

硫化锌精矿直接还原蒸馏的热力学分析^①

张传福 李作刚

(中南工业大学冶金系, 长沙 410083)

摘 要

对硫化锌精矿直接还原蒸馏涉及的一些重要热力学问题进行了分析、探讨。从热力学角度来看, 添加石灰或石灰石的硫化锌精矿直接还原蒸馏在 1 300~1 400 K 是易于实现的, 锌的还原挥发率和硫的固定率均几乎达到 100%。分别绘制了 ZnS-CaO-C 三组元系在 1 300 K 和 1 400 K 的热力学状态图, 并根据状态图推荐了硫化锌精矿直接还原蒸馏的实际过程中易于控制的气氛条件。

关键词: 硫化锌精矿 石灰 石灰石 直接还原 热力学分析

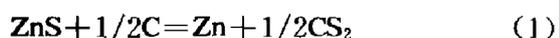
现行火法炼锌工艺(竖罐炼锌、ISP 法)和焙烧-浸出-电积湿法炼锌工艺都有流程长、过程复杂的缺点, 特别是都存在焙烧或烧结工序, 生产场地因粉尘飞扬而使工作环境恶劣, 尤其是二氧化硫气体的泄漏、制酸尾气及不能制酸的低浓度二氧化硫烟气的排放造成严重的环境污染。如果要有效地控制和治理二氧化硫烟气的污染, 目前还存在经济和技术上的困难。

为了寻求一种流程简单、没有污染的火法炼锌新方法, 我们开展了硫化锌精矿直接还原蒸馏的研究。本文对这一过程涉及的重要热力学问题进行了分析与探讨, 所用的热力学数据除指明者外均来自参考文献[1, 2]。

1 理论分析及计算

1.1 石灰对硫化锌直接还原的强化作用

硫化锌单被碳或一氧化碳直接还原的反应:

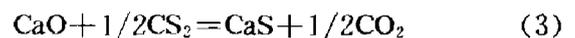


在热力学上是很不利的, 这可从上两个直接还原反应的平衡常数值很低得到证实(表 1)。

表 1 反应(1)、(2)的平衡常数

T / K	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400
反应(1)	3.6×10^{-9}	6.8×10^{-8}	9.5×10^{-7}	1.8×10^{-5}	2.0×10^{-4}
反应(2)	8.0×10^{-9}	5.7×10^{-8}	3.6×10^{-7}	3.4×10^{-6}	2.2×10^{-5}

从热力学角度看, 推动反应(1)、(2)向右进行的有效途径是降低体系中 CS_2 、 COS 气体的分压值。这可以通过向体系中加入硫化物气体的强吸收剂来达到目的。石灰是已知的对某些硫化物气体吸收能力最大的物质之一。反应为:



其特点是平衡常数值相对很大(见表 2), 硫化物气体中的硫被固定为硫化钙。在本次研究的还原性气氛下, 硫化钙很稳定。

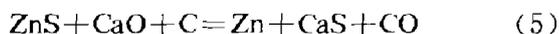
从表 2 我们注意到, 石灰对硫化物气体的吸收作用随着温度的升高而降低。这一特点对于硫化锌精矿直接还原蒸馏过程中硫的固定率有实际意义。

^① 国家自然科学基金和国家教委资助课题; 于 1992 年 10 月 15 日收初稿

表2 石灰硫化反应的平衡常数

T/K	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400
反应(3)	1.68×10^5	5.63×10^4	2.97×10^4	1.01×10^4	5.36×10^3
反应(4)	5.71×10^4	1.99×10^4	8.27×10^3	4.03×10^3	2.06×10^3

由于石灰对 CS_2 、 COS 气体具有强烈的吸收作用。因此,若在硫化锌直接碳还原体系中加入足量的石灰,就可以有效地增大硫化锌直接碳还原的热力学推动力,硫化锌的石灰强化碳还原反应如下:



反应(5)即是硫化锌精矿直接还原蒸馏的表现反应式。其不同温度下的平衡常数见表3。反应(5)产出等摩尔的锌蒸气和一氧化碳气体,从这种混合气体中冷凝锌蒸气与现行火法炼锌工艺锌蒸气的冷凝过程相比没有更困难的地方。

