



冶金工程本科生专业课程教学

锌冶金学

昆明理工大学锌冶金学教研组

李兴彬 魏昶 陈为亮 邓志敢 李旻廷 谢克强 魏奎先 罗兴国

昆明理工大学冶金与能源工程学院



第二章 硫化锌精矿的焙烧与烧结

2.1 概述

2.2 硫化锌精矿焙烧的目的与要求

2.3 硫化锌精矿焙烧的理论基础

2.4 硫化锌精矿的沸腾焙烧

2.5 硫化锌精矿的烧结焙烧



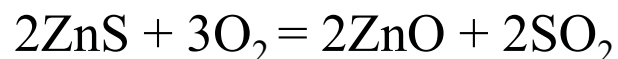
2.1 概述

- ✓ 炼锌的主要原料有氧化矿和硫化矿两大类，其中**硫化矿是目前的主要炼锌原料**，主要有闪锌矿和铁闪锌矿。
- ✓ ZnS不能直接被 H_2 、C、CO还原，也不溶解于冷的稀硫酸和稀盐酸中。但氧化锌可溶解于稀硫酸和稀盐酸中，在高温下也能被 H_2 、C、CO还原成为金属锌。
- ✓ 从硫化锌精矿中提取锌，除直接浸出的全湿法炼锌流程外，无论采用火法和湿法工艺，一般须预先经过焙烧，使焙烧产物适合下一步冶炼要求，因此，**焙烧是生产锌的第一个冶金过程**。



2.1 概述

- ✓ 硫化锌精矿的焙烧是在高温下借助空气中的氧进行的氧化脱硫过程，以改变其成分以适应下一步冶金处理的要求。



- ✓ 硫化锌精矿中含40%~60%Zn、约30%~33%S和5%~15%Fe。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。
- ✓ 在硫化锌精矿的焙烧过程中，焙烧产物的组成主要取决于温度和炉气组分，通过控制温度和炉气组分可以控制焙烧产物的组成。



2.2 硫化锌精矿焙烧的目的与要求

硫化锌精矿焙烧的根本目的在于将锌精矿中的硫化锌尽量氧化为氧化锌，同时尽量脱除对后续冶炼过程有害的杂质，产出二氧化硫浓度足够高的烟气，以便于烟气制酸。

硫化锌精矿烧的目的与要求决定于下一步的生产流程。

□ 火法炼锌工艺的焙烧目的

(1) **火法炼锌(蒸馏法)**：在焙烧时实行死焙烧(氧化焙烧)。

- ① 尽可能地除去全部硫，以及尽可能完全使铅、镉、砷、锑挥发除去，得到主要由金属氧化物组成的焙砂，使以后蒸馏时可以得到较高质量的锌锭。
- ② 产出浓度足够大的 SO_2 烟气以供生产硫酸。



2.2 硫化锌精矿焙烧的目的与要求

□ 火法炼锌工艺的焙烧目的

(2) **鼓风炉炼锌**：在烧结机进行烧结焙烧。

- ① 既要脱硫、结块，还要控制铅的挥发。
- ② 精矿中含铜较高时，要适当残留一部分硫，以便在熔炼中制造冰铜。
- ③ 产出浓度足够大的 SO_2 烟气以供生产硫酸。



2.2 硫化锌精矿焙烧的目的与要求

□ 湿法炼锌工艺的焙烧目的

湿法炼锌：实行部分硫酸盐化焙烧。

- ① 尽可能完全地氧化金属硫化物并在焙砂中得到氧化物及少量硫酸盐 ($2\sim 4\% S_{SO_4^{2-}}$), 焙砂中少量硫酸盐以补偿电解与浸出循环系统中硫酸的损失;
- ② 使砷与锑氧化并以挥发物状态从精矿中除去;
- ③ 在焙烧时尽可能少地得到铁酸锌;
- ④ 得到细小粒子状的焙烧矿以利于浸出的进行;
- ⑤ 得到 SO_2 浓度高的焙烧炉气以生产硫酸。



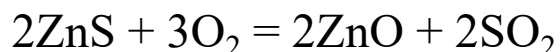
2.3 硫化锌精矿焙烧的理论基础

2.3.1 硫化锌焙烧的热力学

□ 硫化锌焙烧的一般规律

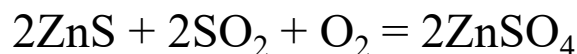
硫化锌焙烧反应可以分为以下几大类：

(1) 硫化锌氧化生成氧化锌：



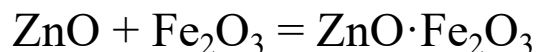
在实际的焙烧温度下，此反应只会向右进行，同时放出大量热。

(2) 硫酸锌和 SO_3 的生成与分解：



硫酸锌的生成反应较复杂，将产生一定数量组成为 $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ 的碱式硫酸锌。

(3) ZnO 与 Fe_2O_3 形成铁酸锌：



焙烧过程应尽量避免铁酸锌的生成。



2.3.1 硫化锌焙烧的热力学

□ Zn-S-O系等温平衡状态图

利用Zn-S-O系基本反应的平衡常数（见下表），可作出在不同温度下的Zn-S-O三元素的等温平衡状态图。

表 2-1 Zn-S-O 系中各反应的平衡常数(lg K)

反应	lgK				
	900K	1000K	1100K	1200K	1300K
1、 $\text{ZnS} + 2\text{O}_2 = \text{ZnSO}_4$	26.607	22.158	18.614	15.673	13.206
2、 $3\text{ZnSO}_4 = \text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	-3.978	-2.120	-0.869	-0.151	1.008
3、 $3\text{ZnS} + \frac{11}{2}\text{O}_2 = \text{ZnO} \cdot \text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2$	75.843	64.354	54.973	47.170	40.627
4、 $\frac{1}{2}(\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4) = \frac{3}{2}\text{ZnO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	-5.260	-3.394	-1.880	-0.627	0.424
5、 $\text{ZnS} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{ZnO} + \text{O}_2$	21.774	19.189	17.071	15.305	13.845
6、 $\text{Zn}_{(\text{气、液})} + \text{SO}_2 = \text{ZnS} + \text{O}_2$	-6.852	-6.316	-5.876	-5.589	-5.671
7、 $\text{Zn}_{(\text{气、液})} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$	29.844	25.745	22.341	19.433	16.308



2.3.1 硫化锌焙烧的热力学

□ Zn-S-O系等温平衡状态图

(1) 焙烧产物的组成**主要取决于焙烧温度和炉气组分**，通过控制温度和炉气组分可以控制焙烧产物的组成。

(2) 当焙烧温度一定时，焙烧过程中锌的存在形态**取决于 p_{SO_2} 和 p_{O_2}** 。如图中A点和B点。

(3) 当气相组成不变，改变焙烧温度时，也可改变焙烧产物中锌存在的形态。如图中红线所示，当温度升高时，ZnO区域扩大，ZnSO₄稳定区缩小。

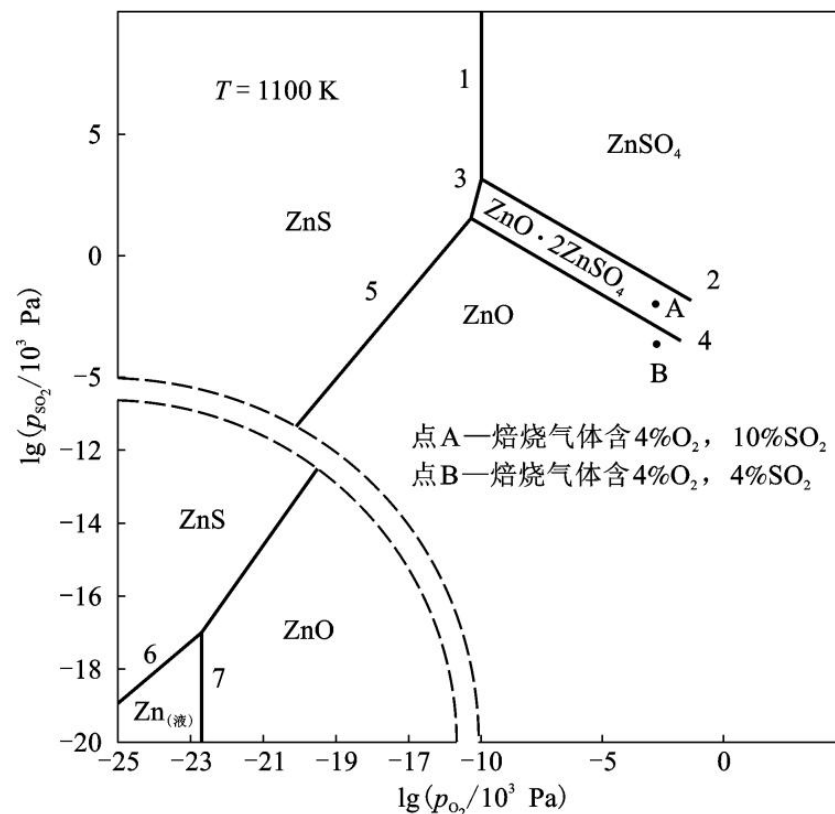


图 2-1 Zn-S-O 系等温平衡状态图



2.3.1 硫化锌焙烧的热力学

□ Zn-S-O系等温平衡状态图

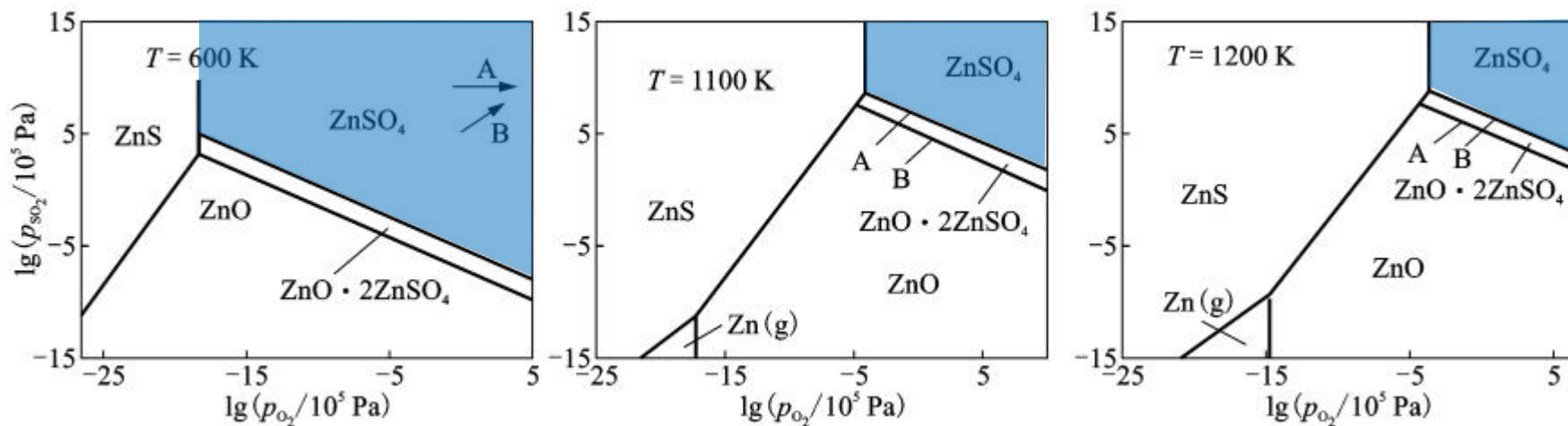


图 2-2 不同温度下 Zn-S-O 系平衡状态图

随焙烧温度升高，产物中硫酸锌的稳定区减小。

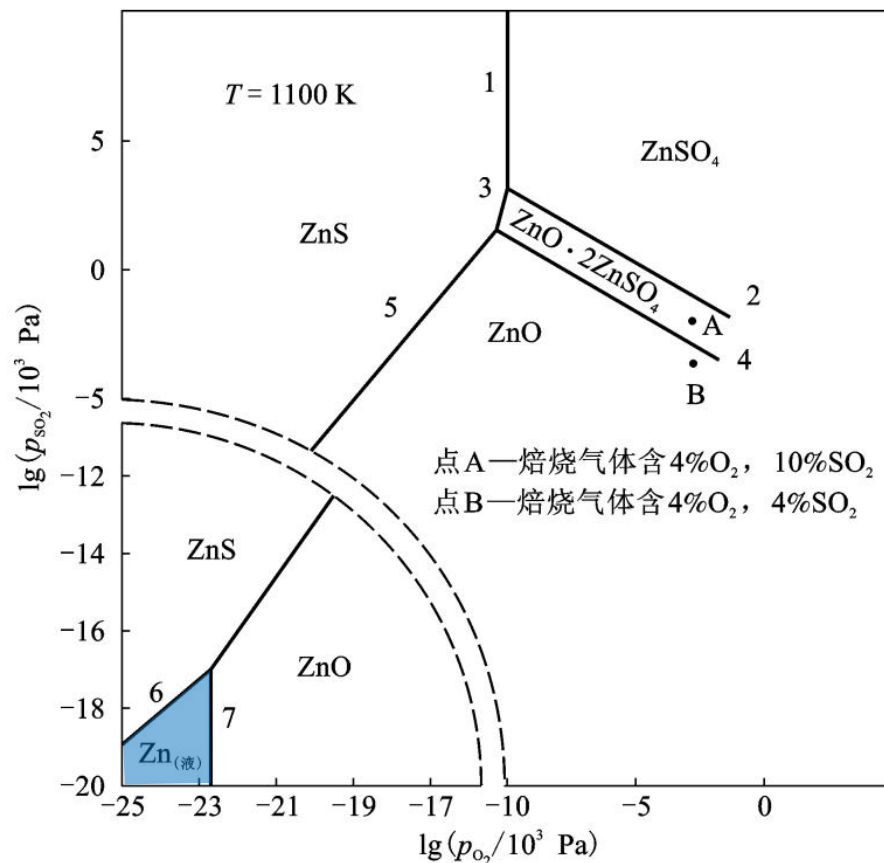


2.3.1 硫化锌焙烧的热力学

□ Zn-S-O系等温平衡状态图

从Zn-S-O系等温平衡状态图可以得到如下结论：

(1)金属锌的稳定区被限制在特别低的 p_{SO_2} 和 p_{O_2} 的数值范围内, 而实际生产中不可能具备这样的条件。这说明要从ZnS直接获得金属锌是比较困难的, **硫化锌不能在高温下直接熔炼得到金属锌。**



Zn-S-O 系等温平衡状态图

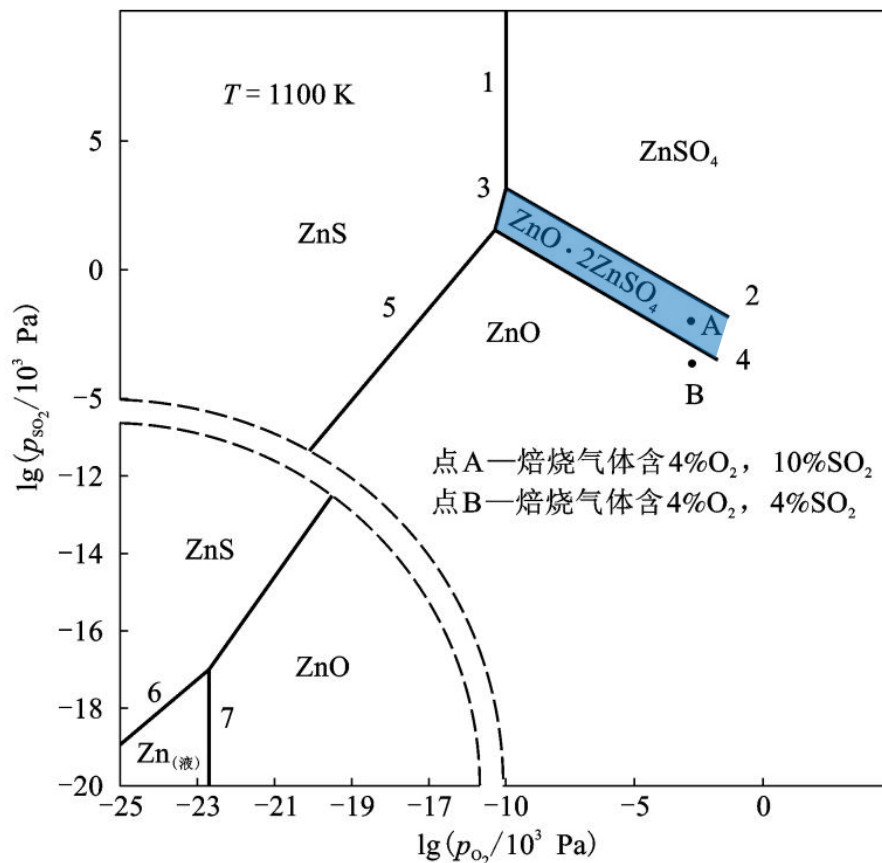


2.3.1 硫化锌焙烧的热力学

□ Zn-S-O系等温平衡状态图

(2) 硫酸锌的分解经过一个中间产物-**碱式硫酸锌**。当在产物只保持少量硫酸盐时，得到的是碱式硫酸盐而不是正硫酸盐。生产中不能用降低 p_{SO_2} 和 p_{O_2} 方法来保证获得ZnO焙烧产物。

