

铁矾渣富氧强化还原挥发熔炼工艺研究

陶 成, 戴 曦*

中南大学冶金与环境学院, 湖南 长沙
Email: 1026507297@qq.com, *3225992377@qq.com

收稿日期: 2021年5月12日; 录用日期: 2021年6月16日; 发布日期: 2021年6月23日

摘 要

在铅锌工业中产生大量的含锌铅基固废, 对环境和资源造成压力。本文以铁矾渣为原料, 进行了富氧强化挥发还原熔炼实验研究, 重点研究铁硅比、钙硅比、反应温度、配碳量、富氧浓度、反应时间对铅、锌挥发率、渣的减量化及尾渣银含量的影响。结果表明, 当铁硅比为2、钙硅比为0.4, 还原温度为1250℃、配碳量为10 wt%、富氧浓度40% vol, 反应时间为60 min时, 锌、铅的挥发率分别为99.34%、98.77%, 渣的减量率达到51.65%, 尾渣银含量为12.45 g/t。

关键词

铁矾渣, 富氧, 还原挥发熔炼, 锌、铅回收, 减量化

Study on Oxygen-Enriched Intensified Reduction and Volatilization Smelting Process of Jarosite Residues

Cheng Tao, Xi Dai*

School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha Hunan
Email: 1026507297@qq.com, *3225992377@qq.com

Received: May 12th, 2021; accepted: Jun. 16th, 2021; published: Jun. 23rd, 2021

Abstract

A large number of Zinc-lead-based solid wastes are produced by lead and zinc industry, which puts pressure on the environment and resources. This paper studied the influence of iron to silicon ratio, calcium to silicon ratio, reaction temperature, carbon content, oxygen enrichment concentra-

*通讯作者。

tion, and reaction time on the volatilization rate of lead and zinc reduction and tailings silver content, through Oxygen-enriched Reduction Smelting Process of jarosite residues. The research shows that when the ratio of iron to silicon is 2, the ratio of calcium to silicon is 0.4, the reduction temperature is 1250°C, the carbon content is 10 wt%, the oxygen concentration is 40%, and when the reaction time is 1 h, the volatilization rates of zinc and lead were 99.34%, 98.77% respectively, while the reduction of slag reached 51.65%, and the silver content of tailings was 12.45 g/t.

Keywords

Jarosite Residues, Oxygen-Enriched, Reduction Volatilization Smelting, Recovery of Zinc, Lead, Slag Reduction

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铅和锌是重要的有色金属元素,在国民生产经济中扮演着不可或缺的角色,广泛应用在冶金、电池、机械制造、医药等领域[1] [2]。21世纪后,随着国际铅锌市场规模的扩大以及消费水平的提高,铅锌生产量稳步上升,其增量主要来自于我国[3]。我国铅锌行业快速发展的同时,大量冶炼废渣的排放和积累导致资源浪费严重,环境问题突出。

我国铅锌原料过多的依赖进口资源,铅锌精矿对外依存度保持在20%~30% [4]。这将极大限制我国铅锌行业的快速发展,在不稳定的市场环境下会增加矿产资源供应风险。另一方面,我国铅锌行业对于资源的综合回收利用率较低。我国每年产生的含铅基废渣高达数百万吨,历史堆存过亿吨,造成大量的资源浪费[5]。

随着铅锌消费量的增加,原生铅锌资源的含量和品位正在下降,含铅基固废作为二次资源,不仅可以回收其中的铅、锌、银等有价金属,还可以减轻对环境的压力。火法冶金具有对原料适应性强的优点,基本可以实现冶炼废渣的无害化和减量化,对环境危害的程度大大降低,依旧是工业应用的主要技术。相对传统火法回收方法,采用富氧熔炼技术处理铅锌渣,具有熔炼效率高、余热回收效率高、SO₂利用率高等优点[6]。

2. 实验研究

2.1. 实验原料

本实验所用矿样是由西北某铅锌冶炼厂提供的同一批次的铁矾渣,为获得铁矾渣元素的准确含量,进行化学元素分析,结果见表1。

Table 1. Chemical element analysis of iron vitriol slag/wt%

表 1. 铁矾渣化学元素分析/wt%

元素	Fe	S	Zn	Si	Pb	Mn	Ca	Al	As	Ag/g·t ⁻¹
含量	23.06	11.2	4.72	4.11	2.02	2.18	1.78	0.88	0.18	151.93