1.2 硫化锌在高温下的行为

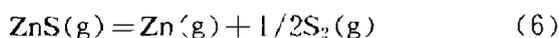
硫化锌在高温下的行为对于火法炼锌很重要。硫化锌加热到高温时不经过液相阶段就直接升华,其蒸气压与温度的关系可用如下方程表示^[3]:

表3 硫化锌石灰强化还原反应(5)的平衡常数

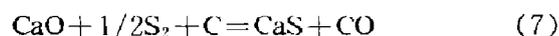
T/K	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400
K_p	8.0×10^{-4}	1.3×10^{-2}	1.6×10^{-1}	2.61	26.4

$$\lg P = -14405/T + 11.032$$

进入气相的硫化锌将发生离解:



在硫化锌直接还原蒸馏的过程中,硫化锌升华后离解产生的 S_2 气体的行为对于硫的固定率具有重要意义。在有石灰参与时, S_2 气体将与石灰和碳发生如下反应:



(6)、(7)式平衡常数见表4。

从表4可以看出,高温下进入气相的硫化锌离解程度很大,所产生的 S_2 气体被石灰的吸收在热力学上也很彻底,可以大大增加反应(6)正向进行的推动力。升华后不离解的极少部分气态硫化锌将以反应(1)~(4)的途径被还

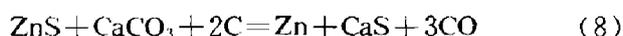
原。因此,硫化锌在高温下的升华不会造成锌的损失,气态硫化锌离解所产生的 S_2 气体在热力学上不具备逸出的条件。

表4 反应(6)、(7)的平衡常数

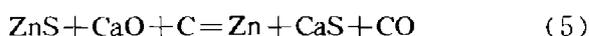
T/K	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400
反应(6)	6.01×10^2	1.58×10^2	63.6	61.0	58.9
反应(7)	6.46×10^5	5.20×10^5	4.32×10^5	3.66×10^5	3.16×10^5

1.3 添加石灰石的硫化锌直接还原

添加石灰石的硫化锌直接还原的反应:



在1000 C以上,由于石灰石的分解实际变成以下反应:



在1000 C以上,反应(9)、(10)正向进行得很彻底,因此,反应(8)实际以反应(5)的方式进行。实验已证实, CaCO_3 的过量系数仅为1.2,而C的过量系数须达到2~3.5,因此,在高温下石灰石分解产出的 CO_2 能够被布多耳反应全部转化为CO,锌蒸气在引出过程中不会被氧化。

1.4 关于锌蒸气的冷凝问题

利用反应(5)或(8)实现硫化锌精矿的直接还原蒸馏,锌以气体形式产出,由于锌的沸点低(1180K),必须对锌蒸气的冷凝问题进行热力学计算。

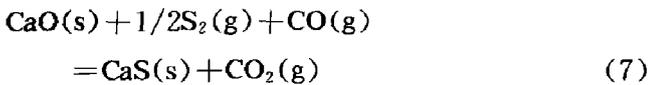
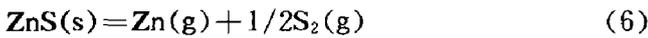
对于反应(5),工业上应在密闭反应器中进行。设定反应温度为1300~1400K,开始反应器内不存在锌蒸气 and 一氧化碳,体系总压略大于100kPa,这样,反应(5)不可能达到平衡状态,持续向右进行,气体产物被不断引出,则得到: $P_{\text{CO}} = P_{\text{Zn}} \approx 50 \text{ kPa}$; 对于反应(8)亦作同样的设定,则得到: $P_{\text{Zn}} = (1/3)P_{\text{CO}} \approx 25 \text{ kPa}$ 。

根据锌蒸气压与液锌温度关系^[1],可得反应(5)和(8)分别对应锌蒸气分压 $P_{\text{Zn}} = 50 \text{ kPa}$ 和 $P_{\text{Zn}} = 25 \text{ kPa}$ 时对应的露点为 $T_1 = 1115 \text{ K}$ 、 $T_2 = 1057 \text{ K}$,均远高于锌的熔点693K,由于锌

