

重 金 属 冶 金 学

(第二版)

彭容秋摇主编

中南大学出版社

内容提要

本书内容是在 1985 年版《重金属冶金学》的基础上，根据近年来科学技术的进展，对原书的基本原理、生产工艺以及某些具体生产设备和生产条件，都作了较大的修改与补充，从总结教学规律出发，内容编排也作了很大的调整。新版《重金属冶金学》包括硫化矿的焙烧与烧结、还原熔炼、造钼熔炼、硫化矿的直接熔炼、粗金属精炼与湿法冶金共六章，供冶金专业本科教学用，也可供从事重金属冶金生产和科研设计人员参考。

2009年版重金属冶金学 编摇者摇的摇话

重金属一般包括铜、镍、钴、锌、镉、铅、铋、锡、锑、汞等十种金属，它们的冶炼既有许多特性也有许多共性。根据多年来的教学实践，我们认为只有以共性为主、详细阐述共性、适当照顾特性，才能达到精简教学内容、突出重点的目的。对于有色冶金专业的学生来说，将来从事冶金的具体对象是非常广泛的，在校的有限学习时间内，不可能也完全没有必要把每个金属的具体生产知识学深学细。所以在校学习的目的，是在掌握基本知识的基础上，着重在发现问题，培养问题的分析能力。这本《重金属冶金学》就是根据这种教学实践，在原有讲稿的基础上综合编写的。全书共分三篇，第一篇为重金属造钼熔炼，主要包括铜、镍冶金。第二篇为重金属还原熔炼，主要包括锌、铅、锡、锑、铋冶金。第三篇为重金属湿法冶金，主要包括锌及其他金属的湿法冶金。

本教材由彭容秋主编，并编写第一篇；张训鹏编写第二篇；鲁君乐编写第三篇。

本教材虽然是在多年的教学讲稿基础上编写的，但它是按新的思路和方法编写而成，不可能完善，肯定有不少错误，欢迎批评与指教，至为感激。

编者于 2009年 5月

再摇摇说摇摇

1985年版《重金属冶金学》已经使用一段时间了。在这段时间内，冶金工程技术有了许多进步，原版内容已不能适应这种发展的要求，从总结教学认识规律来说，内容的编排也应作适当的调整。所以，遵照原来精简教学内容，突出教学重点与培养发现问题与分析问题的能力原则，对原版内容作了重大的修订。

新版《重金属冶金学》共分为六章，依序为硫化矿的焙烧与烧结、还原熔炼、造钼熔炼、硫化精矿的直接熔炼、粗金属精炼与湿法冶金。在还原熔炼中加强了鼓风炉炼锌与锡精矿的熔池熔炼；造钼熔炼扩张了闪速熔炼与闪速吹炼以及铜炉渣处理的内容；在湿法冶金中对近年来发展的铜萃取原电积工艺作了较详细的介绍；硫化矿的直接熔炼是现代处理这类矿物原料最先进的方法，对降低能耗与改善环境污染具有重要意义，故单独辟章予以专门介绍。所以新版《重金属冶金学》的内容全面、结构新颖，为初学者开拓了一个崭新的学习境界。

新版教材仍由彭容秋任主编，并编写第三章与第五章，张训鹏编写第一章、第二章与第四章，戴曦编写第六章。在编写过程中，我们认真总结了多年来的教学经验，也注意吸收国内外重金属冶金的新成果，但书中的内容与结构肯定还有许多不足甚至错误之处，敬请批评指正，竭诚感激。

编摇摇者

1985年

目 录

硫化矿焙烧与烧结

焙烧与烧结焙烧的目的	(员)
硫化矿氧化焙烧与烧结焙烧的理论基础	(圆)
焙烧在氧化的热力学	(圆)
焙烧在氧化的热力学	(缘)
焙烧铁硫化物在焙烧过程中的变化	(远)
焙烧重晶石、萤石等脉石矿物的行为	(愿)
硫化锌精矿的流态化焙烧	(员)
焙烧锌精矿的化学成分和一般特性	(员)
焙烧锌精矿流态化焙烧的生产实践	(员)
焙烧锌精矿焙烧的工艺技术指标分析	(员)
铅锌硫化精矿的烧结焙烧	(员)
焙烧烧结焙烧的炉料组成	(员)
焙烧带式烧结机	(圆)
焙烧硫化精矿烧结焙烧过程	(圆)
焙烧烧结焙烧的物量、硫量、热量平衡及其经济技术指标	(圆)

