

火法炼锌

[蒸 溜]

东北工学院有色金属重冶教研室

一九七四年十一月

目 录

第一章 锌精矿的焙烧

- § 1. 硫化锌精矿焙烧的理论基础 1
- § 2. 固体流态化(沸腾焙烧)过程特征..... 23
- § 3. 沸腾焙烧过程及其技术条件与
指标的分析 35
- § 4. 一些计算例 51

第二章 火法蒸馏炼锌

- § 1. 概 述 59
- § 2. 氧化锌还原过程的理论基础 63
- § 3. 锌蒸气冷凝的理论基础 92
- § 4. 竖缶蒸馏炼锌过程及其技术条
件与指标分析 108
- § 5. 关于大型竖缶蒸馏炉 116

第三章 锌的米青火炼

- § 1. 熔析法精炼 120
- § 2. 精馏法精炼 122
- § 3. 影响产品质量的因素及其主要
技术经济指标 133

第一章 锌精矿的焙烧

§ 1. 硫化锌精矿的焙烧的理论基础

一、焙烧的目的与要求

焙烧是用蒸馏法或电解法从硫化锌精矿中炼得锌的第一步冶金过程。

火法炼锌厂的焙烧纯粹是氧化焙烧，在焙烧时力求尽可能地除去全部硫。焙烧结果所得焙烧矿主要由金属氧化物组成，在有些火法炼锌厂内力求在焙烧时从精矿中以挥发物形式除去铅和镉，一方面得到含镉与铅多的烟尘作为炼镉原料，另一方面使以后蒸馏时可以得到较高质量的锌锭。在焙烧锌精矿时通常还得到浓度足够大的 SO_2 的炉气，以供生产硫酸。

火法炼锌所要求的焙烧是把硫尽可能地烧去，实行“死焙烧”。因为在极大多数情况下，焙烧矿中的硫是以硫化锌的形态存在，在蒸馏过程中不能被蒸馏出来而损失于残渣中。当然也有例外的情況。例如当锌精矿含钙高时，在焙烧过程中，生成一部分硫酸钙，硫酸钙在蒸馏过程中被还原成硫化钙，留于残渣中。就是说，焙烧矿中以硫酸钙形态存在的残硫对锌的提取率无影响。同时锌的原子量为硫的原子量的两倍，如有一分重量的硫（不管是以硫化物还是以硫酸盐形态）存在于焙烧矿中，则与锌结合成硫化锌时，就有两份重量的锌损失掉。在工厂中含硫不超过 1% 的焙烧矿就谓之死焙烧矿，好的死焙烧矿含硫低达 0.1~0.2%。

水法炼锌厂内的焙烧也是氧化焙烧，但是要保留部分可溶

硫酸盐。这样做是为了使焙烧矿中的硫酸根补偿电解与浸出循环系统中的硫酸根的损失。在工厂实践中，焙烧矿中如含有 3~4% 以硫酸根存在的硫，就可以使水法炼锌中的硫酸根保持平衡。

水法炼锌对焙烧矿的要求是：1)、尽可能地使矿中的硫化锌转变成氧化锌，并产生一定量的可溶硫酸盐；2)、尽可能除去更多的砷和镉；3)、尽可能少地产生铁酸锌，因为铁酸锌不溶于稀硫酸溶液；4)、得到细小粒子状的焙烧矿以利浸出的进行。