采用X射线衍射分析了铁矾渣中主要的物相组成,如图1所示,铁矾渣的主要衍射峰为黄钾铁矾(KFe₃(SO₄)₂(OH)₆)、锌铁尖晶石(ZnFe₂O₄)、石英(SiO₂)、铅砷硫化物(PbAs₂S₄),成份复杂,多种相态混合在一起。

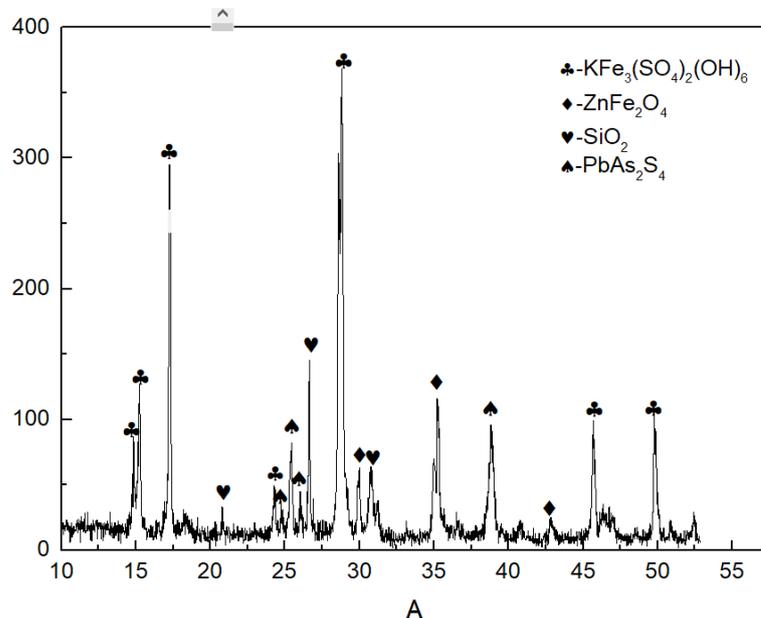


Figure 1. XRD pattern of iron vitriol slag
图 1. 铁矾渣的 XRD 图谱

通过矿物解离仪 MLA 进一步分析检测元素的赋存状态, 如表 2 所示。可见铁主要赋存在铁矾中, 占比高达 89.26%, 其余铁则主要以褐赤铁矿、锌铁尖晶石形式存在。铅赋存于多种不同的化合物中, 主要赋存在铁矾、铅矾、石膏、玻璃体中, 其中铅矾结构致密, 这很可能会影响铅的高温挥发率。锌主要赋存于铁矾、锌铁尖晶石、闪锌矿中, 锌铁尖晶石结构致密。

Table 2. MLA Phase analysis of iron vitriol slag/wt%
表 2. 铁矾渣 MLA 物相分析/wt%

矿物	As	Fe	Pb	S	Si	Zn
铁矾	93.51	89.26	44.42	87.65	23.98	50.91
铅矾	0	0	29.63	0.72	0	0
褐赤铁矿	0	4.05	0	0	0.36	0
石膏 - 含铅	0	0.10	20.03	9.59	0	0
石英	0	0	0	0	60.12	0
锌铁尖晶石	0	5.30	0	0	0	32.63
闪锌矿	0	0.19	0	1.33	0	8.03
其他	6.49	1.1	5.92	0.71	15.6	8.43

银通过化学物相分析, 主要赋存在硫化物、难溶矿物的包裹银中, 少部分以银单质存在, 由于银的物相比较复杂, 含量又特别低, 给提银工作带来很多困难。

2.2. 实验设备与过程

本实验原料为铁矾渣, 还原剂采用石墨电极碳粉, 其碳含量为 99.92%, 熔剂为分析纯氧化钙、二氧化硅。实验装置如图 2 所示, 设备型号为 QSG-12-13, 额定电压 300 V, 额定功率 12 Kw, 加热元件为硅碳棒, 额定工作温度 1350℃, 通过铂铑热电偶从外部接触坩埚侧壁来测量温度, 控温精度±5℃。实验采