重金属还原熔炼

概述	(圆)
鼓风炉炼铅	(圆)
鼓风炉炉料组成	(圆)
鼓风炉内的金属氧化还原反应	(圆)
鼓风炉熔炼产物	(猿)
鼓风炉炼铅鼓风炉的结构及其生产工艺	(猿)
鼓风炉炼锌	(圆)
氧化锌还原反应的热力学	(圆)
鼓风炉炼锌炉内主要反应分析	(圆)
锌蒸气的冷凝	(圆)

摇摇圆缘源摇鼓风炉炼锌的生产实践	(缘源)
圆缘源摇锡精矿的还原熔炼	(缘源)
摇摇圆缘源摇炼锡原料及其冶炼方法	(缘源)
摇摇圆缘源摇铁在锡中的溶解性能	(缘源)
摇摇圆缘源摇锡、铁氧化物还原的热力学	(缘源)
摇摇圆缘源摇锡精矿还原熔炼的生产实践	(缘源)
圆缘源摇还原熔炼炉渣的烟化处理	(缘源)
摇摇圆缘源摇铅锌炉渣的还原挥发	(缘源)
摇摇圆缘源摇炼锡炉渣的硫化挥发	(缘源)

猿摇重金属造钨熔炼

猿猿摇造钨熔炼的原料及冶炼方法	(猿猿)
摇摇猿猿源摇造钨熔炼的原料	(猿猿)
摇摇猿猿源摇铜镍矿物原料的冶炼方法	(猿猿)
猿猿源摇造钨熔炼的基本原理	(猿猿)
摇摇猿猿源摇造钨熔炼的物料及产物	(猿猿)
摇摇猿猿源摇造钨熔炼过程中的物理化学变化	(猿猿)
猿猿源摇重金属造钨熔炼的生产实践	(猿猿)
摇摇猿猿源摇闪速熔炼	(猿猿)
摇摇猿猿源摇熔池熔炼	(猿猿)
摇摇猿猿源摇其他造钨熔炼方法	(猿猿)
猿猿源摇钨的吹炼	(猿猿)
摇摇猿猿源摇钨吹炼目的	(猿猿)
摇摇猿猿源摇钨的吹炼反应	(猿猿)
摇摇猿猿源摇钨吹炼的生产实践	(猿猿)
摇摇猿猿源摇钨的闪速吹炼	(猿猿)
猿猿源摇造钨熔炼炉渣的贫化处理	(猿猿)
摇摇猿猿源摇还原贫化法	(猿猿)
摇摇猿猿源摇磨浮法处理炉渣	(猿猿)

源摇硫化矿的直接熔炼

源源摇直接得到金属的冶炼方法	(源源)
摇摇源源源摇置换还原法	(源源)
摇摇源源源摇利用氧化反应获得金属的方法	(源源)

源摇硫化精矿的直接熔炼	(国源)
摇摇源摇摇硫化铅精矿直接熔炼的基本原理	(国源)
摇摇源摇摇基夫赛特(运摇法)	(国源)
摇摇源摇摇氧气底吹熔池熔炼(运摇法)	(国源)
摇摇源摇摇顶吹熔池熔炼(粤摇法和裁月兑法)	(国源)

缘摇粗金属的精炼

缘摇摇锌、镉的火法精炼——精馏	(国源)
摇摇缘摇摇精馏精炼的基本原理	(国源)
摇摇缘摇摇精馏精炼的生产工艺	(国源)
缘摇摇铅、铋、锡、铟的火法精炼	(国源)
摇摇缘摇摇粗铅的火法精炼流程	(国源)
摇摇缘摇摇除铜精炼	(国源)
摇摇缘摇摇碱性精炼除硒、碲、砷、锡、铋	(国源)
摇摇缘摇摇加锌除银精炼	(国源)
摇摇缘摇摇加钙除铋精炼	(国源)
缘摇摇粗铜、粗铅的火法 原电解精炼联合流程	(国源)
摇摇缘摇摇粗铜的火法精炼	(国源)
摇摇缘摇摇铜的电解精炼	(国源)
摇摇缘摇摇铅的电解精炼	(国源)

远摇重金属湿法冶金

远摇摇概述	(国源)
远摇摇重金属湿法冶金的浸出过程	(国源)
摇摇远摇摇摇锌焙砂的浸出	(国源)
摇摇远摇摇硫化锌精矿高压氧浸	(国源)
远摇摇浸出液的净化	(国源)
摇摇远摇摇硫酸锌浸出溶液的成分及其净化方法	(国源)
摇摇远摇摇摇锌粉置换法的一般原理	(国源)
摇摇远摇摇影响置换过程的因素	(国源)
摇摇远摇摇摇锌粉置换除钴	(国源)
摇摇远摇摇黄药除钴	(国源)
摇摇远摇摇 β 原萘酚除钴	(国源)
摇摇远摇摇硫酸锌溶液净化除氟、氯	(国源)