二、硫化精矿焙烧的理论基础

着火温度 各种硫化物有自己的着火温度，着火温度决定于硫化物的物理的与化学的性质以及外界因素。影响着火温度的物理性质中包括：硫化物及其氧化物的热容量、热传导及致密度等。化学性质中主要的是化学结合力和氧化反应热效应。影响着火温度的外界因素包括：气相成分、催化剂的存在与否、硫化物的粒度以及加热速度等。外界因素对着火温度影响也很大。例如气相成分中含氧愈高，则着火温度愈低，空气愈被生成的 SO_2 所稀释，则着火温度随之升高。空气中含水分不同对着火温度亦有很大影响。例如黄铁矿在含水 81 克/米^3 的空气中，着火温度降低 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ ，水分再增高，着火温度保持不变；闪锌矿在含水 130 克/米^3 的空气中着火温度增高 $25 \sim 30^\circ\text{C}$ ，水分再增高，着火温度保持不变。硫化矿粒度对着火温度影响甚大，因为粒度愈小，其表面积愈大，则与空气接触面愈大，反应速度也愈大，故着火温度愈低。几种硫化矿物随粒度而改变的着火温度列于表 1-1 中。

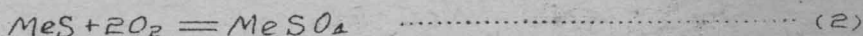
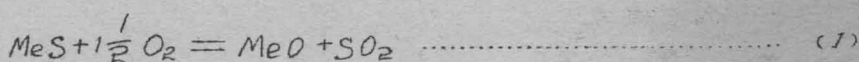
某些硫化矿物的着火温度

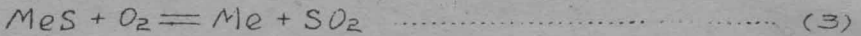
表 I-1

粒度范围	平均粒度	着火温度 °C				
		黄铜矿	黄铁矿	磁硫铁矿	闪锌矿	方铅矿
+0~0.05	0.025	280	290	339	554	505
+0.05~0.075	0.0625	335	345	419	605	697
+0.075~0.10	0.0875	357	405	444	623	710
+0.10~0.15	0.125	364	422	460	637	720
+0.15~0.20	0.175	375	423	465	644	730
+0.20~0.30	0.250	380	424	471	646	730
+0.30~0.50	0.40	385	426	475	646	735
+0.50~1.00	0.75	395	426	480	646	740
+1.00~2.00	1.50	410	428	482	646	750

从表中看出，某些硫化物（如黄铁矿和闪锌矿）在其粒度为 0.2~2 毫米之间着火温度变化不大，这是由于这些硫化物的较大粒子在加热时爆裂，增大了表面积，降低了着火温度。此外，结晶形的硫化物着火温度较无定形硫化物为高。有催化剂存在也改变硫化物的着火温度。加热速度大，硫化物着火温度也降低。但气流速度对着火温度无甚影响，这是由于在着火温度前是属于动力学区域。

焙烧反应的热力学 金属硫化物在氧化气氛中进行焙烧时，可按下列反应生成氧化物、硫酸盐或金属：





所有上列反应是代表反应的最终结果，而不表明反应的机理。硫化物反应的最终结果究竟得到氧化物，硫酸盐或是金属，决定于反应的等温等压位变化值。此变化值可以由各个化合物的生成等压位计算之，即

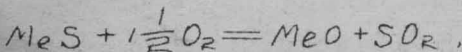
$$\Delta Z_{(1)} = \Delta Z_{\text{MeO}} + \Delta Z_{\text{SO}_2} - \Delta Z_{\text{MeS}} ;$$

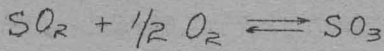
$$\Delta Z_{(2)} = \Delta Z_{\text{MeSO}_4} - \Delta Z_{\text{MeS}} ;$$

$$\Delta Z_{(3)} = \Delta Z_{\text{SO}_2} - \Delta Z_{\text{MeS}} .$$

计算出等温等压位变化值，可以确定在某条件下硫化物反应的方向，并能得出在已定的热力学条件下最后产物。显然，当金属氧化物与硫化物的分解压力很小，而硫酸盐的分解压力很大时，则焙烧结果生成金属氧化物。当金属硫化物与硫酸盐的分解压力很小，而氧化物分解压力很大时，则焙烧结果生成硫酸盐。金属硫化物、氧化物及硫酸盐的分解压力都很大时，则焙烧结果形成金属。