用内径 120 毫米、高 200 毫米的石墨坩埚作为反应器，喷枪采用刚玉管。

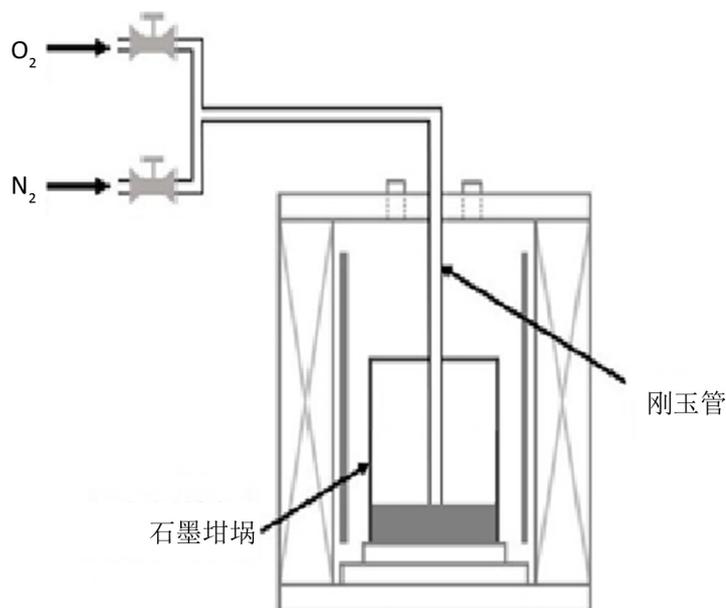


Figure 2. Schematic diagram of experimental equipment
图 2. 实验装备示意图

干燥的铁矾渣与石墨粉以及熔剂(CaO 和/或 SiO₂)混合均匀，装入石墨坩埚中，在立式电阻炉中在一定温度下熔化 60 min。用刚玉管吹入一定压力的混合气体(一定比例的 N₂ + O₂)，悬浮吹入熔渣中，反应一段时间，并在高温下静置 3 分钟。实验结束后，将坩埚从炉中取出，在空气中快速冷却。实验尾渣取样后采用化学分析法测定尾渣中金属铅、锌、银含量。

3. 试验结果及讨论

基于碳热还原实验，采用单因素条件试验法，考察铁硅比、钙硅比、反应温度、配碳量、富氧浓度、反应时间六个因素对铁矾渣富氧强化挥发熔炼过程铅、锌挥发率、渣的减量化及尾渣银含量的影响。

3.1. 铁硅比对金属挥发率的影响

称取 1000 g 铁矾渣，20 g 碳粉，配入 SiO₂ 调节炉渣的铁硅比。实验条件为：钙硅比为 0.4，反应温度 1250℃，富氧浓度 40% vol，反应时间 1 h。铁硅比对铅、锌挥发率、渣的减量化及尾渣银含量的影响如表 3、图 3 所示。

Table 3. Reduction of slag and metal content of tailings with different ratios of iron to silicon
表 3. 不同铁硅比渣的减量率及尾渣金属含量/%

铁硅比	1.2	1.4	1.6	1.8	2
尾渣含铅	0.023	0.069	0.044	0.027	0.024
尾渣含锌	0.29	0.16	0.078	0.038	0.027
尾渣含银/g·t ⁻¹	116.01	157.55	63.26	70.32	73.44
渣的减量率	29.2	32.94	36.82	44.58	45.34

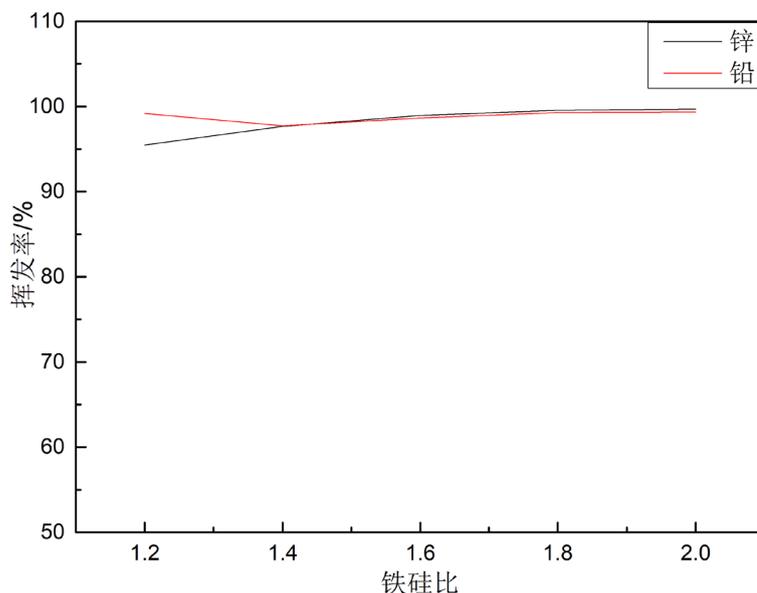


Figure 3. The effect of iron to silicon ratio on the volatilization rate of lead and zinc
图 3. 铁硅比对铅、锌挥发率的影响