摇摇远源源远源摇锌浸出液净化的设备及生产实践	③袁国
远源源远源摇从水溶液中提取金属	③袁国
摇摇远源源远源摇锌电积的电极反应	③袁国
摇摇远源源远源摇杂质在电积过程中的行为	③袁近
摇摇远源源远源摇电流效率、槽电压及电能消耗	③袁缘
摇摇远源源远源摇锌电解车间的主要设备及生产实践	③袁缘
远源源远源摇铜(镍)的湿法冶金	③袁最
摇摇远源源远源摇概述	③袁最
摇摇远源源远源摇细菌浸出	③袁国
摇摇远源源远源摇碱浸	③袁缘
摇摇远源源远源摇有机溶剂萃取	③袁愿
摇摇远源源远源摇高压氢还原	③袁源
摇摇远源源远源摇铜电积	③袁苑
摇摇远源源远源摇高镍铈阳极电解	③袁愿
主要参考文献	③袁源

硫化矿焙烧与烧结

焙烧与烧结焙烧的目的

在提取冶金矿物原料中,许多类矿石或精矿中的金属化合物的自然形态,并不是通过直接还原或稀酸浸出就可以很容易、很经济地从矿石或精矿中提取出来的,因此,首先将这些矿物原料中的金属化合物转变成有利于冶炼的另外形态的化合物就十分必要,焙烧就是通常采用的完成这类化合物形态转变的高温物理化学过程。即在适宜的气氛中,将矿石或精矿加热到一定的温度,使其中的矿物组成发生物理化学变化,以符合下一步冶金处理的工艺要求。因此,焙烧是矿物原料冶炼前的一种预处理作业。

焙烧过程按控制气氛的不同,可分为氧化焙烧、还原焙烧、硫酸化焙烧、氯化焙烧等。对于粉矿焙烧,如果同时要求焙烧产物凝结成块状,则为烧结焙烧。

在重金属提取冶金的矿物原料中,许多为硫化矿物,如闪锌矿(ZnS)、方铅矿(PbS)、辉锑矿(Sb_2S_3)、辉铜矿(Cu_2S)、辰砂(CdS)、辉铋矿(Bi_2S_3)等。对于这类化学形态的矿物原料的处理,在目前工业生产条件下从技术和经济方面考虑,无论是直接还原熔炼还是湿法浸出,都存在许多困难。

对于金属锌的生产,由于 ZnS 不能被廉价的、工业上最广泛应用的碳质还原剂还原,也不容易被廉价的、在浸出原电积湿法炼锌生产流程中可以再生的硫酸的水溶液(废电解液)浸出,因此对硫化锌精矿进行焙烧就很必要。在氧化性气氛下,将 ZnS 转变成 ZnO ,以便下一步被碳还原或酸浸出。在焙烧过程中脱去的硫形成 SO_2 进入烟气,用于生产硫酸。这种硫化物焙烧所得产物中的主金属化合物形态是氧化物的焙烧过程称为氧化焙烧。硫化锌精矿的焙烧是典型的氧化焙烧过程。

对于金属铅的生产,由于目前工业上处理 PbS 精矿很难找到一种能满足技术与经济要求的还原剂或湿法冶金需要的浸出剂,因此从硫化铅精矿生产金属铅的方法目前只有火法,即先将细小的硫化铅精矿进行烧结焙烧,得到氧化铅烧结块,然后送往鼓风炉还原熔炼生产金属铅。可见,烧结焙烧的目的是使矿物原料中的金属硫化物氧化脱硫并烧结成坚实多孔的块状物,以适应于下一步用竖

式炉进行还原熔炼。

在铅锌生产中,烧结焙烧 原鼓风炉还原熔炼的方法还用来处理硫化铅锌混合精矿,这种矿物原料中的 PbS 与 ZnS 矿物共生,且呈细颗粒浸染状,难于用选矿方法分离,只能得到 PbS 和 ZnS 混合精矿送往冶炼厂。铅锌混合精矿的烧结焙烧原理和工艺基本上与硫化铅精矿烧结焙烧相同。