某一定硫化物氧化的最终产物随温度及气相成分而定。因为分解压力值随温度变化而改变。假定在一定温度下金属硫化物氧化成 MeO 与 SO_2 ，则 SO_2 在气相中又氧化成 SO_3 ；当所形成的 SO_3 达一定浓度时，可与 MeO 形成 MeSO_4 ，于是可写成下列三个方程式：





为要确定最后一个反应的方向，就要知道反应的平衡常数。对第二个反应而言，

$$K_p = \frac{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{SO_3}^2}$$

或

$$P_{SO_3} = P_{SO_2} \sqrt{\frac{P_{O_2}}{K_p}}$$

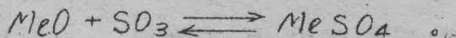
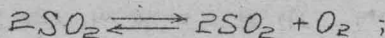
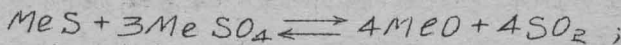
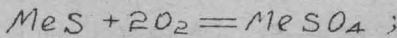
对第三个反应而言，

$$K'_p = P'_{SO_3}$$

当 $P'_{SO_3} < P_{SO_3}$ ，即硫酸盐的分解压力小于气相中 SO_3 分压，则第三个反应向右进行，得到硫酸盐。反之就得到氧化物。

硫化物的氧化机理

现代对硫化物的氧化机理存在着两种不同的观点：即氧化物观点和硫酸盐观点，但根据近代研究认为硫酸盐观点是合适的。依此观点，硫化物的氧化可以下列方程式表示：



按此观点，硫化物焙烧时首先仅形成硫酸盐，然后此硫酸盐与硫化物相互作用生成金属氧化物。由此所得的金属氧化物在一定的条件下又重新与三氧化硫结合形成二次硫酸盐。

按硫酸盐的观点提出硫化物的氧化机理概念如下：当硫化物被氧化时，气相中的氧分子趋近于硫化物，并被吸附在其表面上。这种现象是固体的表面原子与气相的分子相互作用的结果，也就是所述粒子之间存在有引力的结果。这种引力根据被吸附的气体分子与固体物的结构和特性不同有所不同。被吸附在硫化物表面的氧分子分解为最活泼的氧原子，这种氧原子向硫化物结晶格子深处扩散，并形成新的硫酸盐形式的固体。此所形成的硫酸盐薄膜在内部有硫化物核心存在时是不稳定的，而与硫化物核心起相互作用，形成金属氧化物，同时放出二氧化硫。依据温度及气相成分不同，部分氧化物再形成二次硫酸盐。

硫化物氧化的反应速度 硫化物的氧化焙烧过程乃是固体物质（硫化物）与气体氧化剂（氧）之间发生的化学交互作用。在过程进行时，参加作用的不止一相，故这种反应叫做多相反应。反应是在两相交界处，即固相表面进行的。在整个反应过程中，有化合物的化学相互作用与吸附扩散物理过程交错进行。

如前所述，在多相体系中过程进行的理论基础是发生在固体反应表面的吸附现象。大家都知道，疏松多孔的固体与无滑致密的固体比较，疏松多孔的固体有大得多的吸附气体的能力。

吸附通常分为物理性吸附与化学性吸附或活性吸附等。当气体被固体物理性吸附时，用真空处理可以把固体表面从被吸附的气体中解脱出来。在物理性吸附中，吸附速度随气体的压力的增大而增大，随温度的升高而降低。

化学性吸附或活性吸附与物理性吸附不同的地方是用抽出的办法不能把表面气体除去。活性吸附与物理性吸附一样，随气体压力的增加而增加吸附速度；但与物理性吸附相反，随着温度的增加，化学性吸附速度增大。

硫化物焙烧过程主要是通过气体反应剂在固体表面上的活性吸附而在固体上进行的。硫化物氧化机理可以把发生于固体物质的反应分为六个阶段，最缓慢的阶段决定整个过程的速度。这六个阶段是：