由表 3 可知, 铁硅比的越大, 熔炼渣的减量化效果越显著, 主要的原因是, 随铁硅比的增大, 所需配的熔剂减少, 尾渣量随之减少。另外, 尾渣的金属含量随着铁硅比的升高而减小。由图 3 金属挥发率结果可见, 铁硅比增大, 有利于铅、锌的挥发, 当铁硅比为 2 的时候, 锌、铅的挥发率分别为 99.68%、99.36%。原料的铁硅比为 2.6, 铁硅比越接近 2.6 意味着所需添加 SiO_2 的量越少, 熔剂成本越低。因此, 本次实验确定炉渣铁硅比的最优值为 2。

3.2. 钙硅比对金属挥发率的影响

称取 1000 g 铁矾渣, 20 g 碳粉, 配入 CaO 调节炉渣的钙硅比。实验中, 铁硅比为 2, 反应温度 1250°C , 富氧浓度 40% vol, 反应时间 1 h。考察钙硅比对铅、锌挥发率、渣的减量化及尾渣银含量的影响, 结果如表 4、图 4 所示。

Table 4. Reduction of slag and metal content of tailings with different ratios of calcium to silicon
表 4. 不同钙硅比渣的减量率及尾渣金属含量/%

铁硅比	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20
尾渣含锌	0.057	0.36	0.027	0.12	0.027
尾渣含铅	0.035	0.024	0.024	0.025	0.025
尾渣含银/ $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$	52.84	79.39	73.44	75.13	73.44
渣的减量率	48.03	41.72	45.34	44.25	41.88

由表 4 可知, 随着钙硅比的减小, 渣的减量化效果显著, 主要的原因是, 钙硅比越小, 所需配的熔剂越少, 尾渣量越少。在钙硅比 0.4 时, 尾渣含银量最少, 为 52.84 g/t, 锌、铅含量也相对较少。由图 4 金属挥发率的结果可见, 铅、锌的挥发率基本不受钙硅比的影响, 在钙硅比为 0.4 的时候, 锌、铅的挥发率分别为 99.36%、99.11%, 此时渣的减量率达到最高。因此, 本次实验确定炉渣钙硅比的最优值为 0.4。

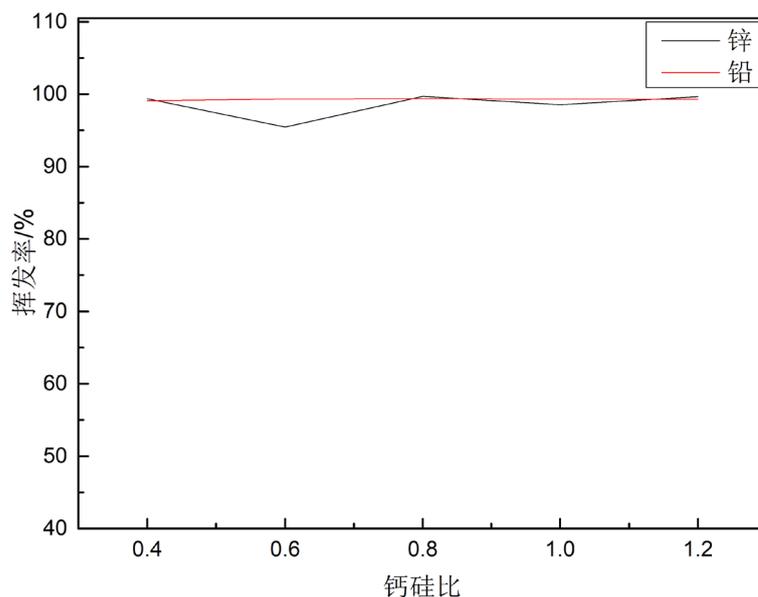


Figure 4. The effect of calcium to silicon ratio on the volatilization rate of lead and zinc

图 4. 钙硅比对铅、锌挥发率的影响

3.3. 温度对金属挥发率的影响

称取 1000 g 铁矾渣, 20 g 碳粉, 在铁硅比为 2, 钙硅比为 0.4, 富氧浓度 40% vol, 反应时间 60 min 条件下, 考察不同温度对铅、锌挥发率、渣的减量化、及尾渣银含量的影响, 结果如表 5、图 5 所示。