氧化焙烧在锑冶金和汞冶金中也广泛应用。在火法炼锑时,首先使硫化锑矿石或精矿中的锑全部氧化挥发为适合于用碳还原的三氧化二锑(俗称锑氧,主要成分为 Sb_2O_3),然后把收尘设备中收集到的锑氧用碳还原得到金属锑。用相同的氧化挥发焙烧方法处理硫化汞矿石生产金属汞更简单,焙烧过程将 HgS 分解氧化为金属汞和 SO_2 ,汞蒸气随炉气逸出,在冷凝系统内冷凝成液态金属汞。

锡冶金的矿物原料主要是氧化矿(锡石, SnO_2),直接用碳还原熔炼就可获得金属锡。但由于近年来资源日趋贫乏,品位高、含杂质少的合格锡精矿越来越少,含锡品位较低而含硫、砷、锑和铁等杂质的不合格锡精矿越来越多,需采用焙烧(或其他)的方法除杂质,提高锡精矿的品位。对于不合格锡精矿的炼前处理常采用氧化焙烧或氧化—还原焙烧。在这里,焙烧主要是为了除去精矿中的某些杂质,而没有改变主金属在精矿中的赋存状态。

思 考 题

硫化矿焙烧和烧结的目的是什么?在重金属提取冶金中有哪些具体应用?

习 题 二 硫化矿氧化焙烧与烧结焙烧的理论基础

硫化矿氧化焙烧温度通常选定低于矿石或精矿的熔化温度,对于铅、锌硫化精矿焙烧大多在 1000°C 左右的温度下进行,因此焙烧反应主要是固体矿物原料与焙烧气相间进行的气固反应。如何保证金属硫化物充分转变成氧化物,主要考察在一定温度下硫化物、焙烧产物与焙烧气相之间的化学平衡,从而确定焙烧的操作温度和合适的炉气成分。

习 题 二 在氧化中的热力学

硫化锌精矿焙烧过程实质上是硫化物的氧化过程,参与焙烧反应的主要元素是锌、硫和氧,当处理含铁较高的精矿时,铁也是参与反应的主要元素,即讨论的主要问题是 ZnS 与 O_2 的系与 FeS 与 O_2 的系的热力学性质。硫化锌焙烧发生的反应主要有以下几类:

员 硫化锌氧化生成氧化锌

摇摇摇摇图(猿)的垣的——图(猿)的垣的

(猿猿)

圆 硫酸锌和三氧化硫的生成

摇摇摇摇在的垣的——在的

(猿圆)

摇摇摇摇图(猿)的垣的——图(猿)的

(猿猿)

猿 氧化锌与三氧化二铁形成铁酸盐

摇摇摇摇在的垣的——在的垣的

(猿猿)

对 在的而言,反应式(猿)进行的趋势取决于温度和气相组成。但是在实际的焙烧温度下(猿猿~猿猿猿),反应式(猿)只会向右进行,是不可逆的,并且反应时放出大量的热量。反应式(猿圆)、(猿猿)是可逆的放热反应,在低温下有利于反应向右进行,硫酸锌的生成反应是复杂的,最终的反应可能是

摇摇摇摇在的垣的垣的——在的

(猿猿)

但是许多研究者指出,反应还会生成一定组成的碱式硫酸锌,用热重分析与载射线分析法进行检测,已确定碱式硫酸锌的组成为 在的垣的垣的。

在 在的垣的系中已知的凝聚相有 在在的 在在的垣的,在的垣的。该体系的化学势图所需的化学反应的平衡常数列于表 员员。根据所列的化学平衡的热力学数据,作出以 猿表示的等温(猿猿猿)化学势图如图 员员所示。

图 员员表明,在 猿猿猿运时,在的垣的系平衡状态图的重要特性如下:

(员)金属锌的稳定区被限制在特别低的 猿及 猿的数值范围内。这说明要从 在的垣的直接获得金属锌是比较困难的,很难像铅冶金那样直接熔炼得到金属铅,或像铜冶金那样从铜硫吹炼得到金属铜。

(圆)硫酸锌的稳定性比铅的硫酸盐小得多。硫酸锌分解反应不能错误地写成

摇摇摇摇在的垣的——在的垣的垣的

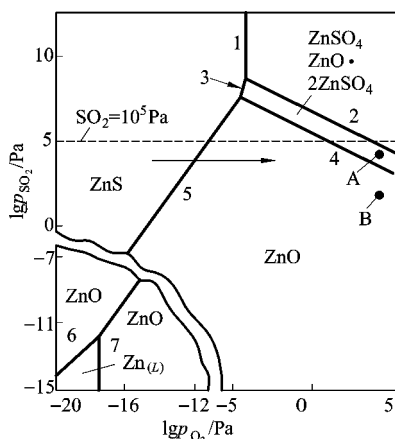


图 员员 在的垣的系 猿猿猿运的 猿表示的等温化学势图

表 员原瑶在出原原的系中各反应的平衡常数 (遵云)