- 1) 气体反应剂从气流扩散到固体物质的反应表面；
- 2) 在固体物质表面上，气体反应剂的活性吸附；
- 3) 气体反应剂向固体粒子内部扩散；
- 4) 在反应界面上的化学反应；
- 5) 反应的气体产物从固体表面的脱附；
- 6) 反应的气体产物从固体表面排出。

由上述六个阶段可以看出，第一、第三、第六阶段是扩散阶段；第二、第四、第五阶段是吸附、化学反应及脱附阶段，这三个阶段是过程的总化学作用。

硫化物颗粒被空气氧化的过程可以以图 I-1 表示之。

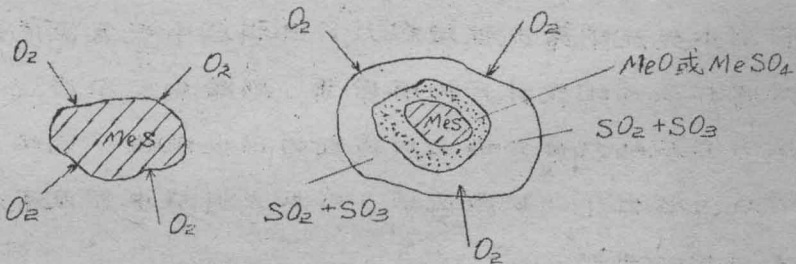


图 I-1 硫化物颗粒被氧化示意图

氧化过程开始时，硫化物表面的空气中含氧较高，过程进行的速度取决于总化学作用进行的速度，故此一时期称作“动力学区域”。当过程进行一定时间后，在硫化物表面形成由金属氧化物或硫酸盐组成的薄膜，同时，脱附的气体亦形成气体膜。因此，在此时期空气中的氧必须借扩散作用以通过所生成的膜而达到反应表面。在极大多数的情况下，扩散速度小于化学作用的速度。就是说，在此情况下，硫化物的氧化速度的大小取决于氧的扩散速度的大小。凡是取决于扩散速度的过程，就叫做该过程是属于“扩散区域”。气流的情况对扩散作用影响很大。当紊流时扩散过程较层流时大得多。气流流动的情况可以用雷诺数来表示。

$$Re = \frac{wdr}{\mu}$$

式中 w —— 气流速度；
 d —— 料层固体颗粒的大小；
 γ —— 气流的重量；
 μ —— 气流的粘度。

料层中气流的紊流程度愈大，即料层中气流雷诺数愈大，则固体颗粒表面的气体产物膜愈薄，则氧向反应表面扩散速度也愈大，反应的气体产物由其表面排出也愈快。因此，如果硫化物焙烧过程处于“扩散区域”则加大料层中气流紊流度将加速焙烧过程的进行。

焙烧速度与温度的关系 上面我们已经述过，焙烧速度可能取决于总化学作用（包括化学反应、吸附和脱附）的进行速度，（动力学区域），也可能取决于气体分子的扩散速度

(扩散区域)。但是，温度对于动力学区域或扩散区域的关系是不同的。现在将温度对这两个区域的关系介绍如下：

对于动力学区域来说，温度与化学反应的速度有如下的关系：

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

式中 K —— 反应速度常数；
 E —— 反应活化能

假使 E 不随温度改变，将上式积分得

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A$$

或改写如下： $K = Ae^{-\frac{E}{RT}}$

大家都知道，在化学反应中，分子或原子的碰撞次数是极多的，但是并不是每次碰撞都能起化学反应，而是那些具有一定活化能的化学反应中的对应的分子或原子相碰撞才可能起化学反应。纵然那些具有一定活化能的分子或原子相碰撞，也不是百分之百都起反应，也有少部分不起反应的。如果某反应的 E 值愈大，就是说所需要的活化能愈大，则反应速度 (K) 愈小，反应愈不容易进行。