冷凝器中锌液的温度只能略高于其熔点，因此，采用飞溅冷凝器时锌蒸气的冷凝将会很顺利。

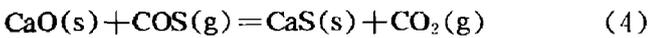
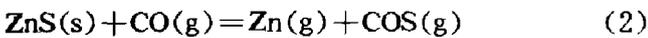
2 ZnS-CaO-C 三组元系热力学状态图

前面所述的热力学计算及分析可以直观地表现于 ZnS-CaO-C 三组元系热力学状态图中。计算 ZnS-CaO-C 三组元系在 1300K 和 1400K 发生主要反应的热力学平衡关系时，将其他气体的分压表示为一氧化碳气体分压的函数，如



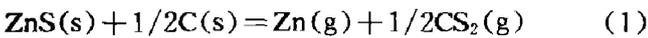
$$1300\text{K}, \lg P_{\text{S}_2} = -11.13 + 2\lg P_{\text{CO}}$$

$$1400\text{K}, \lg P_{\text{S}_2} = -11.00 + 2\lg P_{\text{CO}}$$



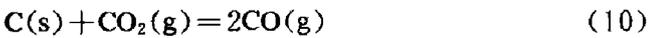
$$1300\text{K}, \lg P_{\text{COS}} = -5.882 + 2\lg P_{\text{CO}}$$

$$1400\text{K}, \lg P_{\text{COS}} = -6.082 + 2\lg P_{\text{CO}}$$



$$1300\text{K}, \lg P_{\text{CS}_2} = -10.326 + 2\lg P_{\text{CO}}$$

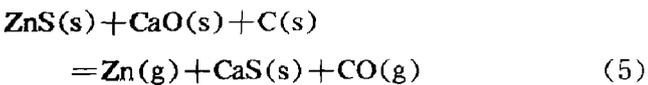
$$1400\text{K}, \lg P_{\text{CS}_2} = -10.228 + 2\lg P_{\text{CO}}$$



$$1300\text{K}, \lg P_{\text{CO}_2} = -2.289 + 2\lg P_{\text{CO}}$$

$$1400\text{K}, \lg P_{\text{CO}_2} = -2.768 + 2\lg P_{\text{CO}}$$

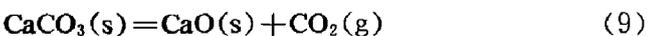
总反应为：



$$1300\text{K}, \lg P_{\text{Zn}} = 0.416 - \lg P_{\text{CO}}$$

$$1400\text{K}, \lg P_{\text{Zn}} = 1.422 - \lg P_{\text{CO}}$$

反应(4)、(9)由其它反应得到。另外，对于碳酸钙的分解反应：



$$1300\text{K}, \lg P_{\text{CO}_2} = 0.041$$

$$1400\text{K}, \lg P_{\text{CO}_2} = 0.073$$

根据以上计算结果绘制了 Zn-CaO-C 三组元系在 1300K 和 1400K 的热力学状态图(图1、图2)。图1、图2中 A、B 两点分别表示总反应(5)在 1300K 和 1400K 的平衡状态，其锌蒸气平衡分压分别为 159kPa 和 523kPa，C、D 分别表示总反应(5)实际过程中应该控制的状态，其体系总压均应略大于 100kPa，因此，C、D 两点锌蒸气及 CO 的分压都约为 50kPa，远离反应(5)和(10)正向进行的平衡状态，故反应(5)和(10)正向进行的热力学推动力进一步变大了。可以计算出在 C、D 两点锌的还原挥发率和硫的固定率理论上都极为接近 100%。图中阴影部分表示锌蒸气的优势区，可以看出温度升高后锌蒸气的优势区扩大。