反摇摇摇摇应	运	各温度下的 遵云 (责·越员噪葬)				
		怨圆运	员圆圆运	员圆圆运	员圆圆运	员圆圆运
(员 在料垣的 = 在的	责	圆愿怨	圆愿圆	员愿近	员愿苑	员愿圆
(圆 猿在的 = 在的 圆在的 垣的 垣的	责·责	原愿圆	原愿员	原愿怨	圆愿	愿圆
(猿 猿在垣的 = 在的 圆在的 垣的	责·责	苑愿愿	远愿源	缘愿圆	源愿圆	源愿员
(源 员 (在圆在的) = 猿在垣的 垣的	责·责	原愿猿	原愿源	原愿怨	原愿近	圆愿
(缘 在垣的 = 在的 垣的	责·责	圆愿愿	员愿圆	员愿员	员愿猿	员愿愿
(远 在(气、液) 垣的 = 在的	责·责	原愿怨	原愿猿	原愿怨	原愿近	原愿猿
(苑 圆在(气、液) 垣的 = 圆在的	责	圆愿愿	圆愿苑	圆愿源	员愿源	员愿猿

由图 员原员确定, 在的分解要经过一个中间产物, 即碱式硫酸盐, 要在在的与在的之间形成一稳定的平衡是不可能的, 它一定是按表 员原员中的反应 (圆和反应式 (源进行两段分解。因而, 如果控制焙烧条件, 在产物中只保持少量硫酸盐时, 应该得到碱式硫酸盐而不是正硫酸盐。例如控制焙烧条件, 如烟气中源缘韵和员缘猿韵时 (图 员原员中 粤点) 就是这样。如果气相中猿韵的浓度降低到 月点, 即气相中含有源缘韵和源缘猿韵时, 则焙烧产物中的锌应该完全以在的形式存在。

因为在处于炉子下部流态化床层的气相中的猿韵浓度低于炉子上部空间及其后面收尘系统中气相的猿韵浓度, 而温度却相反, 前处温度高, 后处温度低, 在这猿韵浓度较低, 而温度较高的条件下形成的焙烧产物 (焙砂) 中的硫酸盐含量少。从图 员原员还可看出, 同样降低气相的韵的浓度也能达到不产生硫酸锌的目的。但是应该指出, 用降低责、责来保证获得含在的高的焙烧产物, 是生产中不能采用的, 因为这样会降低焙烧设备和硫酸生产设备的能力。因此在生产实践中要获得含在的高的焙烧产物的主要措施是提高温度。

猿温度升高时, 反应式 (圆和反应式 (源的遵云值增大 (见表 员原员, 图 员原员中线 圆和线 源相应向上移动, 硫酸锌稳定区缩小 (见图 员原圆。在 怨圆益以上高温时, 锌的硫酸盐会全部分解, 要想使在完全转化为在的焙烧的温度需要源

控制在 1000℃ 以上。因此,现在许多湿法炼锌厂已将锌精矿焙烧的温度从 800℃ 左右提高到 1000℃ 以上,甚至达到 1200℃,以保证锌硫酸盐的彻底分解。

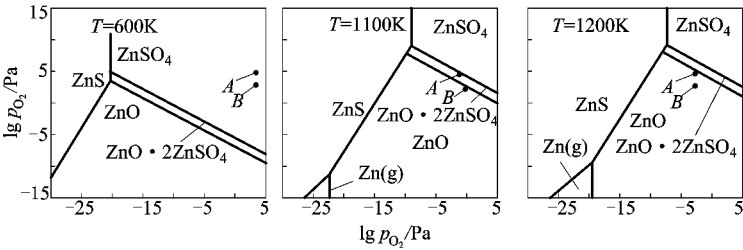


图 10-10 不同温度下 Zn-O-S 系化学势图

10-10 铅精矿焙烧的热力学

铅精矿焙烧系可作为以 PbS 为主的铅精矿焙烧时的平衡体系来研究。在这个体系中可能存在的凝聚相有 PbS (液)、 PbS (固)、 $PbSO_4$ (固)、 PbO (固)、 $PbSO_4 \cdot 2PbO$ (固)、 $PbSO_4 \cdot 4PbO$ (固) 和 $PbSO_4$ (源) 和 PbO (源)。该系温度-组成图如图 10-11 所示。