如果以 $\ln k$ 为纵座标， $\frac{1}{T}$ 为横座标，则成如图 1-2 的曲线。

如果以 K 为纵座标，则成如图 1-3 的曲线。从这个曲线可以看出，温度稍有增加也对反应速度有很大的增加。这就是说，如果化学反应是处于动力学区域，则温度的影响是极大的。

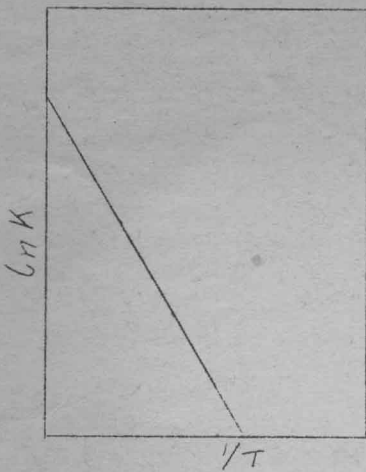


图 1-2

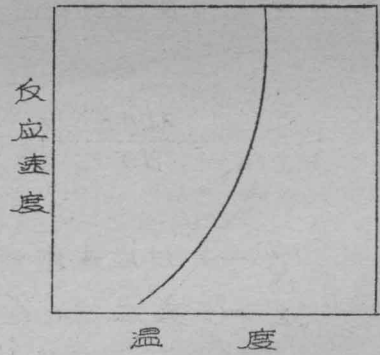


图 1-3

如果化学反应是处于扩散区域，则温度对它的影响就大不一样。虽然温度的增加也促使反应速度的增加，但是影响程度小得多。以后（在水冶法的浸出过程中）我们将着重谈一谈扩散问题。

在工业规模的硫化矿氧化焙烧中，极大多数的情况是氧化反应处于扩散区域。对扩散速度影响最大的因素是固体粒子与气体反应剂之间的相对速度，也就是气流的紊流程度（雷诺数）。影响扩散速度还有其他因素，如矿粒氧化膜的性质，是致密的还是疏松的，其疏松程度如何。有无催化剂存在，也是影响因素。有些化学反应的产物对反应起催化作用，这也加大了反应速度。

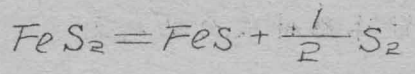
从上所述可以看到，影响硫化矿焙烧速度的因素很多，如

1). 温度 随着温度的升高，则焙烧过程加快，因此焙烧总是在最大允许的温度下进行。但是过高温度的会使矿粒发生熔结现象。发生熔结的矿粒的焙烧作用只能在其表面上进行，

并且随即停止，而阻止了矿粒内部的反应。特别应当注意的是，许多种硫化金属之间能够形成低熔点合金，所以硫化物开始的焙烧温度更不能过高，否则可能发生结块现象。因此，在实践中开始焙烧的温度低些，随着硫的脱除，焙烧温度可以高些，因为金属氧化物形成低熔点物质的情况少得多。

2). 物料的物理化学性质 硫化矿焙烧时自硫化物粒子的表面开始，所以粒子表面积愈大（就是说，粒子愈细），愈有利于焙烧过程。但是粒子过细，矿尘率加大。

由于焙烧在粒子表面进行，于是首先在表面形成硫酸盐或氧化物膜。随着时间的延长，固体表面膜加厚，致使氧扩散入反应表面和 SO_2 从反应表面扩散出来的困难加大。所以，硫化矿在加热时发生爆裂现象可以加大焙烧速度。如 FeS_2 、 $CuFeS_2$ 、 Fe_7S_8 等在焙烧温度下不仅发生爆裂，同时还分解：