Table 5. Reduction of slag and metal content of tailings with different temperatures

表 5. 不同温度渣的减量率及尾渣金属含量/%

温度/℃	1100.00	1150.00	1200.00	1250.00	1300.00
尾渣含锌	5.98	3.41	0.44	0.057	0.036
尾渣含铅	1	0.23	0.058	0.035	0.011
尾渣含/g·t ⁻¹	194.07	119	73.44	52.84	73.44
渣的减量率	44.245	45.369	50.188	48.03	50.364

由表 5 可知, 随着温度的升高, 渣的减量化效果显著。升高温度, 有助于金属硫酸盐的分解和金属的还原挥发, 挥发量越高, 尾渣量越少。另外, 尾渣的金属含量随着温度的升高而减少, 表明尾渣的危害性越小。金属挥发率的结果由图 5 可见, 熔炼温度对铅、锌的挥发率有着重要的影响。当温度小于 1250℃时, 铅、锌的挥发率随着温度升高均有较大幅度的提升, 在 1250℃时, 锌、铅的挥发率分别为 99.32%、99.06%。当温度增加到为 1300℃时, 锌、铅的挥发率增幅较小, 分别为 99.61%、99.73%。温度过高会消耗过多的能源, 降低熔炼炉寿命。同时熔炼温度过低, 会增大渣的粘度, 进而降低熔渣流动性, 减缓金属氧化物的还原速度, 导致金属挥发速度及挥发率降低。综合考虑, 本实验确定最优熔炼温度为 1250℃。

3.4. 碳量对金属挥发率的影响

称取 1000 g 铁矾渣, 在铁硅比为 2, 钙硅比为 0.4, 熔炼温度为 1250℃, 富氧浓度 40% vol, 反应时间 60 min 条件下考察配入不同碳粉量, 考察不同配碳量对铅、锌挥发率、渣的减量化及尾渣银含量的影

响, 结果如表 6、图 6 所示。

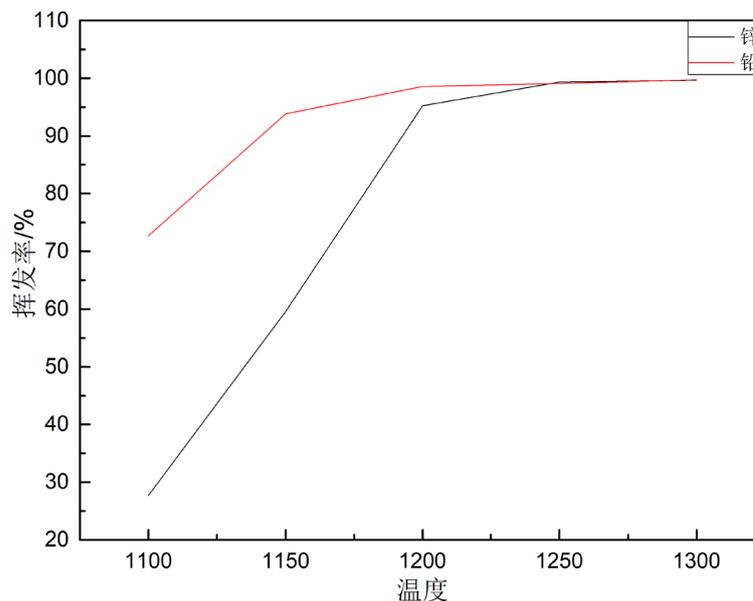


Figure 5. The effect of temperature on the volatilization rate of lead and zinc
图 5. 温度对铅、锌挥发率的影响

Table 6. Reduction of slag and metal content of tailings with different carbon content

表 6. 不同配碳量下渣的减量率及尾渣金属含量/%

配碳量	2	4	6	8	10
尾渣含锌	0.057	0.067	0.057	0.074	0.063
尾渣含铅	0.035	0.12	0.045	0.031	0.052
尾渣含银/g·t ⁻¹	52.84	87.56	141.33	38.42	12.45
渣的减量率	48.03	48.22	50.44	47.31	51.65