(3) **提高焙烧温度，硫酸锌稳定区缩小**，将锌精矿焙烧温度从1123K提高到1223K以上，甚至达到1423K，可以保证硫酸锌的彻底分解。



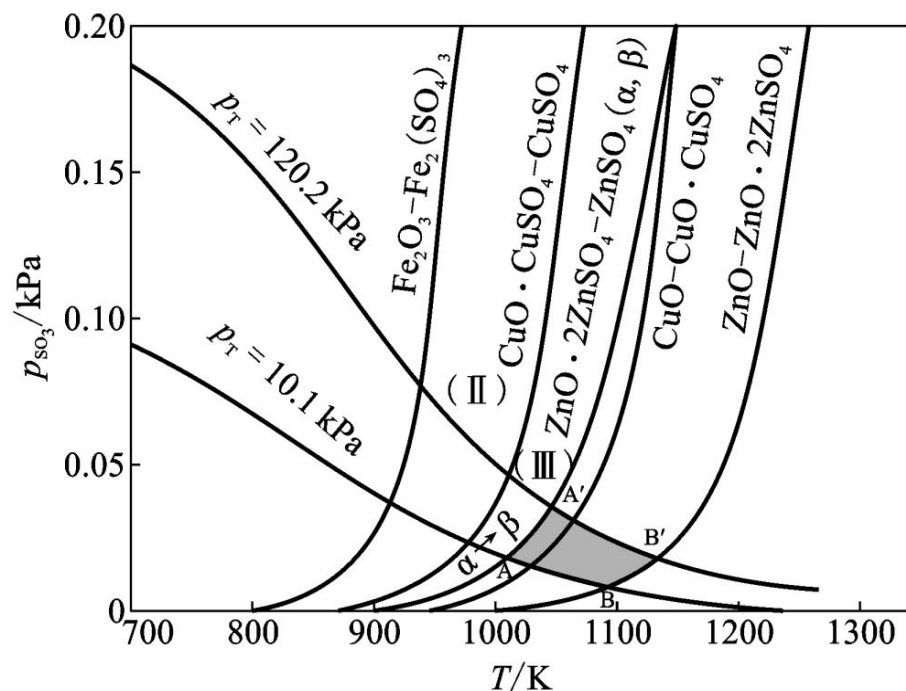
Zn-S-O 系等温平衡状态图



2.3.1 硫化锌焙烧的热力学

□ 硫化锌精矿的硫酸盐化焙烧

- ✓ 在处理多金属复杂锌物料(含Cu、Zn、Fe等)时, 需要采用湿法冶金将锌优先溶解而与铁分离, 此时可采用**硫酸盐化焙烧**, 使原料中的锌化合物发生硫酸盐化反应使Cu、Zn等有价金属转变为硫酸盐, **须控制适当的焙烧温度($953 \pm 30\text{K}$)**, 温度降低50K, 铁将被硫酸化随后被大量浸出, 温度升高50K, Cu、Zn的硫酸盐发生分解。
- ✓ 在焙烧过程中, 三价铁的硫酸盐容易分解, 最终以 Fe_2O_3 的形式存在。



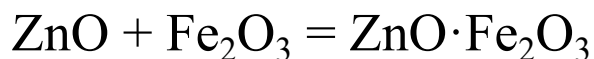
几种硫酸盐的离解压与温度的关系



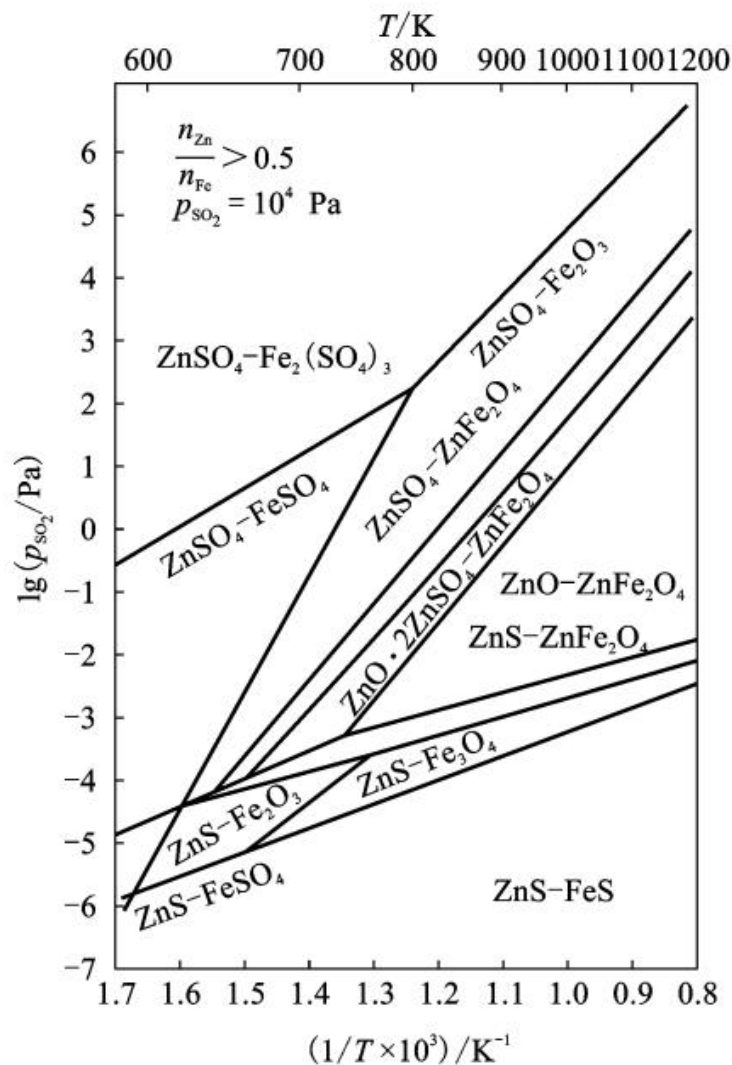
2.3.1 硫化锌焙烧的热力学

□ 铁酸锌的生成

- ✓ 由于锌精矿中含有铁，在焙烧过程中，生成的 Fe_2O_3 与 ZnO 可以生成铁酸锌($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)：



- ✓ 因此，在锌精矿焙烧过程中，铁酸锌的生成是不可避免的。



Zn-Fe-S-O 系的 $\lg p_{\text{SO}_3}$ - $1/T$ 图



2.3.2 硫化锌焙烧的动力学

- ✓ 锌精矿的焙烧是一个复杂过程，存在着**气-固**反应，**固-固**反应以及**固-液**反应等多相反应；除有一般的化学环节，还包括**吸附、解吸、内扩散、外扩散**等物理环节和晶核的生成、新相的成长等化学晶形转变等现象。
- ✓ 焙烧时还会出现稳定的中间化合物和多种硅酸盐、铁酸盐、硫酸盐等。
- ✓ 焙烧速度的快慢与硫化物的着火温度有关。着火温度可作为划分焙烧反应的速度和控制环节的标志。



2.3.2 硫化锌焙烧的动力学

□ 硫化锌精矿的着火温度

- ✓ 在某一温度下，硫化物氧化所放出的热足以使氧化过程自发地扩展到全部物料并使反应加速进行，此温度即为**着火温度**。
- ✓ 各种硫化物具有自己的着火温度，着火温度决定于硫化物的物理与化学性质以及外界因素。ZnS在纯氧中的着火温度比在空气中低50℃。

几种硫化物的着火温度

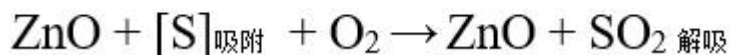
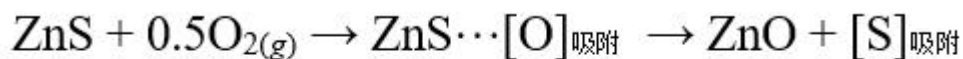
序号	粒度范围(毫米)	平均粒度(毫米)	着火温度(°C)				
			黄铁矿	黄铁矿	雌黄铁矿	方铅矿	闪锌矿
1	+0.0~0.05	0.025	280	290	330	554	505
2	+0.05~0.075	0.0625	335	345	419	605	679
3	+0.075~0.10	0.0875	357	405	444	623	710
4	+0.10~0.015	0.125	364	422	460	637	720
5	+0.015~0.2	0.175	375	423	465	644	730
6	+0.2~0.30	0.250	380	424	471	646	730
7	+0.3~0.50	0.40	385	426	475	646	735
8	+0.5~1.00	0.75	385	426	480	646	740
9	+1.00~2.00	1.50	410	428	482	646	750



2.3.2 硫化锌焙烧的动力学

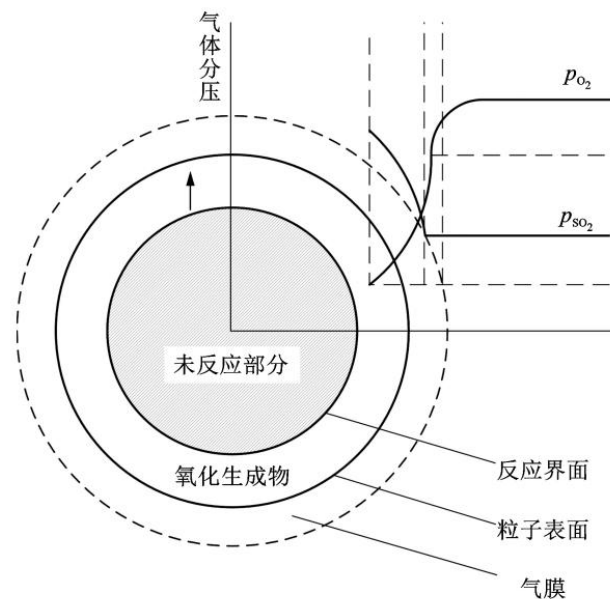
□ 焙烧反应的机理与速度

硫化锌焙烧反应的机理如下：



决定硫化锌精矿氧化焙烧速度的控制环节有四个：

- 氧通过颗粒周围的气膜向其表面扩散(外扩散)；
- 氧通过颗粒表面的氧化物层向反应界面扩散(内扩散)；
- 在反应界面上进行化学反应；
- 反应的产物 SO_2 向着与氧相反方向的扩散。



硫化矿焙烧反应模式

反应速度是由以上四个环节中最慢的环节来决定。



2.3.2 硫化锌焙烧的动力学

□ 焙烧反应的机理与速度

- ✓ 硫化锌精矿氧化生成的氧化锌对氧和 SO_2 的扩散阻力较大，**决定反应速度的环节是气膜中氧的扩散和界面反应。**
- ✓ 在**1103K以下**，**界面反应的阻力**占主要地位；**1153K以上**，**气膜传质的阻力**占绝对优势。
- ✓ **颗粒粒度的减小**有利于界面反应，也有利于扩散过程，但不能过小，否则增加烟尘率。

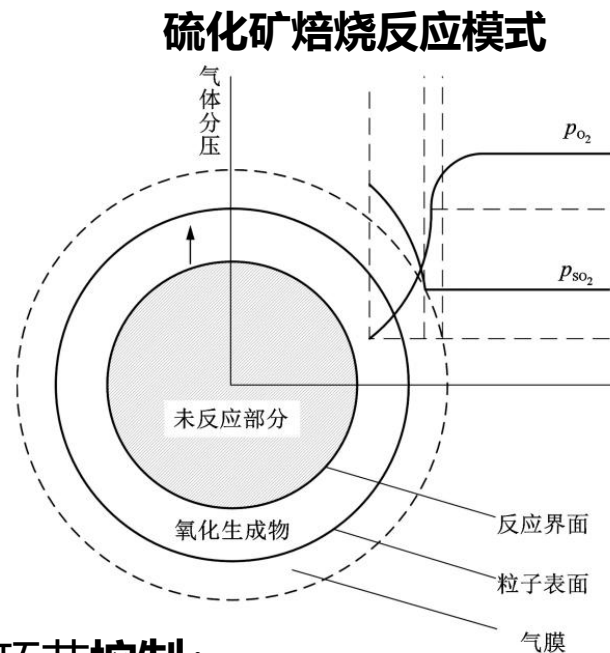


2.3.2 硫化锌焙烧的动力学

□ 焙烧反应的机理与速度

硫化锌焙烧反应符合收缩核反应模型，焙烧反应机理及模式具有如下特点：

- (1) 硫化锌的焙烧反应是**多相反应焙烧**。
- (2) 反应速度的快慢**与硫化物的着火温度有关**：
 - ① 在**着火温度以下或低温阶段**，反应受**化学反应环节控制**；
 - ② 当在**着火温度以上时或高温阶段**，过程的控制环节由动力学范围转移到**扩散控制**。
- (3) **向反应界面的气流扩散**对焙烧过程的影响较大。
- (4) 焙烧反应是一个强的放热过程，在粒子内部的反应界面与粒子的表面**有一定温度梯度**，并有**热传递**发生。





