiyi¹, TANG Motang¹, LIU Zhiheng², PENF Ke¹, YANG shenhai¹, HE Jing¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central south University,

Changsha 410083, China;

2. Department of Roasting, Zhuzhou Smelter, Zhuzhou 412004, China)

Abstract: The physicochemical properties of matte kiln crust, such as its chemical component, phase compositions, phase distribution, components on the micro-area, smelting point, viscosity and so on, were investigated by use of various kinds of experimental ways. The mechanism of matte kiln crust formation was discussed. It is found that zinc steam reacts at high temperature with the sulfur-bearing gas to produce ZnS and ZnO, parts of which will stick on iron kiln crust to form the matte kiln crust with the enriched FeS and Cu₂S by partial smelting. In the same time, the effect of technological condition, such as temperature, volume and pressure of air, on the sticking matte kiln crust was also examined.

keywords: matte kiln crust; kiln age; fractional melting phenomenon; zinc steam pressure

(编辑 吴家泉)