由表 6 可知, 随着配碳量的增加, 渣的减量化效果越显著。在强还原气氛下, 有助于金属硫酸盐的还原分解和金属的还原挥发。因此, 配碳量的升高, 挥发量越高, 尾渣量越少。尾渣的金属含量随着配碳量的升高而减少, 尾渣的危害性越小。金属挥发率的结果由图 6 可见, 当配碳量为 6 wt% 时, 锌、铅的挥发率分别为 99.39%、98.91%, 达到最高值, 但是尾渣中的银含量为 141.33 g/t, 说明银得不到有效的回收。在配碳量为 10 wt% 时, 锌、铅的挥发率分别为 99.34%、98.77%, 尾渣含银量最少, 为 12.45 g/t。这是由于在碳量高的存在下, 银的硫酸盐以及氧化物得以还原分解成单质银, 富集在炉底富铁层。综合考虑, 本实验确定最优配碳量为 10 wt%。

3.5. 富氧浓度对金属挥发率的影响

称取 1000 g 铁矾渣, 铁硅比为 2, 钙硅比为 0.4, 熔炼温度为 1250 °C, 配碳量为 10% wt, 反应时间 60 min。分别测定铅、锌的挥发率, 改变富氧浓度, 考察不同富氧浓度对铅、锌挥发率、渣的减量化及尾渣银含量的影响, 结果如表 7、图 7 所示。

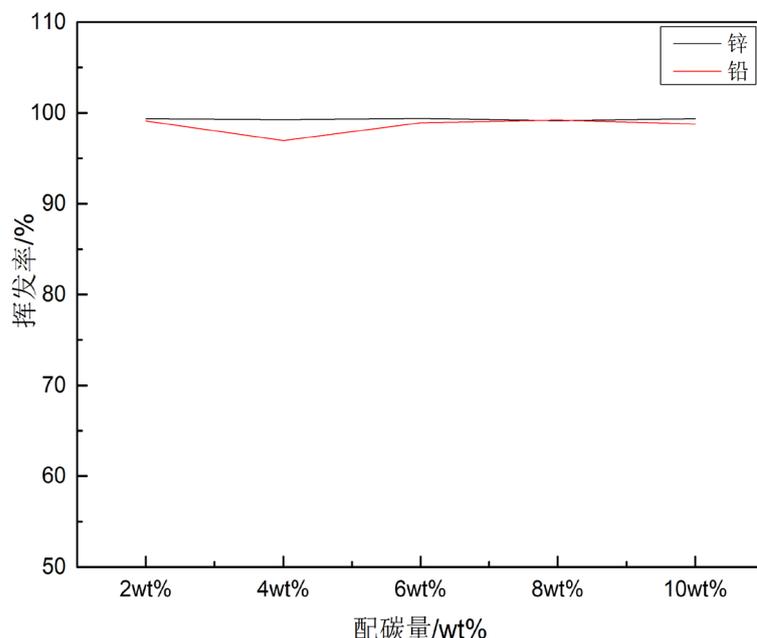


Figure 6. The effect of carbon content on the volatilization rate of lead and zinc
图 6. 配碳量对铅、锌挥发率的影响

Table 7. Reduction of slag and metal content of tailings with different oxygen enrichment concentrations
表 7. 不同富氧浓度下渣的减量率及尾渣金属含量/%

富氧浓度/%vol	30	40	50	60	70
尾渣含锌	0.099	0.063	0.046	0.052	0.036
尾渣含铅	0.088	0.052	0.032	0.030	0.036
尾渣含银/g·t ⁻¹	83.06	12.45	11.56	11.55	175.12
渣的减量率	49.88	51.65	51.41	50.06	51.56

由表 7 可知, 富氧浓度 40% vol 以上, 渣的减量率稳定在 50% 以上。铁矾渣中, 还有金属硫化物, 富氧有利于促进硫化物转变成氧化物, 使其容易被还原挥发。因此, 在较高富氧浓度下, 有利于金属硫化物的氧化还原挥发, 尾渣量相应的就少一些。富氧浓度在 40%~60% vol, 尾渣中银的含量维持在 12 g/t 左右, 铅、锌含量更低, 表明尾渣的危害性比较小。但是, 在富氧浓度 70% vol 时, 尾渣中银的含量上升至 175.12 g/t, 说明大量的银得不到回收利用。这是因为, 富氧浓度过大, 提高了熔渣中的氧势, 过多的消耗碳, 使还原剂减少, 导致银的还原率降低, 无法沉降或者挥发。