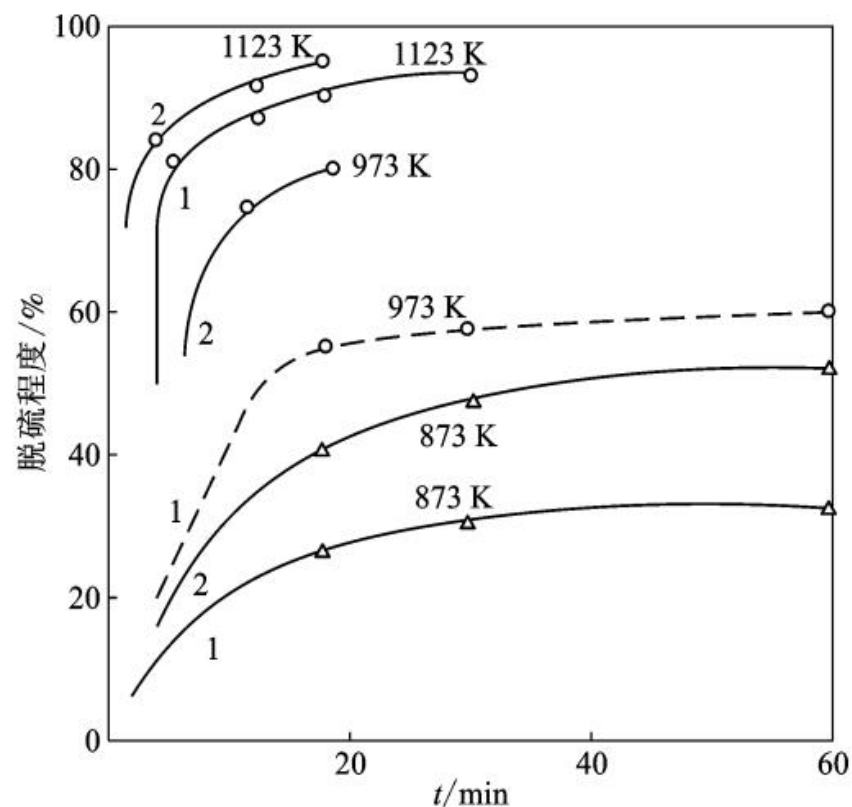
2.3.2 硫化锌焙烧的动力学

□ 影响锌精矿焙烧反应速度的因素

✓ 影响焙烧反应速度的因素主要有：

温度、氧气浓度、气流速度、精矿粒度、精矿品位等。

✓ 提高温度，增大气流速度与氧的浓度，提高精矿的磨细程度，都有利于硫化锌氧化反应的加速，可以提高设备的生产率。



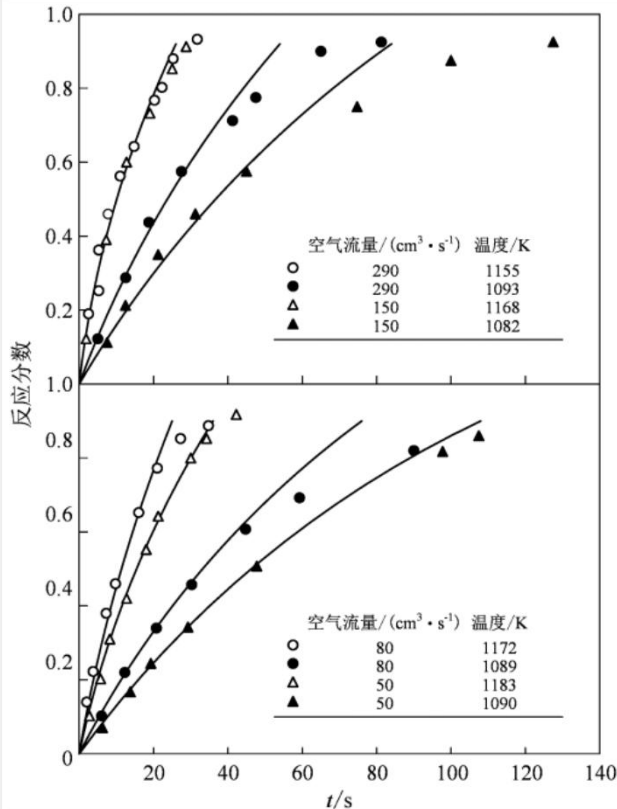
1—天然硫化锌；2—合成硫化锌

ZnS被空气中的O₂氧化的程度与温度的关系

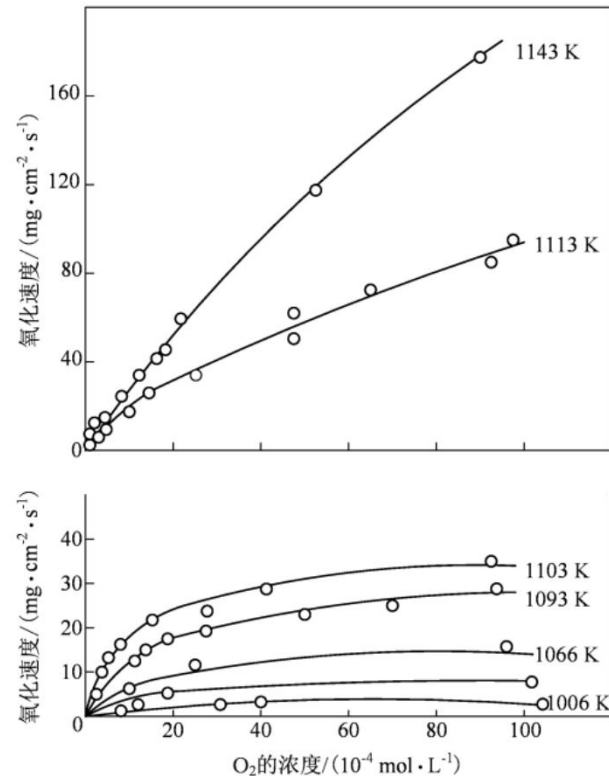


2.3.2 硫化锌焙烧的动力学

□ 影响锌精矿焙烧反应速度的因素



硫化锌精矿在沸腾焙烧炉中被空气氧化的速度与温度及气流速度的关系



ZnS的氧化速度与温度及气相中 O_2 浓度的关系



2.2.2 硫化锌焙烧的动力学

□ 影响锌精矿焙烧反应速度的因素

采用富氧空气焙烧是强化硫化锌精矿沸腾焙烧的措施之一，但过高的富氧浓度达不到应有的效果。

富氧空气沸腾焙烧试验结果

送风中含氧/%		20.95	23.00	23.9	24.5
送风量/(Nm ³ ·t ⁻¹ 精矿)		2050	1750	1730	1670
生产率/t·(m ² ·d) ⁻¹		6.6	7.8	8.0	8.25
产物	S _s /%	0.18	0.17	0.20	0.27
	S _{SO₄²⁻} /%	1.45	1.1	0.7	1.25



2.3.2 硫化锌焙烧的动力学

□ 影响锌精矿焙烧反应速度的因素

- ✓ 锌精矿在空气中的氧化焙烧反应开始是在颗粒表面进行的，精矿粒度较小时，精矿的比表面积大，气固接触面增大，有利于增大扩散速率，保证硫化锌氧化的更完全。
- ✓ 随着硫化锌粒子表面氧化反应的进行，粒子表面形成一层坚硬的氧化锌壳，增大了气流中的氧分子穿过氧化锌层到达反应界面的扩散阻力，从而减慢了硫化锌粒子中心部分的氧化速度。

因此，硫化锌是较难焙烧的一种硫化物。



2.3.3 硫化锌精矿焙烧时各成分的行为

锌精矿中除主成分硫化锌外，还伴生有**硫化铁、硫化铅、硫化铜、硫化镉、硫化银、二氧化硅及砷、锑**等矿物，它们在焙烧过程中不仅能单独发生氧化反应，而且它们的生成物**还能进一步生成铁酸锌、硅酸锌、硅酸铅等各种盐。**



2.3.3 硫化锌精矿焙烧时各成分的行为

□ 硫化锌

锌以闪锌矿或铁闪锌矿($n\text{ZnS} \cdot m\text{FeS}$)的形式存在于锌精矿中。焙烧时硫化锌进行下列反应：



焙烧开始时，进行反应(1)与反应(2)，反应产生 SO_2 之后，在有氧的条件下它又氧化成 SO_3 。在有 SO_3 存在时氧化锌可以形成硫酸锌。

调节焙烧温度和气相成分，就可以在焙砂中获得所需要的氧化物或硫酸盐。



2.3.3 硫化锌精矿焙烧时各成分的行为

□ 二氧化硅(SiO_2)

- ✓ 硫化锌精矿中游离的 SiO_2 在稀硫酸中不溶解，但在焙烧过程中易与金属氧化物生成硅酸盐，形成可溶性的硅，在浸出时溶解进入溶液，形成硅酸胶体，对沉清和过滤不利。随温度的升高，接触良好，以及接触时间的延长，硅酸盐的生成会增加。
- ✓ SiO_2 易与 ZnO 生成**硅酸锌**($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$)，还易与 PbO 生成低熔点的**硅酸铅**($2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$)。硅酸铅可促使精矿熔结，妨碍焙烧进行。熔融状态的硅酸铅可以溶解其他金属氧化物或其硅酸盐，形成复杂的硅酸盐。
- ✓ 对入炉的精矿中含铅、硅有严格控制，一般要求**精矿铅含量控制在1.5%以下、 SiO_2 含量不超过5%。**

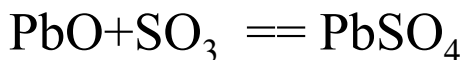
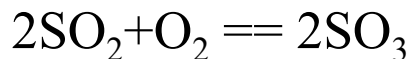
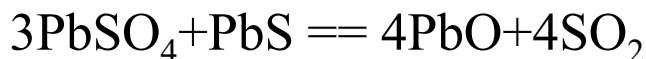
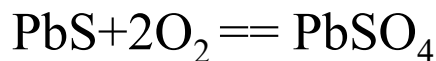
硅酸盐的形成对火法炼锌过程影响不大。



2.3.3 硫化锌精矿焙烧时各成分的行为

□ 硫化铅(PbS)

- ✓ 铅在硫化锌精矿中以**方铅矿(PbS)**形式存在。硫化铅在空气中焙烧时铅可被氧化为**PbSO₄**和**PbO**:



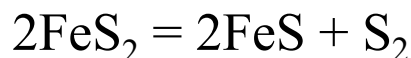
- ✓ 硫化铅和氧化铅在高温时具有大的蒸气压，能够挥发进入烟尘，因此可采用**高温焙烧**来**气化脱铅**。
- ✓ 铅的各种化合物熔点较低，容易使焙砂发生粘结，影响正常的沸腾焙烧作业的进行。工业锌精矿中**铅含量控制在1.5%以下**。鼓风炉炼锌时，在铅锌混合精矿的烧结焙烧过程中，这些低熔点化合物是烧结料中的主要粘结剂。



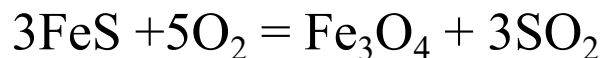
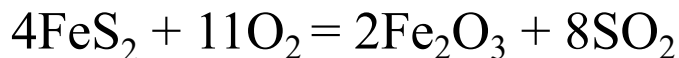
2.3.3 硫化锌精矿焙烧时各成分的行为

□ 硫化铁

- ✓ 锌精矿中主要的硫化铁矿有黄铁矿(FeS_2)、磁硫铁矿($\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$)、铁闪锌矿($n\text{ZnS} \cdot m\text{FeS}$)、黄铜矿(FeCuS_2)、砷硫铁矿(FeAsS)等。
- ✓ 焙烧时 FeS_2 在较低的温度下即发生热分解：



FeS_2 也按下列反应生成氧化物：



焙烧结果是得到 Fe_2O_3 与 Fe_3O_4 。

- ✓ 由于 FeO 在焙烧条件下继续被氧化以及硫酸铁很容易分解，可以认为焙烧产物中**没有或极少有 FeO 与 FeSO_4 存在。**



2.3.3 硫化锌精矿焙烧时各成分的行为

□ 铁酸锌的生成、危害与防治

当温度在873K以上时，焙烧硫化锌精矿生成的ZnO与Fe₂O₃按以下反应形成铁酸锌：



在湿法浸出时，由于铁酸锌不溶于稀硫酸，留在残渣中而造成锌的损失。

因此，对于湿法炼锌厂来说，为了提高焙烧产物中的可溶锌率，**应力求在焙烧中避免铁酸锌的生成。**

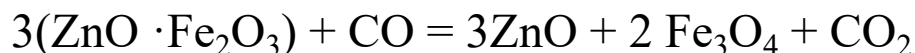
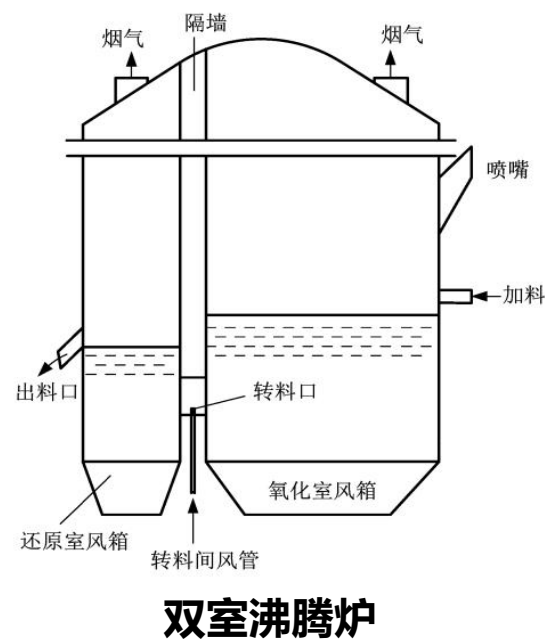


2.3.3 硫化锌精矿焙烧时各成分的行为

□ 铁酸锌的生成、危害与防治

对湿法炼锌厂来说，为了提高焙烧产物中的可溶锌率，力求在焙烧中避免铁酸锌的生成，可采用下列方法：

- ① 加速焙烧作业，缩短反应时间，以减少在焙烧温度下ZnO与Fe₂O₃颗粒的接触时间；
- ② 增大炉料的粒度，以减小ZnO与Fe₂O₃颗粒的接触的表面；
- ③ 升高焙烧温度并对焙砂进行快速冷却；
- ④ 将锌焙砂进行还原沸腾焙烧(采用双室沸腾炉)，用CO还原铁酸锌，使其中的Fe₂O₃被还原，破坏了铁酸锌的结构而将ZnO析出。





2.3.3 硫化锌精矿焙烧时各成分的行为

□ 铜的硫化物

铜在锌精矿中存在的形式有辉铜矿(CuS)、黄铜矿(CuFeS_2)、铜蓝(Cu_2S)等, 在实际焙烧温度下均发生分解, 在高温下焙烧时铜主要以自由状态的 Cu_2O 存在, 部分为结合状态的氧化铜($\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)及自由状态或结合状态的氧化铜。

□ 镉的硫化物

镉在锌精矿中常以硫化镉的形式存在, 在焙烧时被氧化生成 CdO 和 CdSO_4 。 CdSO_4 在高温下分解生成 CdO , 与 CdS 挥发进入烟尘, 成为提镉原料。高温焙烧可以很好地使镉除去或富集在烟尘中。



2.3.3 硫化锌精矿焙烧时各成分的行为

□ 砷与锑的化合物

在锌精矿中存在的砷、锑化合物有**硫砷铁矿**(即**毒砂** FeAsS)、**硫化砷** (As_2S_3)、**辉锑矿** (Sb_2S_3)，在焙烧过程中生成 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、**砷酸盐**和**锑酸盐**。 As_2S_3 、 Sb_2S_3 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 容易挥发进入烟尘，砷酸盐和锑酸盐是稳定化合物残留于焙砂中。因此在焙烧时应尽量避免形成砷酸盐和锑酸盐。

□ Bi、Au、Ag、In、Ge、Ga等的硫化物

Bi、In、Ge、Ga等的硫化物在焙烧过程中生成氧化物，以**氧化物**的状态存在于焙烧产物中。

银在锌精矿中以**辉银矿** (Ag_2S)形态存在，焙烧时大部分生成**金属银**和**硫酸银**。锌精矿中的Au主要以**金属状态**存在于焙烧产物中。



2.3.4 硫化锌焙烧的产物

焙烧炉的焙烧产物主要包括：

- ① 焙烧矿：焙烧产物中的焙砂和烟尘总称为焙烧矿，可全部作为火法炼锌或湿法炼锌的物料。要求焙砂中的硫含量要低。
- ② 烟气：除含有烟尘外，主要成分为 SO_2 、 N_2 、 O_2 、 H_2O 、 CO_2 等。一般焙烧烟气的 SO_2 浓度为 8.5% ~ 10%。