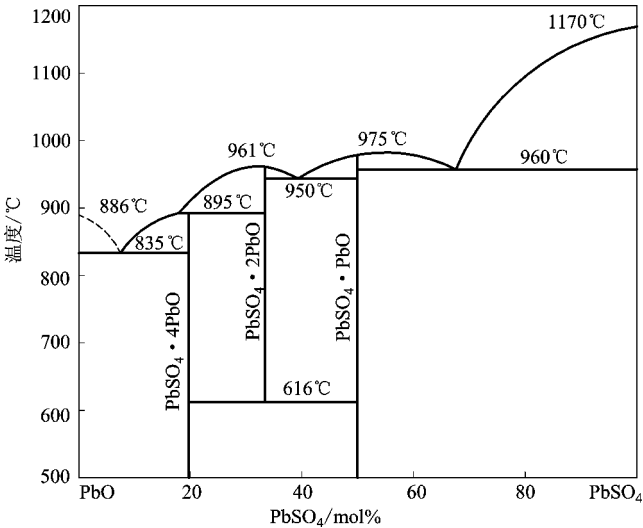


图 10-11 $PbO-PbSO_4$ 系温度-组成图

在铅精矿的焙烧条件下,气相中除了有 SO_2 存在之外,尚有 O_2 参与反应。根据 $PbO-PbSO_4$ 系可能发生的反应式的平衡数据,作出了 1000℃ 的 $PbO-PbSO_4$ 系

缘

系 $\lg p_{\text{SO}_2} \sim \lg p_{\text{O}_2}$ 的等温化学势图,即图 1-10

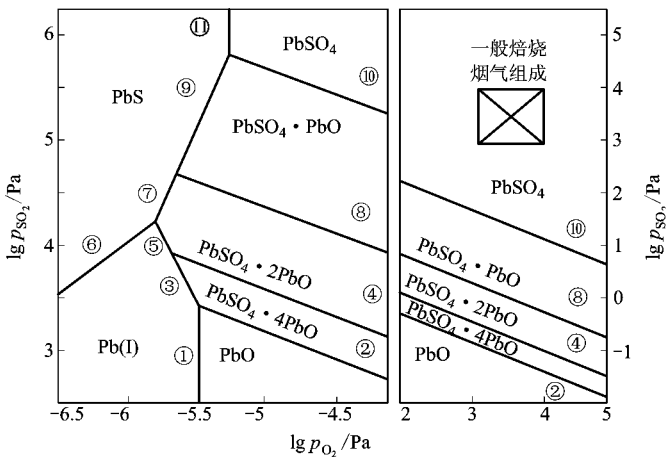


图 1-10 铅-二氧化硫系统的等温化学势图

铅-二氧化硫系统的等温化学势图表明,当进行焙烧时,可以生成 PbS 、 PbSO_4 和碱式硫酸铅,这在一定温度下取决于焙烧炉中的气相成分。在一般焙烧条件下,氧压波动范围为 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ Pa。当 $\lg p_{\text{SO}_2}$ 越负时,若在 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ Pa 氧压下焙烧需要得到焙烧产物是 PbS ,则 $\lg p_{\text{SO}_2}$ 必须小于 10^{-6} Pa。这在实践中是难于实现的。假如焙烧气氛控制在 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ Pa,约 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ Pa,约 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ Pa 焙烧的最终产物是 PbSO_4 (或碱式硫酸铅)。

当温度发生变化时,铅化合物的稳定区域便会发生变化,其变化规律见图 1-11。图 1-11 表明,温度升高,各稳定区向右上方移动,即 PbS 相与 PbSO_4 相稳定区不断扩大,而 PbO 相与 PbSO_4 相的相区则相反。这就说明,焙烧温度升高有利于 PbS 氧化生成 PbSO_4 与 PbO 。

铁硫化物在焙烧过程中的变化

在铅锌硫化精矿中存在有大量的铁,一般含量波动在 $1\% \sim 5\%$ 之间,个别高达 10% 以上,因此对焙烧进行的影响必须有清楚的了解。

硫化精矿中的铁主要是以黄铁矿 (FeS_2) 的形态存在,它在焙烧的高温条件下容易发生分解反应,即 $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{S}$,然后会进一步与空气中的氧作用,铁被氧化产生 FeO 、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 。应用氧化反应的热力学数据,作出 FeS_2 的 $\lg p_{\text{SO}_2} \sim \lg p_{\text{O}_2}$