金属挥发率的结果由图 7 所示, 锌、铅的回收率随着富氧浓度呈稳步上升的趋势, 锌、铅的挥发率由富氧浓度 30% vol 时的 98.92%、97.84%, 上升到富氧浓度 70% vol 时的 99.62%、99.15%。在一定范围提高富氧浓度, 可以使铅、锌的挥发率都维持在比较高的水平。一方面是金属硫化物的氧化, 易于被还原挥发。另一方面, 氧气可以和碳反应形成 CO 搅拌熔体, 加快熔体的传质速度, 有利于还原反应的发生。富氧浓度在 40% vol 时, 锌、铅的挥发率分别为 99.34%、98.77%, 进一步提高富氧浓度, 铅、锌的挥发率得不到大幅度的提升, 渣的减量率增加幅度也很小, 综合考虑, 本实验确定最优富氧浓度为 40% vol。

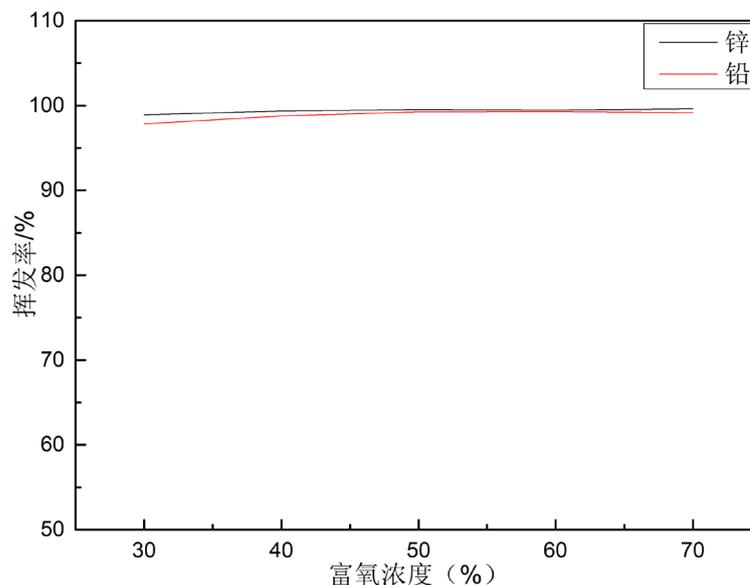


Figure 7. The effect of enriched oxygen concentration on the volatilization rate of lead and zinc

图 7. 富氧浓度对铅、锌挥发率的影响

3.6. 反应时间对金属挥发率的影响

称取 1000 g 铁矾渣, 铁硅比为 2, 钙硅比为 0.4, 熔炼温度为 1250℃, 配碳量为 10% wt, 富氧浓度为 40% vol。分别测定铅、锌的挥发率, 改变通气反应时间, 考察不同反应时间对铅、锌挥发率、渣的减量化及尾渣银含量的影响, 结果如表 8、图 8 所示。

Table 8. Reduction of slag and metal content of tailings with different reaction times

表 8. 不同反应时间渣的减量率及尾渣金属含量/%

反应时间/min	30	40	50	60	70
尾渣含锌	0.19	0.19	0.092	0.063	0.13
尾渣含铅	0.12	0.15	0.060	0.052	0.071
尾渣含银/g·t ⁻¹	75.34	84.09	24.33	12.45	56.76
渣的减量率	47.92	47.6	48.5	51.65	51.4

由表 8 可知, 整体上随着反应时间的延长, 渣的减量化效果越明显。随着反应时间的延长, 渣中的硫酸盐分解更彻底, 尾渣量相应的就少一些。反应时间 60 min 后, 渣的减量基本稳定, 此时, 尾渣中银的含量达到最低 12.45 g/t。而反应 70 min 后, 可能沉在炉底的银又溶解在上层尾渣中, 导致尾渣中的银含量上升。

由图 8 可知, 在反应时间 30~70 min, 锌、铅挥发率整体上升, 锌、铅的挥发率分别由反应 30 min 的 97.85%、96.94%, 上升到 60 min 的 99.34%、98.77%, 而 70 min 后不再上升。这是因为, 随着反应时间的延长, 渣中的易挥发组分挥发接近完成。综合考虑, 本实验确定最优的反应时间为 60 min。

4. 结论

1) 铁矾渣的物相比较复杂, 以铁矾为主, 其次还有石英、含铅石膏、锌尖晶石、软锰矿、玻璃体矿物, 各相态之间相互包覆、粘结, 铅、锌、银等有价值元素赋存状态复杂。