2.4 硫化锌精矿的沸腾焙烧

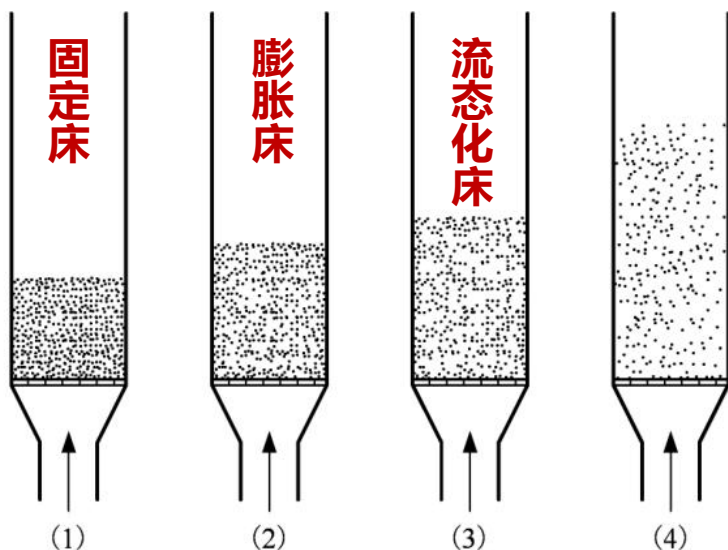
- 沸腾焙烧是强化焙烧过程的方法，是使空气以一定速度自下而上地吹过固体炉料层，固体炉料粒子被风吹动互相分离，并作不停的复杂运动，运动的粒子处于悬浮状态，其状态如同水的沸腾，因此称为**沸腾焙烧**。
- 沸腾焙烧炉内沸腾层高度1~1.5米，料层温度高达850~ 1150℃，炉内热容量大且均匀。固体粒子可以较长时间处于悬浮状态，于是就构成氧化各个矿粒最有利的条件，反应速度快，强度高，传热传质效率高，温差小，料粒和空气接触时间长，使焙烧过程大大强化。



2.4.1 硫化锌精矿沸腾焙烧的理论基础

□ 固体流态化的特征

沸腾焙烧的基础是固体流态化。当气体通过固体炉料层时，由于气体的速度不同可分为三个阶段：即**固定床**、**膨胀床**及**流态化床**。



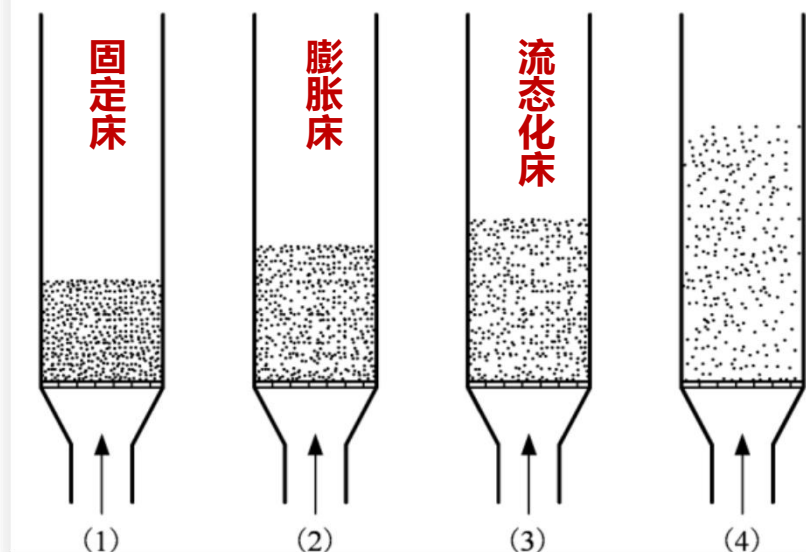
鼓风速度对炉料层状态的影响

膨胀床实际是固定床和流态化床之间的调整阶段或过渡阶段。**膨胀床与流态化床的基本区别是**：在膨胀床时，床层内固体的粒子分布是均匀的，基本上作均匀的膨胀，而流态化床时，床内有气泡产生，并使固体颗粒发生极大的搅动和混合。

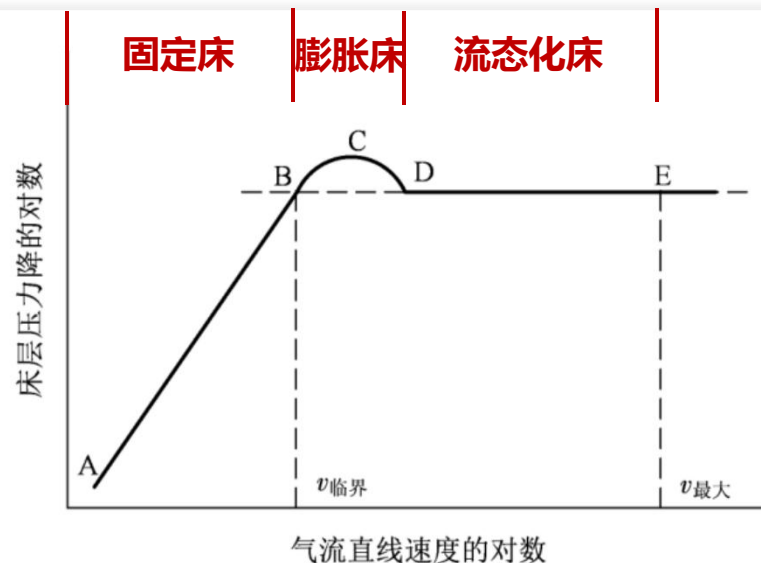


2.4.1 硫化锌精矿沸腾焙烧的理论基础

□ 固体流态化的特征



图a 鼓风速度对炉料层状态的影响



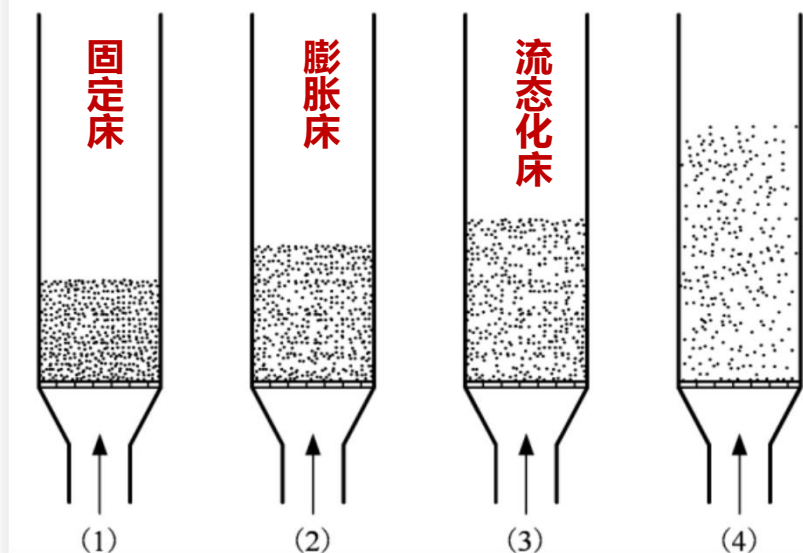
图b 气流直线速度与气体通过床层的压力降的关系

随着鼓风速度的增加，当上升气体的直线速度到**B点**时，**床层开始膨胀**[图a(2)]，B点的速度称作**临界速度($v_{\text{临界}}$)**。

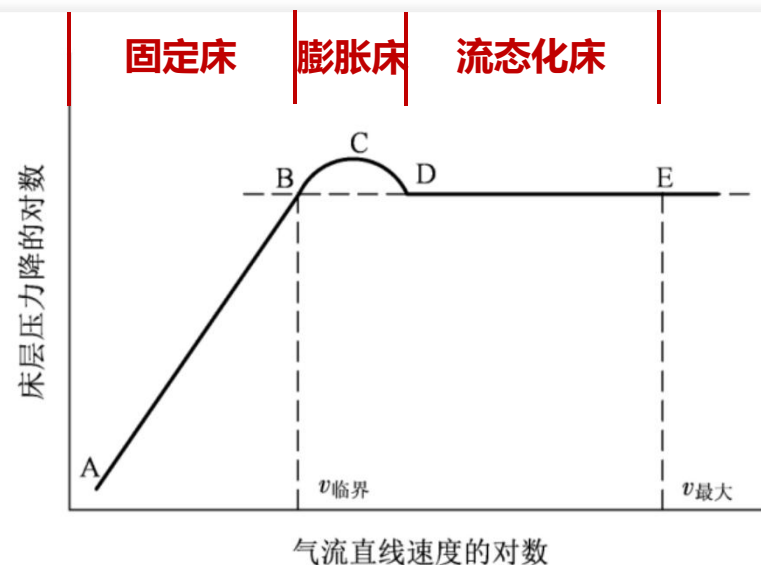


2.4.1 硫化锌精矿沸腾焙烧的理论基础

□ 固体流态化的特征



图a 鼓风速度对炉料层状态的影响



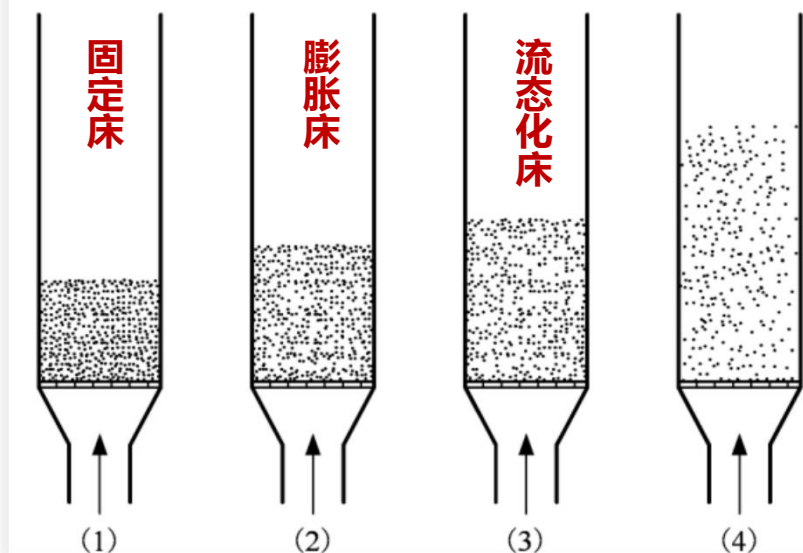
图b 气流直线速度与气体通过床层的压力降的关系

当上升气体直线速度继续增大到C点，床层上层粒子开始彼此分离呈悬浮状态。继续增大上升气体的直线速度，粒子彼此逐渐分离，阻力减小，压力降开始减小。增大到D点时全部粒子完全分离呈悬浮状态即是流态化[图a(3)]，此时床层称为沸腾层。

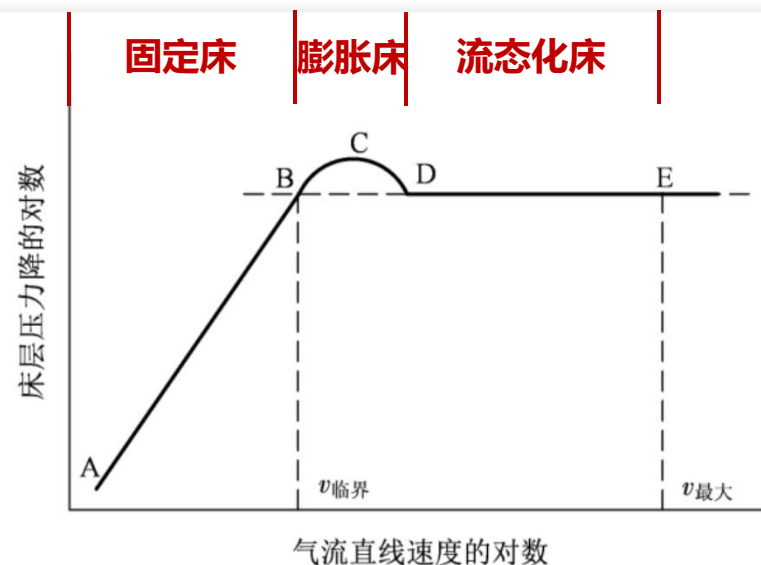


2.4.1 硫化锌精矿沸腾焙烧的理论基础

□ 固体流态化的特征



图a 鼓风速度对炉料层状态的影响



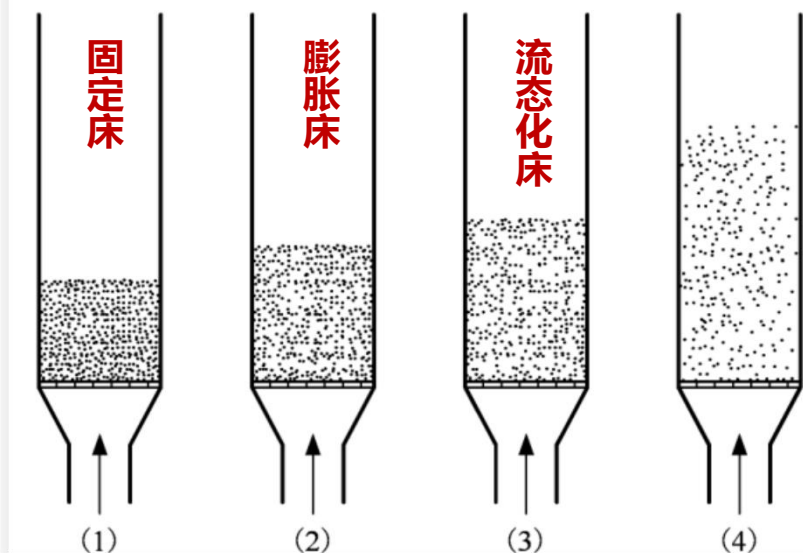
图b 气流直线速度与气体通过床层的压力降的关系

若上升气体的直线速度继续增大至E点，则可以把固体粒子全部吹走，此时气体的直线速度称作**最大速度($v_{\text{最大}}$)**

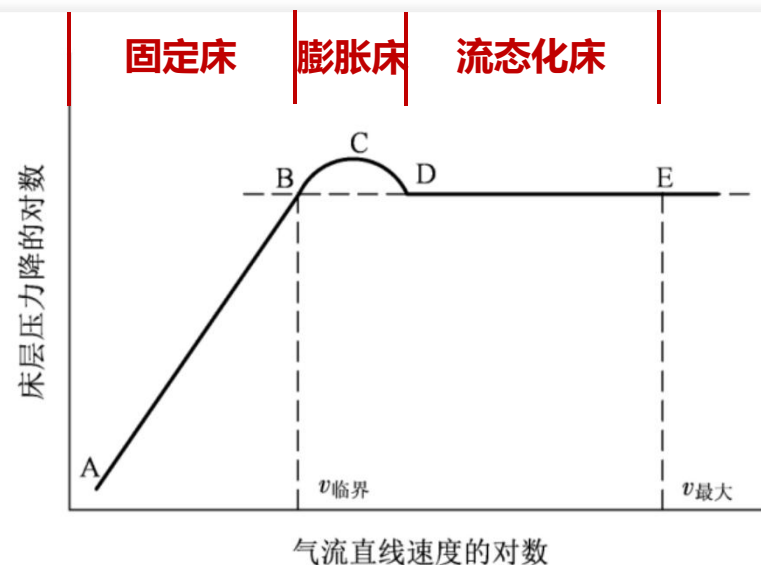


2.4.1 硫化锌精矿沸腾焙烧的理论基础

□ 固体流态化的特征



图a 鼓风速度对炉料层状态的影响



图b 气流直线速度与气体通过床层的压力降的关系

图b中 AB段为固定床，BCD段为膨胀床，DE为流态化床。当吹风速度达B点以后，床层开始膨胀，粒子间接触进行调整，故膨胀床实际是固定床和流态化床之间的调整阶段或过渡阶段。