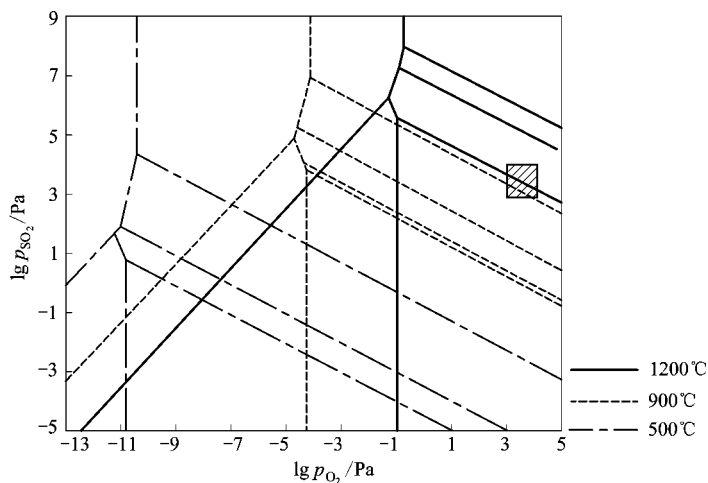


图 1-10 不同温度下 $\text{Fe}-\text{S}$ 系化学势图 (重叠图)

注：划阴影线的方框区为一般焙烧烟气组成范围

系化学势图 1-11

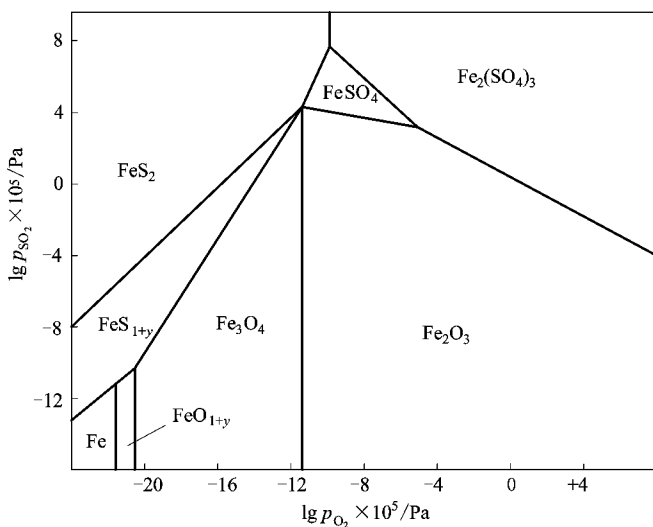


图 1-11 $\text{Fe}-\text{S}$ 系化学势图 (分区图)

图 1-11 表明,在一定温度下,随着氧压 p_{O_2} 的增大,铁的氧化产物从低价开始依次氧化,即 $\text{Fe} \rightarrow \text{FeS} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。随着温度的升高,平衡反应的稳定区逐步

向上方移动,其生成硫酸盐的区域缩小,与铅、锌比较,铁氧化生成硫酸盐的可能性要小得多,所以在铅锌硫化精矿焙烧或烧结的高温(1200~1500℃)及强氧化气氛的条件下,精矿中铁的最终氧化产物是 Fe_2O_3 。

生成的 Fe_2O_3 与焙烧过程中产生的 SO_2 和 SO_3 均发生反应,即产生 FeSO_4 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

Fe_2O_3 原 Fe_2O_3 系状态图如图 1-10 所示。从图 1-10 所示熔化温度看出,当熔体中的 Fe_2O_3 的含量较高时,熔化温度较低,这对烧结过程的细粒物料的烧结是有利的。

当锌精矿中的铁含量很高时,铁的形态除了 Fe_2O_3 外,还会有铁闪锌矿 (ZnFe_2S_4)。由于它们紧密的结合,自然在焙烧过程中会生成更多的铁酸锌 (ZnFe_2O_4)。由于 ZnFe_2O_4 难溶于稀硫酸溶液,对湿法冶金来说是不利的。要想在高温与强氧化气氛下减少 ZnFe_2O_4 的生成是很困难的 (图 1-10)。