放出的硫蒸气使矿粒成多孔状，使氧扩散入矿粒内部容易，于是加速焙烧过程。

3). 炉气流动的紊乱程度 炉气气流紊乱程度大时使矿粒子表面气膜变薄，有利于扩散的进行（包括 SO_2 和 SO_3 排除的进行）加速焙烧过程。

4). 气流中氧的浓度 焙烧的速度和氧化的完全程度在很大程度上取决于炉气中氧的浓度。在实际生产中焙烧都是在过剩空气下进行的。从这个方面来说，利用富氧空气进行焙烧可以加快焙烧过程。

5). 硫化矿粒子与炉气的接触机会如何对焙烧速度影响很大，例如，在多层炉焙烧中，只有料层的表面上的粒子有机会

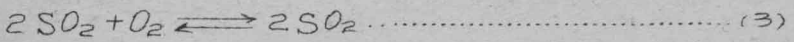
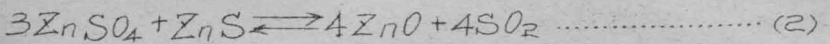
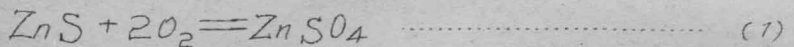
氧化，而表面层下部的矿粒只有被搅拌作用翻到表面才有与氧接触的机会，或者在炉内各层下落过程中才有与炉气接触的机会，因此焙烧速度很慢，生产率很低；而沸腾焙烧炉中几乎全部矿粒，几乎每个粒子的全部面积都与炉气接触，因此沸腾焙烧的生产率为多层焙烧的许多倍。

6)、硫化物颗粒外表所生成的固体氧化膜的性质对扩散作用有很大影响，致密性很大的氧化膜不利于扩散的进行，而疏松多裂缝的氧化膜有利于扩散的进行。

7)、生产率的大小还取决于对焙烧程度的要求。例如，炉料含硫为30%，对焙烧矿含硫的要求为3%，则焙烧生产率就很大；如果对残硫的要求为1%，虽然残硫只差2%，这2%的硫的脱除却困难得多；如果对残硫的要求为0.7%，则其困难程度较上一个尤甚，生产率大大降低。

三、焙烧时锌精矿中各种成分的行为

硫化锌 ZnS：它以闪锌矿或磁闪锌矿的形式存在于锌精矿中。当焙烧时硫化锌进行下列反应：



在火法炼锌中，我们希望硫化锌尽量变成氧化锌，任何硫化锌和硫酸锌都是不希望。因为硫酸锌在竖罐内的还原气氛

中仍然被还原成硫化锌而进入罐渣，降低锌的提取率。所以为水法炼锌的锌精矿焙烧照例总是在最高允许的温度（不致造成矿粒的熔解）下进行的，其目的一方面使焙烧加速进行，一方面使生成的硫酸锌分解完全。

为水法炼锌的焙烧矿往往需要含有3~4%的可溶硫酸根，以减少锌的电解和浸出系统中的损失。过多的硫酸盐的生成并不希望，因为在锌的电解和浸出的循环系统中硫酸根的含量（以硫酸及硫酸锌的形式存在）几乎是一个定值（当然有一个波动范围），过多的硫酸根需要用氧化钙把它带入渣中。

焙烧时所得的硫酸锌在高温下分解：

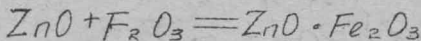
t°C	675	700	720	750	775	800
p(毫米汞柱)	5	6	24	61	112	189

硫酸锌的分解程度不仅依温度而定，而且依加热的时间及炉气的排除速度而定。当硫酸锌分解时先形成中间产物——碱性硫酸盐 $3ZnO \cdot 2SO_3$ ，再分解为氧化物：