2.4.1 硫化锌精矿沸腾焙烧的理论基础

□ 压力降

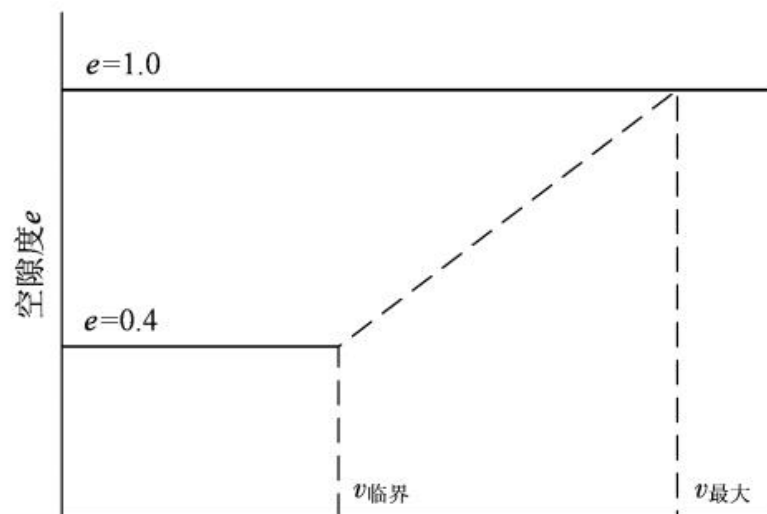
流态化床的压力降是气流在床层中所受的阻力。

精矿正常流态化时，**流态化床的压力降等于床层单位面积的有效重量**，即床层单位面积重量减去浮力，即：

$$\Delta P = \frac{V}{A}(1-e)(\rho_{\text{固}} - \rho_{\text{气}}) = L(1-e)(\rho_{\text{固}} - \rho_{\text{气}})$$

式中： ΔP —压力降， kg/m^2 ； V —沸腾层体积， m^3
 A —沸腾层截面积， m^2 ； L —沸腾层高度， m ； e —空隙度，%； ρ —密度， kg/m^3 。

压力降的大小可以判断沸腾焙烧过程中料层所处的状态，**测定压力降是控制沸腾焙烧过程的一个重要条件。**



沸腾层空隙度与直线速度的关系



2.4.1 硫化锌精矿沸腾焙烧的理论基础

□ 沸腾层的临界速度和最大速度

沸腾层的**临界速度**就是流态化点速度，即开始沸腾时的气流直线速度，临界速度与粒子的有效直径和空隙度有关：

$$V_{\text{临界}} = \frac{(\rho_{\text{固}} - \rho_{\text{气}}) \cdot g \cdot d_e^2 \cdot e_m^2}{18(1 - e_m)\mu}$$

式中： d_e —粒子的有效直径； g —重力加速度； e_m —粒子排列最疏松时的孔隙度，球形颗粒的 $e_m=0.45$ ； μ —气体粘度； ρ —密度

沸腾层的临界速度**与粒子的直径平方成正比**，并**与固体性质、气体性质有关**，**与沸腾层高度无关**。



2.4.1 硫化锌精矿沸腾焙烧的理论基础

□ 沸腾层的临界速度和最大速度

最大速度可认为是粒子在气流中的自由沉降速度，与临界速度的关系如下：

$$v_{\text{最大}}/v_{\text{临界}}=(2/3)f$$

一般 $f=70\sim120$ 。当粗略计算时 $f=100$ ，因此有 $v_{\text{最大}}/v_{\text{临界}}=66$ 。

由于临界速度和最大速度与粒子的直径平方成正比，因此在同一沸腾层内不能同时存在粒径相差很大的颗粒。



2.4.1 硫化锌精矿沸腾焙烧的理论基础

□ 沸腾层的临界速度和最大速度

- ✓ 临界速度和最大速度应由试验求得。实际操作的沸腾焙烧速度**介于临界速度与最大速度之间**。
- ✓ 为加强焙烧过程，增大生产率，一般要求有**较大的直线速度**，但会相应地**增大烟尘量**。
- ✓ 在生产实际中，对浮选锌精矿，一般采用的**鼓风直线速度** $0.35 \sim 0.75$ **米/秒(热风条件下)**。

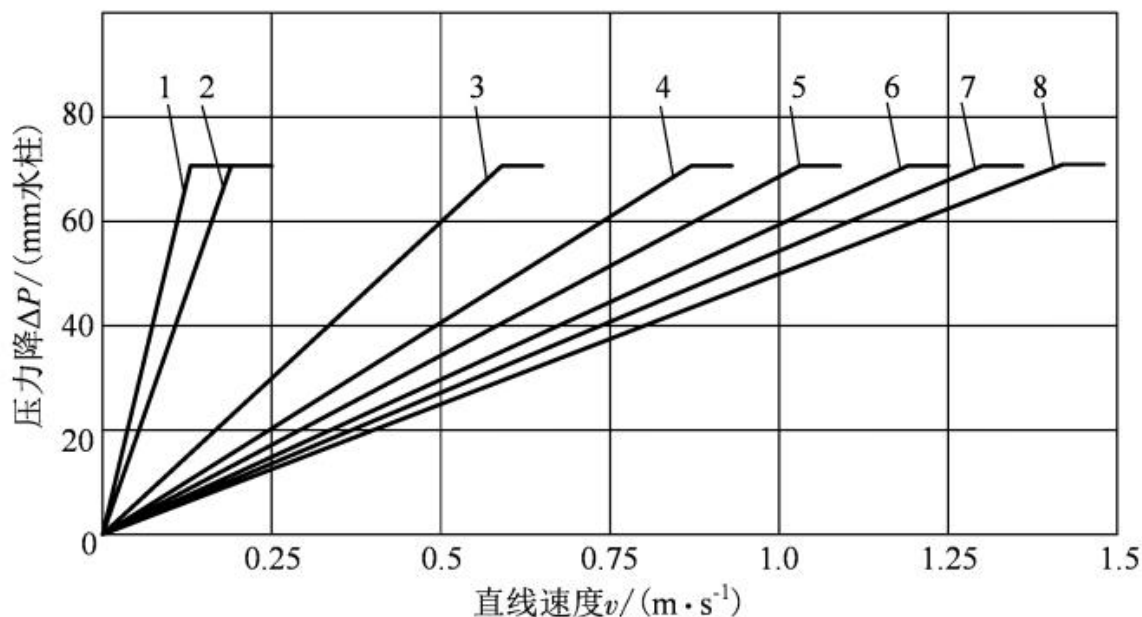


2.4.1 硫化锌精矿沸腾焙烧的理论基础

□ 沸腾层的鼓风压力与鼓风量

在固定层高度不变时，沸腾层的临界直线速度**随粒径增大而增大**（即临界鼓风量也增大），而沸腾层的压力降不变。

鼓风量（直线速度）与锌精矿粒度的关系如下图所示。



1—锌精矿原矿；2—粒径-60~+60 目；3—粒径-20~+80 目；4—粒径-20~+40 目；
5—粒径-16~+18 目；6—粒径-14~+16 目；7—粒径-12~+14 目；8—粒径-10~+11 目

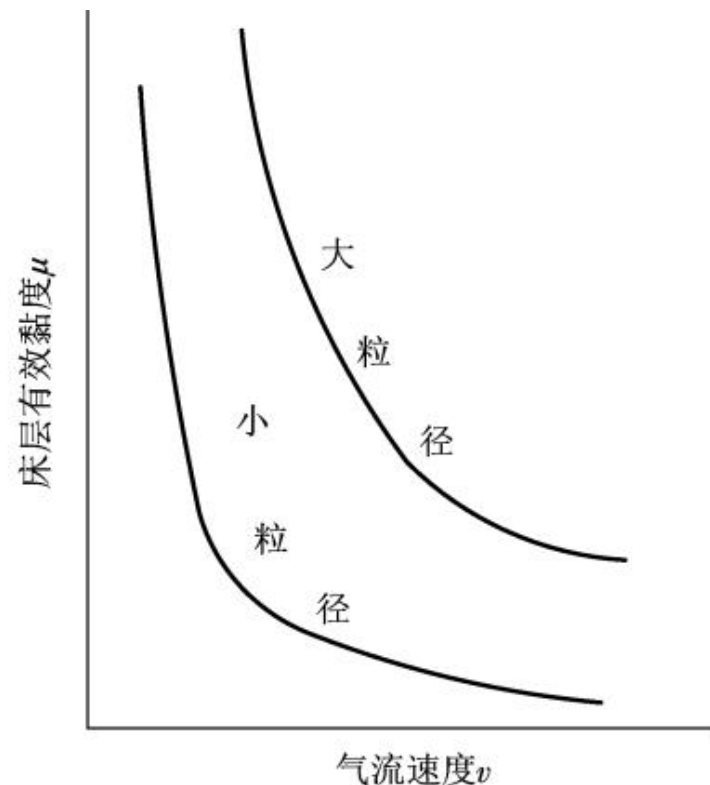
物料粒度对沸腾时临界直线速度的影响(固定层高度 50 mm)



2.4.1 硫化锌精矿沸腾焙烧的理论基础

□ 沸腾层的有效粘度

- ✓ 沸腾层具有一定的粘度，**粘度的大小**可以反应沸腾层内流态化的程度。
- ✓ 沸腾层的有效粘度与**气流速度、固体粒子直径、固体粒子密度及粗细粒子分布状况**有关。
- ✓ 在气体**达到一定速度后**，床层的有效粘度**几乎保持不变**。



气流速度、粒度与床层有效黏度的关系

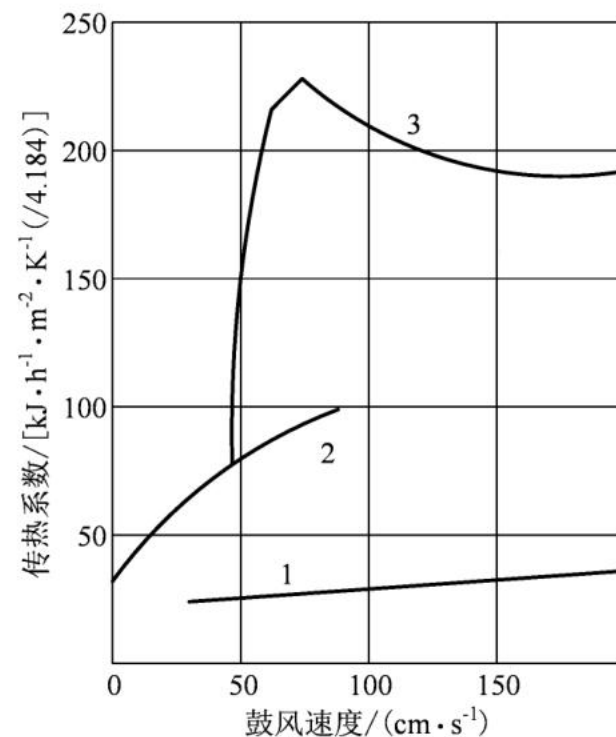


2.4.1 硫化锌精矿沸腾焙烧的理论基础

□ 沸腾层的热传递

沸腾层的传热可分为**固体与流体**之间的热传递、**沸腾层内各部分之间**的热传递、**沸腾层与管壁**或**换热器之间**的热传递三种形式，主要是**对流方式**。

因为沸腾层内固体颗粒快速的循环以及气流又使床层激烈的搅动，因而沸腾床层内传热系数很大，**沸腾层内各部分温度几乎一致**，沸腾层内**温度在 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 波动**。



1—空气中；2—在固定床层；3—在沸腾层。

床层性质和鼓风速度与传热系数的关系



2.4.2 硫化锌精矿沸腾焙烧的工艺和设备

□ 沸腾焙烧的工艺

- ✓ 锌精矿加入沸腾焙烧炉后, 在沸腾层高温作用下进行焙烧, 焙烧所得**焙砂**经溢流口**自动排出炉外**, 焙烧所得**炉气携带焙尘**从炉子上部的炉气出口**导入降温及收尘系统**。
- ✓ 沸腾焙烧工艺过程一般包括**炉料准备及加料系统、炉本体系统、收尘及气体处理系统和排料系统**四个部分。
- ✓ 炉料准备包括**配料、干燥、破碎与筛分**。
- ✓ 沸腾焙烧炉的加料方式有**干法加料**与**湿法加料**两种。
- ✓ 硫化锌精矿沸腾焙烧时产生的**高温烟气**, 一般先经过余热锅炉, 利用烟气带出的热量生产低压蒸汽, 然后经漩渦收尘及电收尘收集尘粒, 从电收尘器排出的烟气**用于制酸**。



2.4.2 硫化锌精矿沸腾焙烧的工艺和设备

□ 沸腾焙烧的工艺

- ✓ **配料**是使炉料的主要成分杂质的**含量均匀、稳定**，有利于沸腾焙烧及下一步湿法处理的进行，**提高中间产品的质量**。
- ✓ 配料通常采用**圆盘配料**及**堆式配料**(又叫切割堆式配料)两种方法。
- ✓ **硫酸化焙烧**的炉料含水在**8%左右**最为适宜。当进厂锌精矿水分超过8%以上时就要进行干燥。
- ✓ **干燥方法**主要有**自然干燥法、铁板干燥法、气流干燥法和回转窑干燥法**，回转窑又叫圆筒式干燥窑，适合干燥大量的锌精矿。
- ✓ 锌精矿干燥后进行**破碎与筛分**，通过筛分后的锌精矿最大粒度要求**小于10mm**。



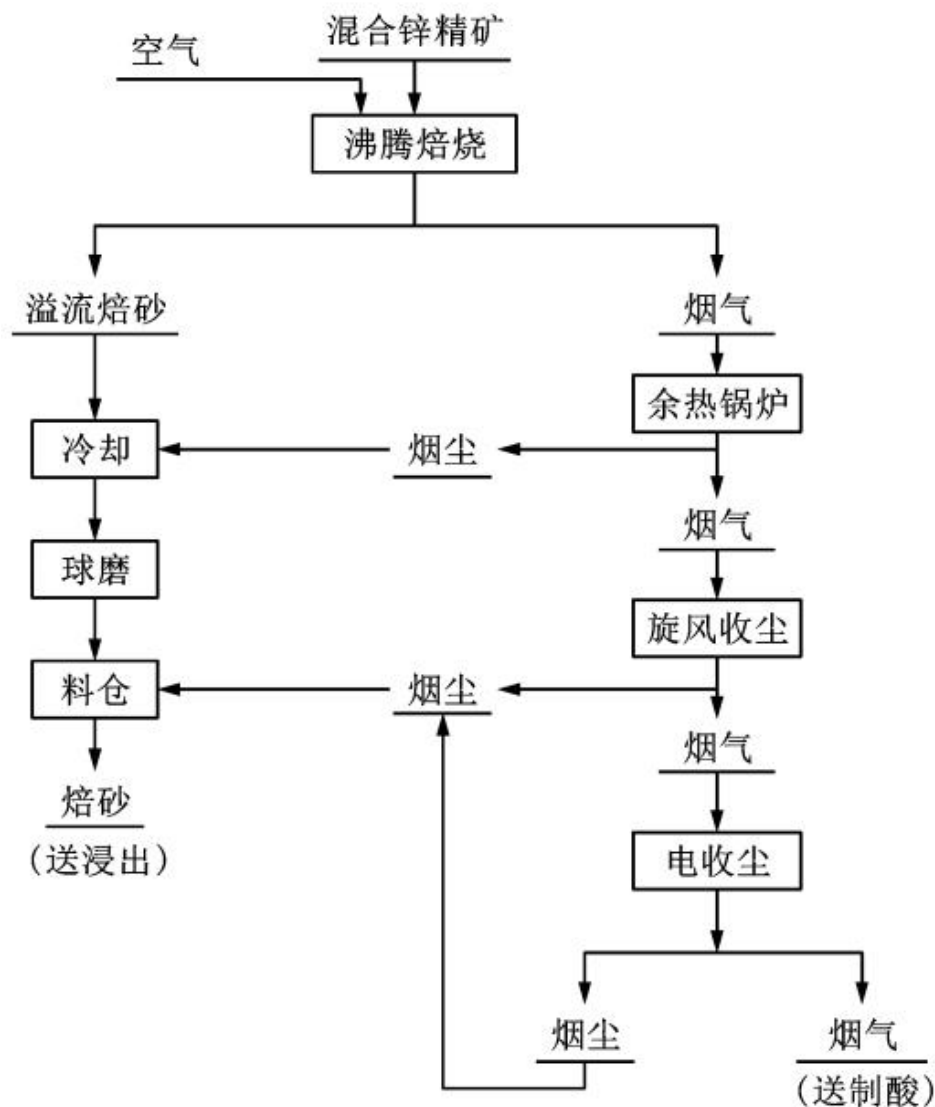
2.4.2 硫化锌精矿沸腾焙烧的工艺和设备

□ 沸腾焙烧的工艺

- ✓ 沸腾焙烧所得焙烧矿自沸腾层溢流口排出，排出的焙烧矿温度**约在1173~1323K之间**(较沸腾层温度约低20~30K)，可用流态化冷却器(沸腾冷却器)或冷却圆筒进行冷却，**冷却介质主要是水和空气**。
- ✓ 焙烧矿可采用**湿法**和**干法**两种输送方式。在湿法炼锌时，**沸腾焙烧产物**(焙烧砂及烟尘) **直接排入**有中性硫酸锌液或废电解液的**冲矿溜槽内**，然后用泵**送入浸出槽内**。