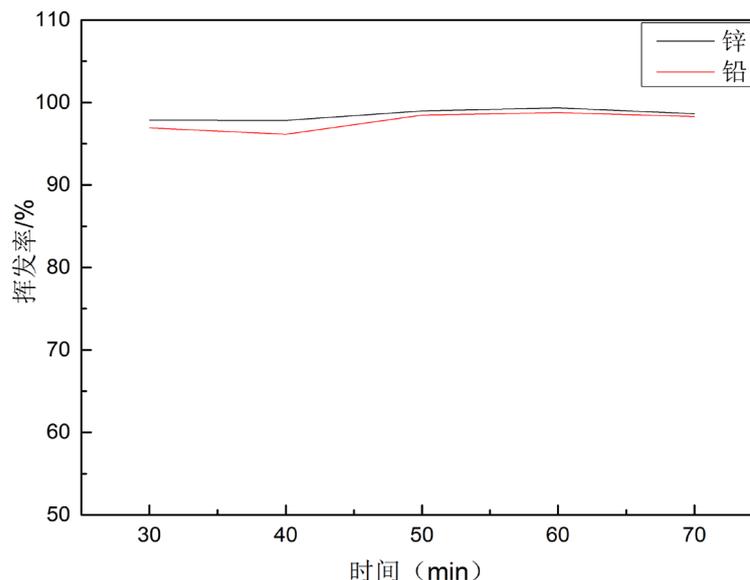


Figure 8. The effect of reaction time on the volatilization rate of lead and zinc
图 8. 反应时间对铅、锌挥发率的影响

2) 铁硅比、钙硅比、温度、配碳量、富氧浓度、反应时间对渣的减量化、尾渣银的含量均有比较大的影响：高铁硅比、低钙硅比、高温、高碳、富氧、反应时间延长，均能提高渣的减量率；高温、高碳量能较大幅度降低尾渣中银的含量，富氧浓度在 40%~60% vol 能使尾渣中的银含量维持在 12 g/t 左右的较低含量，富氧熔炼 60 min 最有效的降低尾渣银的含量。

3) 温度对铅、锌挥发率影响最大，温度为 1250℃ 时，铅、锌的挥发率稳定在 97%~99.6% 之间。

4) 最优条件下：铁硅比为 2、钙硅比为 0.4，还原温度为 1250℃，配碳量为 10 wt%，富氧浓度 40% vol，反应时间为 60 min，锌、铅的挥发率分别为 99.34%、98.77%、渣的减量率达到 51.65%，尾渣银含量降低为 12.45 g/t。

5) 采用富氧还原挥发熔炼工艺，有利于铅、锌金属的挥发、降低尾渣中的银含量。一方面，有利于渣中的金属硫化物氧化，从而可以被还原挥发。另一方面，喷吹富氧，自身带有动能，和固体碳氧化成气体 CO，进一步搅动熔体，加快传质速度，促进铅、锌、银等金属化合物的反应。

致 谢

本研究工作得到了国家重点研发计划(2019YFC1907303)的资金支持，以及戴曦老师的悉心指导，非常感谢。

基金项目

本研究工作得到了国家重点研发计划(2019YFC1907303)的资金支持。

参考文献

- [1] 杨梅金, 王进明, 郭克非. 选冶结合从锌浸出渣中回收锌[J]. 矿业工程, 2010, 8(5): 37-38.
- [2] Chen, H.Y., Li, A.J. and Finlow, D.E. (2009) The Lead and Lead-Acid Battery Industries during 2002 and 2007 in China. *Journal of Power Sources*, **191**, 22-27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.140>
- [3] 王成彦, 陈永强. 中国铅锌冶金技术状况及发展趋势: 铅冶金[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(6): 1-7.
- [4] 江少卿, 徐毅, 孙尚信, 等. 全球铅锌矿资源分布[J]. 地质与资源, 2020, 29(3): 224-232.

- [5] 马开, 闰妍. 工信部: 大宗工业固废利用新举措——工信部节能司有关负责人访谈[J]. 中国科技投资, 2012(11): 22-24.
- [6] Xu, L. and Ma, S.B. (2020) Zinc Residue Fuming Process in Side-Submerged Combustion Furnace + Fuming Furnace. *Pb/Zn 2020: 9th International Symposium on Lead and Zinc Processing*, **9**, 265-274.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-37070-1_22