同时可以看出，COS、CS₂、S₂之类含硫气

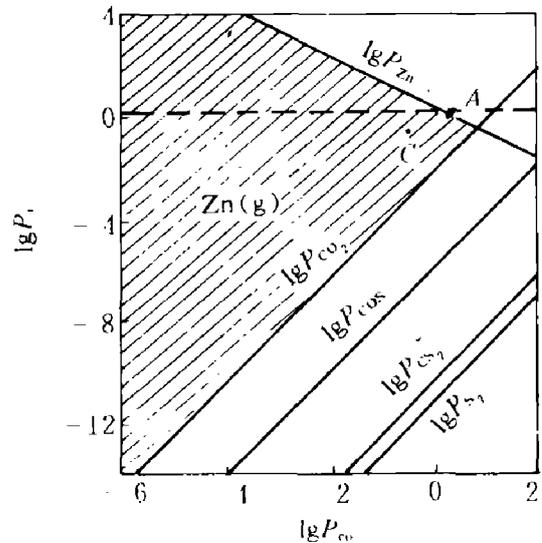


图1 ZnS-CaO-C 三组元系热力学状态图(1300K)

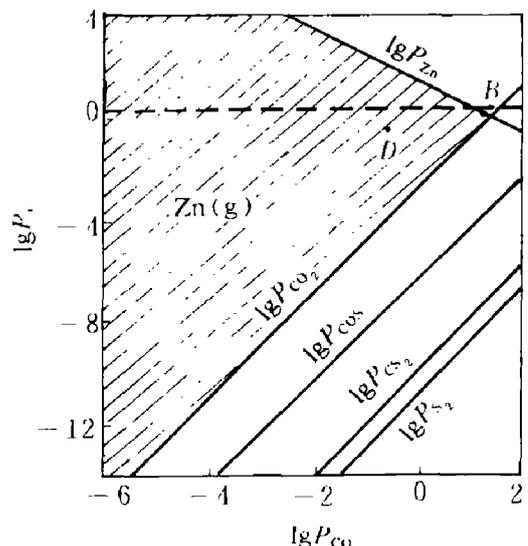


图2 ZnS-CaO-C 三组元系热力学状态图(1400K)

体的优势区都远在锌蒸气优势区和CO优势区之下,在图1、图2中分别推荐的实际过程易于控制的C、D两点的气氛条件下,含硫气体的逸出在热力学上的推动力是极小的。从这些硫化物气体优势区的相对大小还可以预见,从热力学的观点来看,硫化锌进行直接还原蒸馏时,反应(6)、(7)将是占优势的中间反应。

图中虚线表示碳酸钙的分解线,可以看出布多耳反应能够将碳酸钙离解产出的CO₂全部转化为CO,而且实验已证实实际过程中C的过量系数比CaCO₃的过量系数大一倍以上,故使用碳酸钙作硫的固定剂时锌蒸气引出过程中的再氧化是不必担心的问题。

3 结 论

(1)用石灰和碳(实际过程采用煤)实现硫化锌精矿直接还原蒸馏在热力学上是易行的,锌蒸气的冷凝不会存在困难;硫进入固相,彻底消除了二氧化硫的污染,展示了火法无污染炼锌的新途径。

(2)硫化锌精矿直接还原蒸馏时,硫化锌在高温下的升华、分解不会造成锌的损失,硫也几乎不进入气相,而且硫化锌升华—分解—S₂被吸收的过程将是占优势的中间反应。

(3)使用石灰石作硫的固定剂实现硫化锌精矿直接还原蒸馏在热力学上同样易行,只要碳有一定的过量系数,锌蒸气在引出过程中就不会再氧化。与使用石灰作硫的固定剂相比较,气体产物中锌蒸气的浓度将降低一半,但锌蒸气的冷凝仍然不会存在困难。

参考文献

- 1 Barin I, Knacke O. Thermochemical properties of inorganic substances. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1973.
- 2 Barin I, Knacke O. Kubaschewski O. Thermochemical properties of inorganic substances(supplement), New York; Springer-Verlag Berlin Heideberg, 1977.
- 3 McCabe C L. J Metals, 1954, 6: 969.
- 4 库巴谢夫斯基 O. 奥尔考克CB(著), 邱竹贤等(译), 冶金热化学. 北京: 冶金工业出版社, 1985, 512.