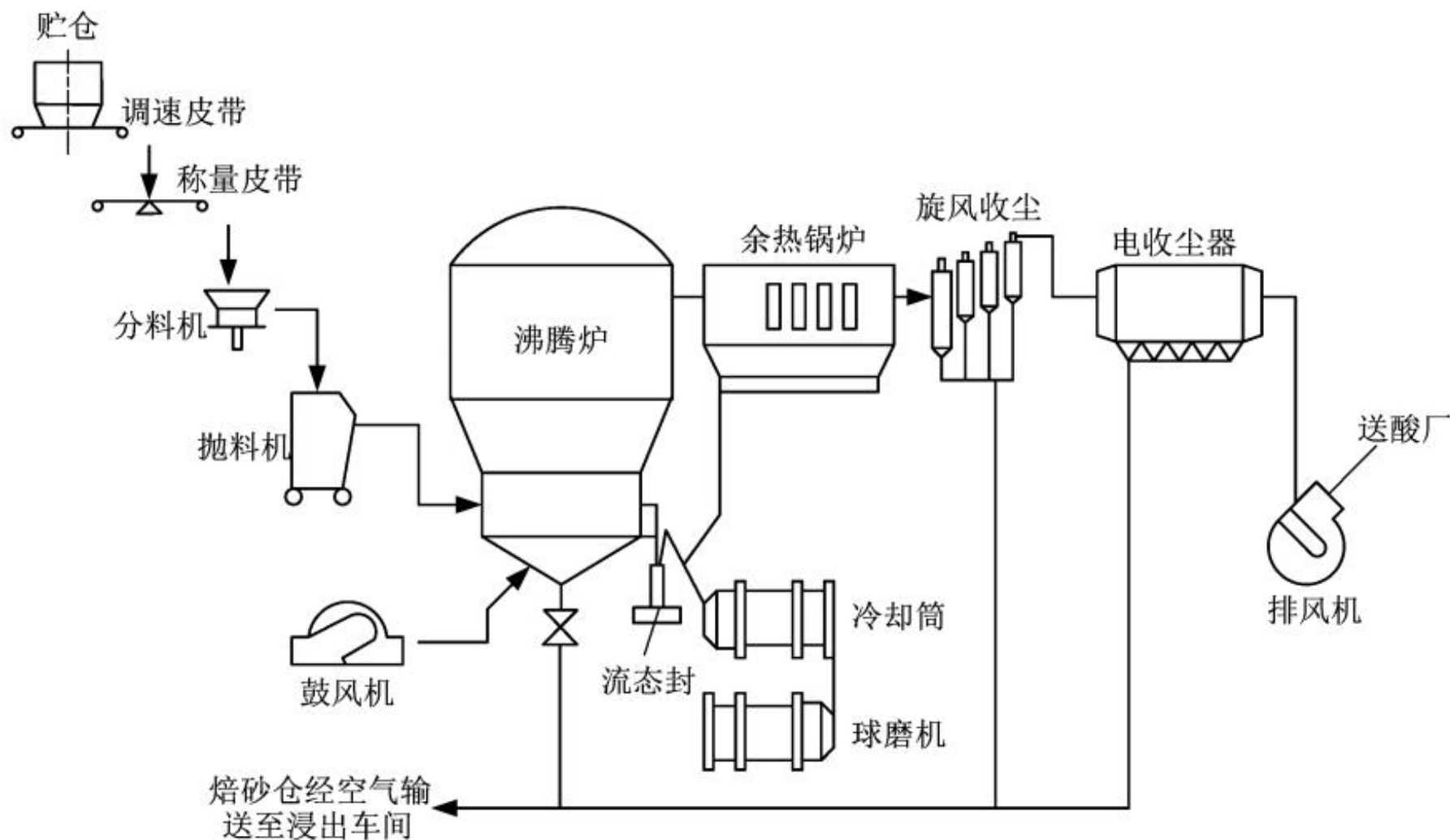
2.4.2 硫化锌精矿沸腾焙烧的工艺和设备



锌精矿焙烧工艺流程



2.4.2 硫化锌精矿沸腾焙烧的工艺和设备



锌精矿沸腾焙烧的设备联接图

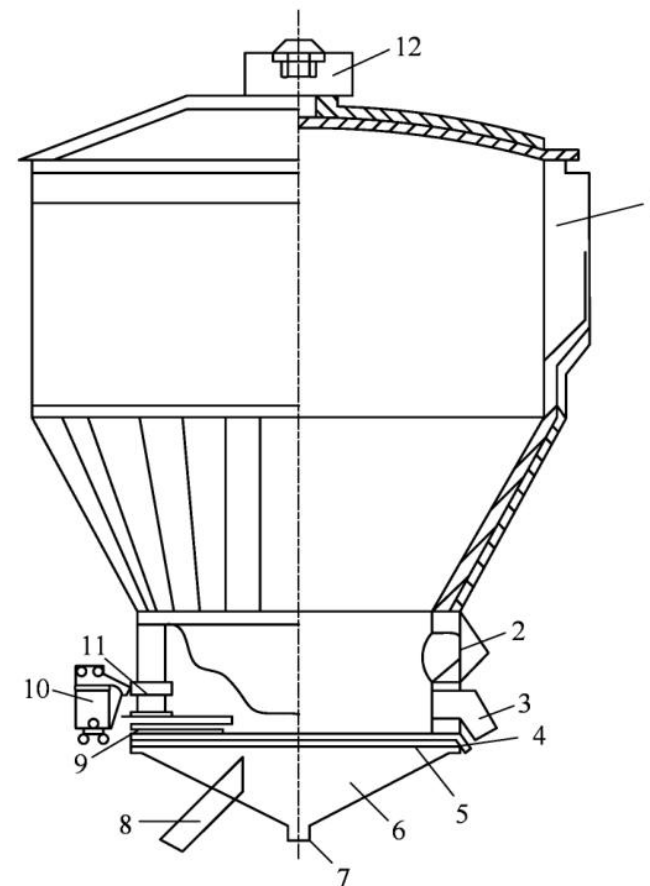


2.4.2 硫化锌精矿沸腾焙烧的工艺和设备

□ 沸腾焙烧的设备

✓ 硫化锌精矿的焙烧目前广泛采用沸腾焙烧，**沸腾焙烧炉**是当前生产中的主要焙烧设备。

✓ 沸腾焙烧炉有带前室的直形炉、道尔型湿法加料直型炉和鲁奇扩大型炉三种类型，多采用**扩大型的鲁奇炉**(Lurgi炉，又称VM炉)。



1—排气道；2—烧油嘴；3—焙砂溢流口；4—底卸料口；
5—空气分布板；6—风箱；7—风箱排放口；8—进风管；
9—冷却管；10—高速皮带；11—加料孔；12—安全罩。

鲁奇扩大型沸腾炉结构



2.4.2 硫化锌精矿沸腾焙烧的工艺和设备

鲁奇型与道尔型沸腾炉的比较

项目	鲁奇型炉			道尔型炉		
吨精矿电力单消/ (kW·h)	74			102		
吨精矿蒸气产量/t	0.95~0.98			0.88		
维修费用 (以道尔型为100计)	70			100		
沸腾层温度/K	1323			1253		
过剩空气系数	1.15~1.25			0.95~1.30		
烟尘率/%	50~60			40~50		
风压/Pa	16671~19613			19613~29419		
连续运转天数/d	270			30~40		
产品成分 (质量分数) /%	$S_{SO_4^{2-}}$	S_s	S_T	$S_{SO_4^{2-}}$	S_s	S_T
焙砂	0.34	0.20	0.54	0.32	0.18	0.50
锅炉尘	1.62	0.34	1.96	0.89	0.46	1.35
漩涡尘	3.59	0.41	4.00	1.66	0.91	2.57
电收尘	12.23	0.22	12.45	5.79	2.62	8.40
混合产物	1.02	0.22	1.24	0.88	0.69	1.57
锌浸出率/%	94.3			93.8		



2.4.2 硫化锌精矿沸腾焙烧的工艺和设备

日处理 400 t 精矿的鲁奇型与道尔型炉比较

项目	鲁奇型炉	道尔型炉
入炉精矿中水质量分数/%	8	25
干烟气产出量/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	34000	34000
干烟气中 SO_2 体积分数/%	10.5	10.5
通过沸腾层冷却管排热/($\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$)	1.25×10^6	—
锅炉产出蒸气总回收热/($\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$)	47.7×10^6	35.2×10^6
蒸气产量(以鲁奇型为100计)/t	100	73.7
603K下进收尘器的干烟气热焓/($\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$)	670	1060
经气体冷却器收集的水/($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	12.5	133.5



2.4.2 硫化锌精矿沸腾焙烧的工艺和设备

□ 沸腾焙烧炉的结构

沸腾炉最重要的部分为
炉底空气分布板及风帽。

风帽形状有菌型、锥形、

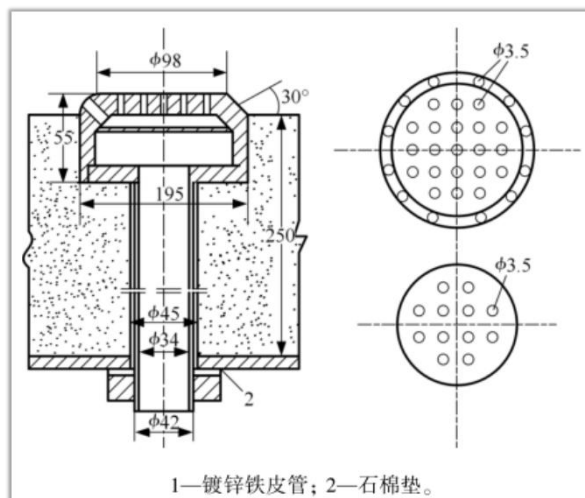
伞形和直通形。近年国

内新建的大型鲁奇炉多

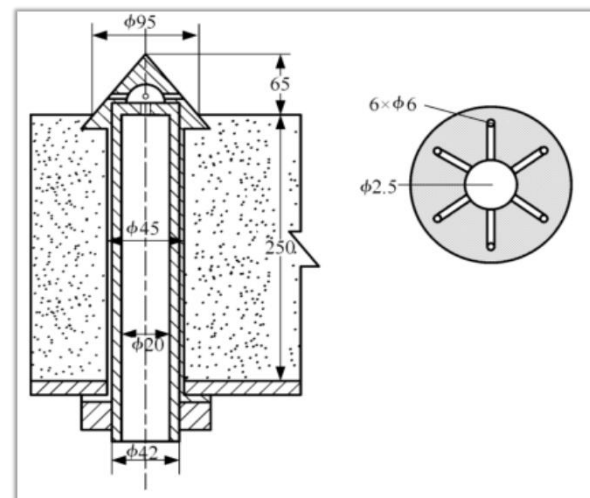
采用**直通形风帽**。风帽

风眼喷出的风速可达

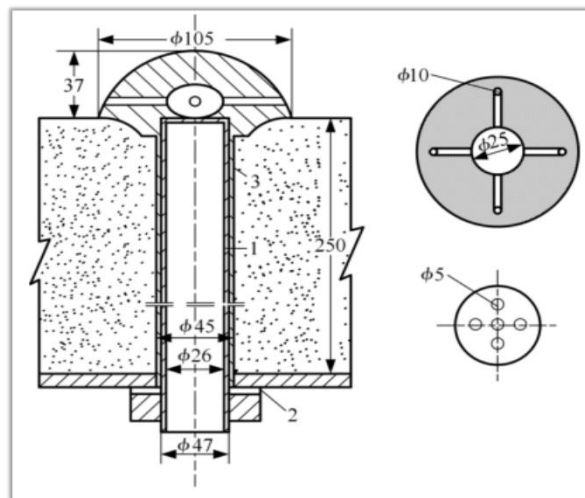
10~12m/s。



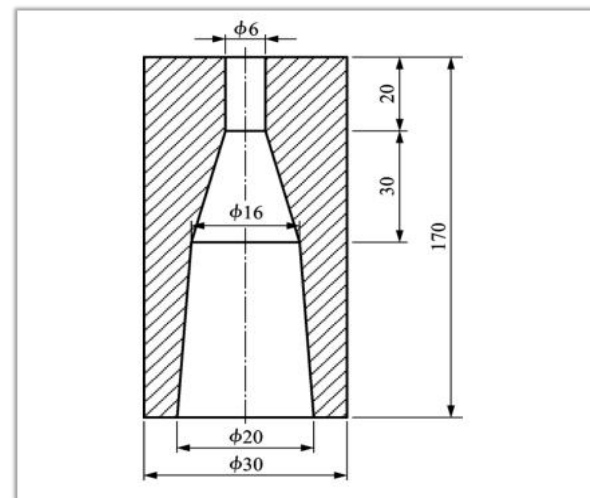
菌形风帽(单位: mm)



锥形风帽(单位: mm)



伞形风帽(单位: mm)



直通形风帽(单位: mm)

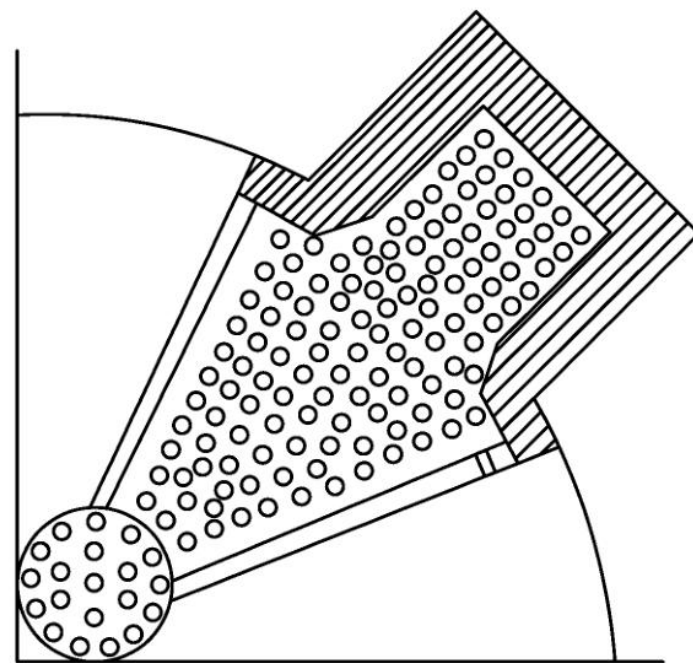


2.4.2 硫化锌精矿沸腾焙烧的工艺和设备

□ 沸腾焙烧炉的结构

空气能否均匀地送入沸腾层，主要取决于**风帽的排列**及**风帽本身的结构**。

- ✓ 对圆型炉子，采用同心圆的排列；
- ✓ 对于长方形炉子，采用棋盘排列。
- ✓ 有加料前室的沸腾炉，其加料前室与炉体的送风是分开的。
- ✓ 沸腾层周围安装有汽化冷却水套以排除炉内多余的热量。