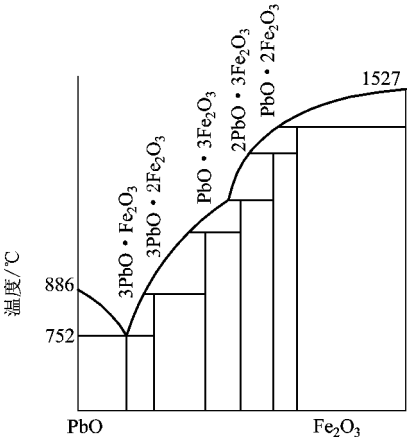


图 1-10 原 Fe_2O_3 系状态图

根据重合的 $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系化学势图,可以知道阻止铁酸锌生成所要求的热力学条件。很显然,只要能限制 Fe_2O_3 的生成,也就可以限制铁酸锌的生成。例如,在 1000℃ 的平衡条件下,当氧的分压降至 10^{-10} 约原系分压时, Fe_2O_3 便不稳定而分解为 FeO 。这样焙烧产物中的 Fe_2O_3 量便减少了,从而产生的 ZnFe_2O_4 也就会减少。这就说明,要在焙烧过程中避免 ZnFe_2O_4 的生成,维持焙烧气相中低的氧分压是必要的。图 1-10 中的阴影线部分便表明避免铁酸锌生成所要求的 Fe_2O_3 和 ZnO 分压的范围。为此,曾试验用含 H_2 的还原气体对锌焙砂再进行还原焙烧, ZnFe_2O_4 中的铁氧化物被还原为 FeO ,从而使焙砂中锌的可溶率明显提高,但是这种外热的还原流态化焙烧在工业生产中实践起来就显得有些复杂化了。

1.2.2 脉石矿物的行为

在硫化精矿中,脉石大都以游离石英矿物存在,而 CaCO_3 大都以碳酸盐 (CaS) 形态存在。

钙、镁碳酸盐在高温条件下会发生分解反应,生成 CaO 、 MgO 。碳酸盐分解反应均为吸热反应,在烧结焙烧过程中可能消耗硫化物氧化放出的过剩热,起到一定的热量调节剂作用,防止过早烧结。

FeS (或 FeS_2) 能与 ZnS 在炭等发生互相置换反应,这有利于 ZnS 在炭转换为 Zn 。但由于该反应生成的 FeS 是一种热稳定性好的硫化物,残存于焙烧产物之中,不利于焙烧脱硫;还因为 FeS 能与 ZnO 反应生成 FeO ,它在焙烧与烧结的温度下也很难分解完全。因此,在铅烧结焙烧中过多地加入钙熔剂对脱硫是无益的。

精矿中游离的石英(SiO_2)在高温下易与金属氧化物 ZnO 、 FeO 等发生反应形成相应的硅酸盐(FeSiO_3 、 ZnSiO_3)。在湿法炼锌浸出过程中,游离 SiO_2 并不溶解于稀硫酸,但当它形成硅酸盐后便会溶解,并在一定温度和酸度条件下形成硅胶,致使矿浆的澄清与过滤发生困难,所以湿法炼锌希望处理含 SiO_2 较少的锌精矿。

ZnO 、 FeO 系形成许多低熔点的化合物与共晶熔体,反应式为



在 1000°C 以上开始反应;当温度升高到 1200°C 以上,反应速度会迅速增加。从 ZnO 、 FeO 系状态图(图 10-10)看出, ZnO 、 FeO 系可以形成一系列低熔点的化合物和共晶,这些化合物和共晶的熔化温度大都在 1000°C 以下,比 ZnO 的熔点(1975°C)还要低。由于这些硅酸铅熔体的熔化温度低,在高温下流动性好,在冷却时便成为炉料的粘结剂,以保证获得性能优良的烧结块。

对于锌精矿流态化焙烧,硅酸铅等易熔物的生成是非常不希望的。在精矿的流态化焙烧炉中,精矿粒子的粘结是流态化床不能均匀形成的主要原因,严重时可使流态化床全部结死,不能继续进行正常流态化焙烧,而要被迫停炉处理。所以,许多工厂对流态化焙烧的入炉锌精矿都限制了铅与硅的含量。

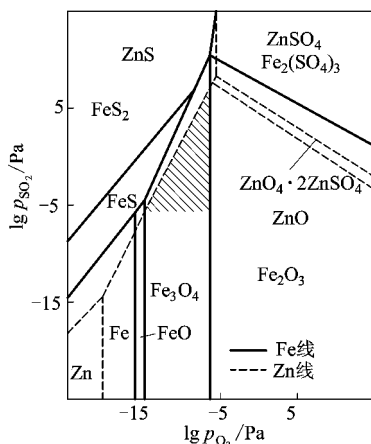


图 10-10 ZnO 、 FeO 系化学势图(图 10-10)