所以为水法炼锌的锌精矿沸腾炉焙烧，沸腾层温度控制在 $870 \sim 910^\circ\text{C}$ 范围内，过剩空气高达20~30%

当精矿中含有多量的铁、铜、镍的硫化矿物时，在氧化焙烧过程中，生成多量的这些金属的硫酸盐，当这些硫酸盐在更高温下分解时，产生多量的 SO_3 ，促使硫酸锌的生成。

氧化物与三氧化铁相互接触在 550°C 以上焙烧时，生成铁酸锌：



经证明，在这样的温度下仅形成铁酸锌。许多研究者指出，

在高温焙烧时还形成其他形式的铁酸锌，如 $2ZnO \cdot 3Fe_2O_3$ 、 $4ZnO \cdot Fe_2O_3$ 、 $5ZnO \cdot Fe_2O_3$ 、 $2ZnO \cdot Fe_2O_3$ 。单铁酸锌用稀酸浸出时不溶解，造成锌的损失。但较碱性的铁酸锌可部分溶于稀酸中。

铁酸锌的形成在 $550 \sim 750^\circ C$ 就很显著， $900^\circ C$ 达最大值，但在焙烧实践中控制焙烧温度来减少铁酸锌的生成是可能的。

磁闪锌矿中的硫化锌与硫化铁为类质同象物。此类质同象物中 ZnS 与 FeS 之比变动于 2:1 到 5:1 之间，由于该两化合物之间的接触紧密，焙烧时温度已达铁酸锌剧烈形成的温度，所以在精矿中有磁闪锌矿存在的条件下，铁酸锌的形成是不可避免的。

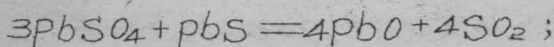
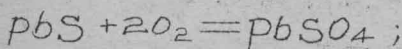
当铁在精矿中呈自由状态（如黄铁矿、磁硫铁矿、黄铜矿等）的情况下，减少所生成的 ZnO 与 Fe_2O_3 的接触机会（例如利用沸腾焙烧）就可以减少铁酸锌的生成。

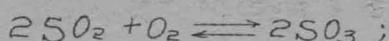
铁酸锌用 SO_2 气体处理能变为硫酸锌。当焙烧时以少量的生精矿与焙烧矿混合，就可以使更多的锌在浸出时溶于溶液中，这可以说明二氧化硫对铁酸锌的作用。

若是在高温时以一氧化碳作用到铁酸锌，则由于 Fe_2O_3 被还原，使铁酸锌破坏，自由状态的氧化锌就可溶于稀硫酸中。

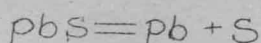
有些研究者指出，若是在焙烧结束时向焙烧矿中添加 CaO 或 MgO ，则在 $700^\circ C$ 可将铁酸锌中的氧化锌部分地置换出来。

硫化铅 PbS ：在锌精矿中硫化铅是以方铅矿的形态存在。硫化铅在空气中被氧化时进行下列反应。





硫化铅被氧化时的行为很多与ZnS相似。硫化铅的着火点较高，加热时分解很小，也是比较坚实的硫化物，氧化速度慢。PbS被加热时按下式很微弱分解：



各温度的分解压如下：

$t^{\circ}C$	700	900	1000
P(毫米汞柱)	0.93×10^{-5}	1.05×10^{-2}	1.26×10^{-1}

硫化铅在高温下显著挥发，PbS 在各种温度下的蒸气压如下：

$t^{\circ}C$	850	940	980	995
P(毫米汞柱)	2	6	12.9	17

由上列反应式可知，硫化铅在空气中焙烧时，根据焙烧条件的不同，形成氧化铅与硫酸铅。在高温（700°C 以上）下焙烧，且抽力很好时，硫化铅主要被氧化成氧化铅。焙烧产物中PbO与PbSO₄量的多少除与焙烧温度及抽力有关外，还与伴生的矿物特性有关。凡能促使SO₃形成，就有利于PbSO₄的形成。硫酸铅是较稳定的化合物。在空气中，637°C下，PbSO₄开始分解。705°C时分解较激烈而形成6PbO·5SO₃，此化合物在800°C以上进一步分解为氧化铅。由PbSO₄很快地分解为PbO要达950°C以上。总之高温快速焙烧、大量过剩空气以及良好抽力可以得到大量的PbO及很少量的PbSO₄。