炉底风帽分布



2.4.3 沸腾焙烧的技术经济指标

- ✓ 精矿加入炉内后，在沸腾层高温作用下进行焙烧。焙烧所得**烧矿**经溢流口**自动排出炉外**。焙烧所得**炉气携带矿尘**从炉上部的炉气出口**导入冷却及收尘系统**。焙烧矿质量随操作的基本条件而变。
- ✓ **根据湿法炼锌或还原蒸馏法炼锌对焙砂的要求不同**，沸腾焙烧分别采用**高温氧化焙烧**和**低温部分硫酸盐化焙烧**两种不同的操作。



2.4.3 沸腾焙烧的技术经济指标

□ 高温氧化焙烧

- ✓ 高温氧化焙烧又称为“**死焙烧**”，是为了获得适于还原蒸馏的焙砂以满足蒸馏需要。除了脱硫外，还要把精矿中铅、镉等主要杂质脱除大部分。
- ✓ 高温氧化焙烧的主要原理是**利用铅、镉的氧化物和硫化物的挥发性大，以及硫酸锌高温氧化分解的特性除去杂质。**
- ✓ 焙烧温度升高有利于杂质的脱除，但焙烧温度过高，会使精矿颗粒烧结成块，因此高温沸腾焙烧的**温度一般为1070~1100℃。**



2.4.3 沸腾焙烧的技术经济指标

□ 高温氧化焙烧

在沸腾层中硫、铅、镉的脱除**主要决定于焙烧温度**。随沸腾层温度的升高，焙烧矿中S、Pb、Cd的含量降低。

沸腾层温度对硫、 铅、 镉脱除的影响

沸腾层温度/K	1223	1273	1323	1343	1373	1423
焙烧矿中铅质量分数/%	0.85	0.71	0.61	0.47	0.36	0.16
焙烧矿中镉质量分数/%	0.25	0.22	0.08	0.04	0.02	0.006
焙烧矿中硫质量分数/%	1.5	1.3	0.95	0.45	0.21	0.16
脱铅率/%	15	29	39	55	75	90
脱镉率/%	11.0	22.0	71.4	85.7	92.7	97.8
脱硫率/%	92.0	92.7	93.2	93.5	96.3	96.4



2.4.3 沸腾焙烧的技术经济指标

□ 高温氧化焙烧

过剩空气量对铅、镉的脱除有影响，对脱铅影响更为显著，但对硫的脱除影响不大。

1363 K 沸腾焙烧时过剩空气量对铅、镉、硫脱除的影响

过剩空气系数	1.02	1.06	1.09	1.14	1.20
焙烧矿中铅质量分数/%	0.052	0.077	0.12	0.22	0.42
焙烧矿中镉质量分数/%	0.0065	0.0071	0.0089	0.012	0.026
焙烧矿中硫质量分数/%	0.72	0.32	0.22	0.24	0.30
脱铅率/%	94.8	92.3	88	78	58
脱镉率/%	98.5	98.2	97.9	97.0	93.5
脱硫率/%	94.6	95.9	96	≥96	≥96

综上所述，为得到较高的焙烧矿质量，应保持**较高的温度及较小的过剩空气量**。但焙烧温度不应超过或接近精矿的烧结温度，过剩空气也不能过少，否则会使焙砂和烟尘含硫量升高。我国某厂精矿的烧结温度为**1453 ~ 1473K**，采用的沸腾焙烧温度为**1343 ~ 1373K**，过剩空气系数为**1.08~1.2**。



2.4.3 沸腾焙烧的技术经济指标

□ 高温氧化焙烧

在沸腾层内由于激烈的搅拌且传热良好温度均匀，故层内各部位的焙烧矿质量是相似的。

沸腾层内各部位焙砂的化学分析与筛分析

取样部位	化学分析的成分(质量分数)/%				筛分析通过网目(累积百分数)/%							
	Zn	S	Pb	Cd	20	40	60	80	100	120	140	160
前室出口	62.39	1.4	0.063	微量	97.1	92.8	79.7	59.7	21.2	14.0	3.2	1.2
炉中心	63.32	0.22	0.073	微量	98.6	95.3	84.1	62.6	21.9	14.0	3.9	1.5
炉左侧	63.30	0.17	0.19	微量	98.7	94.7	84.2	62.3	23.4	15.7	3.4	1.2
炉右侧	62.62	0.2	0.071	微量	97.8	93.0	81.6	61.9	24.5	16.9	4.4	1.7
溢流口	62.82	0.24	0.071	微量	98.5	95.0	83.4	64.1	22.1	17.0	5.2	2.3

靠加料前室出口部位的矿含硫较高，而脱铅效果好。沸腾层内各部位焙砂质量相似，说明层内化学反应是极其迅速的。



2.4.3 沸腾焙烧的技术经济指标

□ 高温氧化焙烧

高温氧化焙烧的烟尘率较低温焙烧要少（10~30%）。

在一定温度与一定的过剩空气量的条件下，增大沸腾层的直线速度可增大生产能力，但烟尘率也会相应的增大。过高的提高生产能力必然会产生较大的烟尘率。

不同焙烧温度条件下烟尘率的变化

沸腾层温度/K	1203	1323	1373
烟尘率/%	34.8	22.8	12.6
沸腾层直线速度/(m·s ⁻¹)	0.372	0.402	0.455

直线速度对烟尘率的影响(沸腾层温度 1363 K)

沸腾层直线速度/(m·s ⁻¹)	0.45	0.55	0.59	0.62
处理能力/[t·(m ² ·d) ⁻¹]	4.5	5.7	6.2	6.5
烟尘率/%	12.7	16	19	21



2.4.3 沸腾焙烧的技术经济指标

□ 高温氧化焙烧

烟尘率的大小还与精矿的粒度有关，精矿粒度愈细，则相应地烟尘率就愈大。

烟尘中主要化学成分(焙烧温度为 1363 K, 过剩空气系数 1.1)

烟尘来源	化学成分(质量分数)/%			
	Zn	Pb	S	Cd
冷却器烟尘	45~50	1.2~1.8	5~6	0.5~0.7
旋风烟尘	43~49	1.8~2.5	5.5~6.5	0.8~1.2
电收尘烟尘	38~45	9.5~12	10~13	4.5~7

电收尘烟尘中含铅镉很高，可从中提取镉等有价值金属。



2.4.3 沸腾焙烧的技术经济指标

□ 高温氧化焙烧

各沸腾焙烧产物的化学成份和焙烧各物料的粒度分析见下表。

高温沸腾焙烧产物化学成分(质量分数)/%

产物	Zn	Pb	S	Cd
溢流焙砂	59.08	0.61	0.72	0.08
烟尘(漩渦尘+冷却器尘)	48.76	2.96	5.05	1.14
电收尘器烟尘	32.05	19.77	9.35	6.76

高温沸腾焙烧各物料的粒度筛分分析

物料名称	通过网目(累进百分率)/%												
	4	6	10	20	40	60	80	100	120	140	160	200	270
精矿	100	99.2	96	92.5	88.3	81.8	76.3	60.5	56.3	47.0	41.0	-	-
溢流焙砂	-	-	-	98.5	93.0	82.4	61.2	21.6	13.2	4.8	2.1	-	-
炉气冷却器烟尘	-	-	-	-	-	-	-	-	99.5	95.5	77.1	17.6	10.4
旋风收尘器烟尘	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97.0	83.3	39.3	21.3



2.4.3 沸腾焙烧的技术经济指标

□ 低温部分硫酸盐化焙烧

- ✓ 低温部分硫酸化焙烧是为了得到适合湿法炼锌浸出用的焙砂, 要求在焙烧矿中留有少量以硫酸盐形态存在的可溶性硫($2\% \sim 4\% S_{SO_4^{2-}}$); 同时还应避免与减少铁酸锌和硅酸盐的形成, 并除去一部分砷和锑。
- ✓ 低温硫酸盐化焙烧的脱硫效率**主要取决于温度**。为得到含有少量可溶性硫的焙砂, 沸腾层温度一般采用 **$1223 \sim 1173K$** 。



2.4.3 沸腾焙烧的技术经济指标

□ 低温部分硫酸盐化焙烧

- ✓ 低温部分硫酸盐化焙烧的脱硫效率主要取决于温度。为得到含有少量可溶性硫的焙砂，沸腾层温度一般采用**1123~1193K**，过剩空气系数一般为**1.2~1.3**。

焙烧温度对部分硫酸化焙烧的焙烧矿质量的影响

沸腾层温度/K	1103	1143	1173	1223	1273
过剩空气系数	1.18	1.176	1.18	1.17	1.17
全Zn质量分数/%	55.14	53.0	56.7	53.6	54.5
可溶Zn质量分数/%	49.65	49.3	53.2	50.4	51.3
可溶锌率/%	90.2	93.0	93.8	94.0	94.0
S全/%	3.11	2.19	1.74	1.46	1.30
$S_{SO_4^{2-}}$ /%	1.66	1.35	1.21	1.06	0.94
S_s /%	1.45	0.74	0.53	0.40	0.36

- ✓ 低温焙烧有利于保存部分以硫酸盐形式存在的硫，但也会增加以硫化物形态存在的硫(S_s ，不溶硫)。



2.4.3 沸腾焙烧的技术经济指标

□ 低温部分硫酸盐化焙烧

- ✓ 沸腾焙烧时，精矿中的砷、锑硫化物迅速氧化形成 As_2O_5 与 Sb_2O_5 而很难挥发除去，使砷、锑的脱除不理想。
- ✓ 低温沸腾焙烧的烟尘率较高（40~50%）。**烟尘率与精矿粒度和直线速度有关**。沸腾焙烧的时间即炉料在炉内停留的时间对脱硫反应有影响。炉料在炉内只需停留**12~18s**便可以得到满意的焙烧结果。
- ✓ 低温硫酸盐化焙烧产物各部位焙烧矿中Zn、Cd、As的化学成分相似，但**S含量差别较大**。
- ✓ 溢流焙砂和烟尘都可供浸出使用。但焙尘较细，单独浸出时难以被溶液润湿导致浸出困难，要求将烟尘与焙砂按一定比例混合后进行浸出。



2.4.3 沸腾焙烧的技术经济指标

□ 低温部分硫酸盐化焙烧

低温硫酸化焙烧产物的化学分析(质量分数)

物料名称	Zn	可溶 Zn	可溶 Zn率	S全	$S_{SO_4^{2-}}$	Pb	Cd	Fe	SiO ₂	可溶 SiO ₂	可溶 SiO ₂ 率	As
溢流焙砂	54.05	50.5	93.5	1.71	0.98	0.97	0.23	8.51	5.59	3.96	69.6	0.028
炉气冷却器烟尘	55.14	51.4	93.4	4.06	3.41	0.55	0.19	7.82	2.92	1.25	42.7	0.025
旋风烟尘	55.06	51.74	94.0	4.56	3.88	0.58	0.22	7.64	2.53	1.10	42.5	0.03
电收尘烟尘	53.35	50.1	93.9	7.14	6.64	1.23	0.35	6.74	2.10	0.75	35.0	0.10

低温硫酸化焙烧产物的筛分分析

物料名称	通过网目(累积百分数)/%											
	6	10	20	40	60	80	100	120	140	160	200	270
溢流焙砂	98.80	99.30	97.85	96.10	94.0	88.6	69.3	62.0	41.5	27.8	—	—
炉气冷却器烟尘	—	—	—	—	—	—	—	—	99.2	98.0	97.2	83.4
旋风烟尘	—	—	—	—	—	—	—	—	—	99.5	99.0	90.2
电收尘烟尘	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	99.4



2.4.3 沸腾焙烧的技术经济指标

□ 低温部分硫酸盐化焙烧

国内锌冶炼厂沸腾炉焙烧炉的主要技术经济指标

技术经济指标	厂1	厂2	厂3	厂4	厂5	厂6
炉型	圆、扩大	圆、扩大	圆、扩大	圆、扩大	圆、扩大	圆、扩大
沸腾床面积/m ²	75	109	109	119	152	152
沸腾炉外直径/m	10.85	-	12.8	13.4	14.9	-
沸腾炉空间直径/m	9.3	11.9	11.8	12.3	13.9	13.9
反应空间高度/m	9.5	17.3	16.35	16.5	18.5	23.49
风帽数量/个	7500	10882	10882	12270	15200	15043
鼓风量/m ³ ·(h·m ²) ⁻¹	500	505~523	530~550	515	460~513	460~525
过剩空气系数/a	1.25	1.2~1.3	1.2	1.15~1.25	1.15~1.25	1.9
床层鼓风压力/kPa	15	14~18	16.7~17.3	14~16	14~18	16~22
沸腾层高度/m	1.1	1.05	1	1	1	1
沸腾层温度/K	1150	1133~1143	1173~1213	1173~1193	1193~1223	1153~1193
炉顶温度/K	1120	1173~1273	1213	1203~1243	1213~1273	1173~1273
烟气出口温度/K	1120	1223~1303	-	1123~1173	1223	1173~1273
反应空间气流速度/m·s ⁻¹	-	0.57	0.56	0.4~0.6	0.40~0.55	0.65
溢流焙砂产率/%	60	55~60	50	55~60	50	50
烟尘产率/%	40	40~45	50	40~45	50	50
烟尘中S _s 含量/%	0.5	1.0~1.3	0.8	0.51	0.6	0.6
烟尘中S _{SO₄²⁻} 含量/%	3.0	3~5	2.0	2.77	3.2	2.14
焙砂中S _s 含量/%	0.1	0.7~0.9	0.3	0.31	0.27	0.3
焙砂中S _{SO₄²⁻} 含量/%	2.0	2.3~3.4	1.4~1.5	1.17	0.95	1.1
单位床层处理精矿量/t·(m ² ·d) ⁻¹	6.0	6.4~7.0	6.7~6.8	6.0~6.8	6.5~8.0	6.52
脱硫率/%	96.0	96.8	92~93	94.0	94.5	90



2.4.3 沸腾焙烧的技术经济指标

□ 低温部分硫酸盐化焙烧

国外鲁奇型沸腾炉尺寸及工厂生产数据

项目		苏格特厂	神冈厂	科科拉厂	里斯顿厂
沸腾床面积/m ²		32	48	72	123
沸腾炉外直径/m		6.3	7.84	9.6	12.55
上部扩大直径/m		9.5	11.84	12.8	16.05
反应空间高度/m		12.5	14.4	17	—
鼓风机	风量/m ³ ·(h·m ²) ⁻¹	—	670 ^①	—	13302 ^②
	风压/kPa	—	24500	—	—
	功率/kW	—	580	—	850
风箱风压/a		—	19000	—	—
沸腾层温度/K		1203~1243	1293	1223~1273	1193±20
炉顶温度/K		1223	1203	1173~1373	—
余热锅炉	温度/K(进→出)	—	1173→688	1273→623	1293→593
	压力降/Pa	—	150	—	—
	传热面积/m ²	—	877	—	—
	产出蒸气/(t·h ⁻¹)	8.981	12	—	40
	蒸气压力/MPa	379	275	590	—
精矿处理量/(t·d ⁻¹)		218	330	500	800
单位面积生产率/[t·(m ² ·d) ⁻¹]		6.81	8.3	6.95	6.5
烟气中SO ₂ 体积分数/%		7.5~8	10	10	10~11

国内某厂采用2台152 m²沸腾炉，床能力高达6.8t/(m²·d)，日处理锌精矿1060t，可满足年产30万吨电锌的生产需要。

①实际鼓风量 = 163 m³ 空气+280 m³ 贫 SO₂(1.5%)铅烧结烟气;

②为实际鼓风量。



2.4.4 硫化锌精矿沸腾焙烧的热平衡与余热利用

硫化锌精矿含硫30%左右，锌精矿焙烧的主要放热反应为：



其次是黄铁矿的氧化。焙烧1 kg硫化锌精矿约可放出4200kJ的热能，
1 kg硫铁矿氧化可放热6700 ~ 7100kJ。

锌精矿沸腾焙烧热平衡(以 100 kg 精矿计)

热收入			热支出		
项目	kJ	%	项目	kJ	%
精矿带入热	1673	0.36	烟气带走热	252285	54.64
放热反应产生热	453804	98.28	烟尘带走热	33971	7.36
空气带入热	4796	1.04	焙砂带走热	33082	7.17
水分带入热	1449	0.32	水分蒸发热	49940	10.82
共计	461722	100.00	高价硫化物离解	3769	0.82
			碳酸盐分解	3891	0.84
			炉体散热	23170	5.00
			剩余热	61614	13.35
			共计	461722	100.00



2.4.4 硫化锌精矿沸腾焙烧的热平衡与余热利用

沸腾焙烧炉的热平衡(测定周期为 6 h)

热收入				热支出			
序号	项目	GJ·h ⁻¹	%	序号	项目	GJ·h ⁻¹	%
1		67.524	100.00	1	精矿水分汽化潜热	2.692	3.99
				2	焙砂带走热	3.753	5.56
				3	汽化冷却尘带走热	1.250	1.85
				4	出汽化冷却器烟尘带走热	1.576	2.33
				5	烟气带走热	20.928	30.88
				6	排污水带走热	0.063	0.09
				7	蒸气带走热	24.729	36.62
				8	气化冷地器砂封及过道冷却水带走的热	2.454	3.63
				9	炉体表面散热	1.910	2.83
				10	汽化冷却器及过道表面散热	2.073	3.07
				11	误差及其他	0.096	0.15
合计		67.524	100.00	合计		67.524	100.00

从沸腾焙烧热平衡表可看出，锌精矿本身具有大量热能。为维持正常的焙烧温度，不降低炉子的生产率，炉子的热收入将超过热支出约30%，因此应采取措施排除这部分多余的热量。



2.4.4 硫化锌精矿沸腾焙烧的热平衡与余热利用

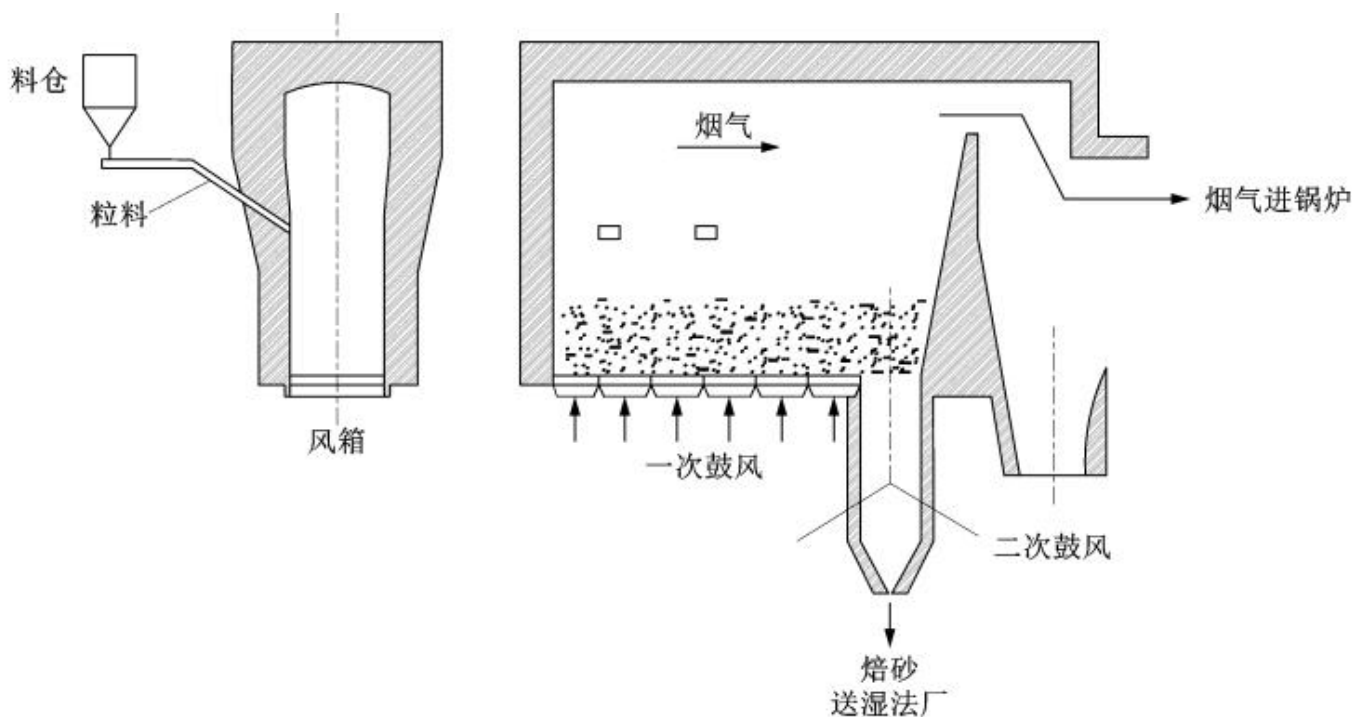
- ✓ 排除沸腾层余热的方法有**直接喷水入炉、在沸腾层的炉墙处安装汽化冷却水套、向沸腾层内插入强制循环水管**三种方式，以第3种方式较优越，比冷却水套的传热系数**大1倍**左右。
- ✓ 为了提高热能的利用率，沸腾层的冷却水套和循环水管都与余热锅炉连接生产蒸汽。
- ✓ 烟气带走的热约占锌精矿焙烧放出热量的**50%**，利用余热锅炉可回收烟气的余热生产高压蒸汽。
- ✓ 焙烧1吨硫化锌精矿一般可**产生3030~6060kPa的蒸汽1吨左右**，即生产1吨锌约可产生**2吨**蒸汽。湿法炼锌厂生产1吨锌约消耗1吨蒸汽，多余的1吨蒸汽可用于发电。火法炼锌厂则可完全用于发电。



2.4.5 沸腾焙烧技术的发展方向

□ 高温沸腾焙烧

锌精矿沸腾焙烧的温度，已从1123k**提高到1223k左右**，大多数工厂为1183 ~ 1253k。温度提高后，可提高沸腾焙烧炉的生产率与脱硫程度。比利时MHO公司采用一种新型结构的沸腾炉，可以在高温下焙烧易熔的制粒精矿。



MHO 公司的矩形沸腾炉



2.4.5 沸腾焙烧技术的发展方向

□ 富氧空气沸腾焙烧

富氧鼓风沸腾焙烧是强化措施之一。前苏联一工厂首先在沸腾炉采用27 ~ 29%O₂的富氧鼓风，使生产率提高了60 ~ 70%，达到8.4 ~ 8.8吨/(米²·日)，烟气量减少，SO₂浓度提高到13 ~ 15%，还降低了烟尘率、提高了产品质量。

富氧空气沸腾焙烧试验结果

送风中含氧(%)		20.95	23.00	23.9	24.5
送风量(标米 ³ /吨精矿)		2050	1750	1730	1670
生产率(吨/米 ² ·日)		6.6	7.8	8.0	8.25
产物中	S _s	0.18	0.17	0.20	0.27
	S _{SO₄²⁻}	1.45	1.1	0.7	1.25



2.4.5 沸腾焙烧技术的发展方向

富氧空气沸腾焙烧

锌精矿沸腾焙烧指标比较

指标	空气沸腾焙烧	富氧沸腾焙烧
空气消耗/ $\text{m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$	300~400	300~400
吨精矿空气消耗/ m^3	1000~1200	1450~1500
富氧程度/ $\% \text{O}_2$	-	25~31
沸腾层温度/K	1203~1243	1233~1263
炉顶温度/K	1153~1193	1183~1213
炉子出口烟气中 SO_2 浓度/ $\%$	9~10	13.5~15.0
漩涡收尘后烟气中 SO_2 浓度/ $\%$	8~9	10~11
硫入气相回收率/ $\%$	94~95	94.5~95.3
单位生产率/ $\text{t} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$	4.5~5.5	8.7~9.9

国内某锌冶炼厂采用含氧22.5%(体积分数)的富氧鼓风，床能力达到7.8~8.0 t/(m²·d)。



2.4.5 沸腾焙烧技术的发展方向

其它强化沸腾焙烧的措施还有**制粒、利用二次空气或贫SO₂烧结烟气焙烧、多层沸腾炉焙烧**等。

制粒沸腾焙烧炉与常规粉矿沸腾焙烧炉的比较

项目	粒度小于0.074mm 的物料比例	焙烧温度/K	床能力 /[t·(m ² ·d) ⁻¹]	烟尘率/%	焙砂S _总 /%	焙砂S _不 /%
常规沸腾焙烧	80%	1123~1223	5~8	30~60	2~4	0.5~1.5
制粒沸腾焙烧	0.5~7.0	1323~1473	20~30	10~15	0.5~1.1	0.02~0.35



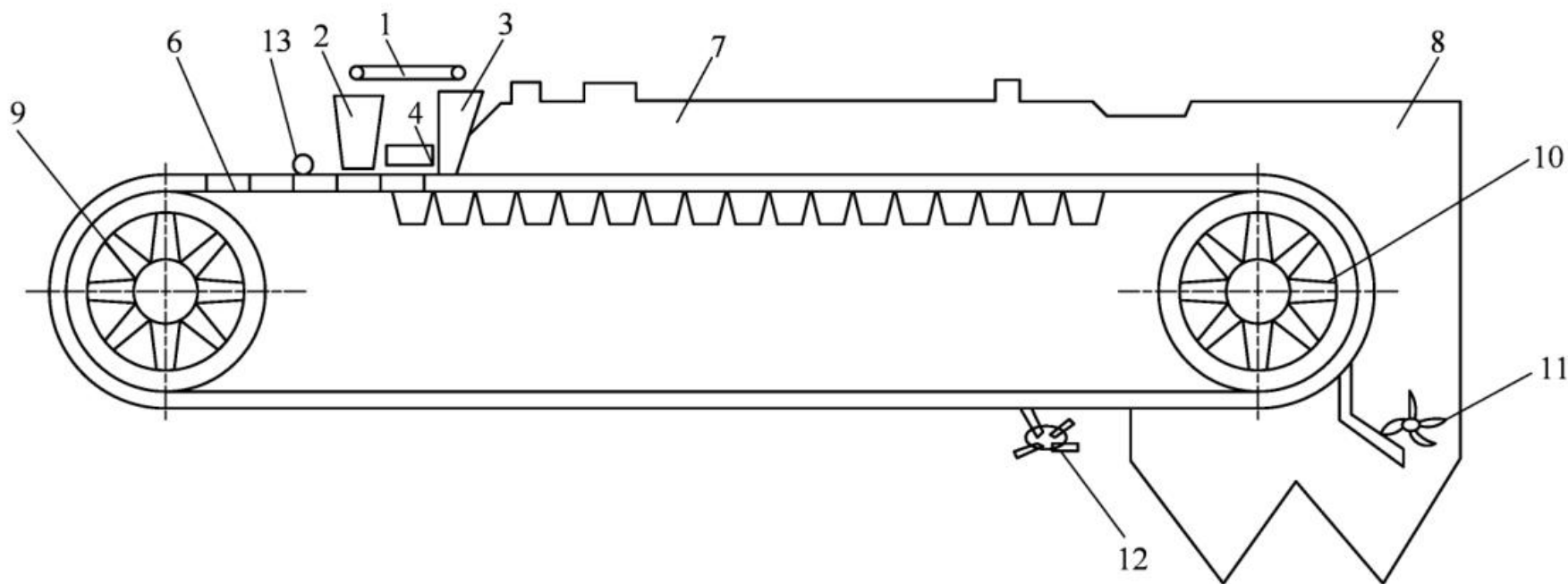
2.5 硫化锌精矿的烧结焙烧

- ✓ 硫化锌精矿的烧结焙烧在直线型烧结机上进行死焙烧，以获得适合鼓风炉炼锌的烧结块，其目的是利用空气通过烧结机上的料层在较高温度下(1473~1573K)尽可能除尽硫，同时也除去有害的杂质砷、铅、镉。
- ✓ 在烧结焙烧过程中，炉料中加入少量的食盐或氯化钙，以使铅与镉变为较挥发的氯化物而除去。
- ✓ 锌精矿烧结焙烧时炉料中要加入溶剂，使烧结矿烧结成较大的块料并具有较高的强度。
- ✓ 锌精矿烧结焙烧一般采取鼓风烧结。



2.5 硫化锌精矿的烧结焙烧

□ 烧结焙烧工艺和设备



1—梭式布料机；2—点火层加料斗；3—主料层加料斗；4—点火炉；5—风箱；6—烧结台车；7—烟罩；
8—尾部烟罩；9—头部星轮；10—尾部星轮；11—单车破碎机；12—炉篦振打器；13—篦条压辊。

鼓风炉烧结机构造示意图



2.5 硫化锌精矿的烧结焙烧

- ✓ 对鼓风炉炼锌来说，因炉料中常含有较多的铅，因此采用鼓风烧结。并且要求烧结块中含铅量一般不大于20%。
- ✓ 若原料含铜较高，则应在烧结块中残留部分硫，使铜以 Cu_2S 的形态进入铅冰铜，减轻产出高铜粗铅的熔炼困难和铜随渣的损失。

为提高炉料的透气性，在烧结焙烧锌精矿时，可采取下列办法：

- ① 用预先焙烧的方法加大精矿的粒度；
- ② 在圆筒内混合加湿料，加大精矿的粒度，水分蒸发后还可留下孔隙，增大透气性；
- ③ 加入返粉；
- ④ 在小车底上铺一薄层较大粒的烧结矿。



2.5 硫化锌精矿的烧结焙烧

鼓风炉炼锌厂烧结焙烧过程的技术经济指标

名称	Cockle-Creek厂	Duisburg厂	Miasteczko厂	Veles厂	国内某厂
烧结面积/m ²	77.5	67	90	80	102.5
新料加入量/(t·d ⁻¹)	877	625	731	641	930
返粉/新料	2.2	1.58	3.46	4.30	4.54
新料中硫的质量分数/%	—	16.09	21.19	19.06	29.59
新料中铅的质量分数/%	—	17.06	17.94	21.88	14.81
新料中锌的质量分数/%	—	33.23	38.13	38.09	36.63
新料中镉的质量分数/%	—	0.50	0.20	—	—
烧结块产量/[t·(m ² ·h) ⁻¹]	0.3987	0.3140	0.2808	0.2856	0.2903
作业小时产块/(t·h ⁻¹)	30.90	21.04	25.27	22.58	28.73
烧结块中铅的质量分数/%	17.27	18.44	18.82	20.45	19.23
烧结块中锌的质量分数/%	40.59	39.25	45.27	40.49	42.63
烧结块中硫的质量分数/%	0.76	0.71	1.08	0.71	0.70
烧结块中CaO/SiO ₂ 质量之比	1.50	0.97	1.01	1.01	1.35
烧结块中FeO的质量分数/%	13.65	14.14	8.63	11.86	9.10
烧结块块度上限/mm	150	100	120	120	120
烧结块块度下限/mm	12.5	25	27	40	40
点火层厚度/mm	37.5	35	40	30	40
主料层厚度/mm	350	350	400	350	350
新鲜空气总量/(Nm ³ ·h ⁻¹)	69262	49900	85166	50610	78331
SO ₂ 烟气体积分数/%	5.08	5.45	5.08	5.79	6.2
SO ₂ 烟气温度/K	544	577	576	447	528
烧结机作业率/%	89.25	91.95	85.64	72.11	93.38
烧结机脱硫能力/t·(m ² ·d) ⁻¹	—	—	1.65	1.62	1.79



本章思考题

1. 根据 Zn-S-O 系状态图, 说明 ZnS 难以直接氧化得到金属锌的原因。
2. 简述硫化锌精矿焙烧的目的。
3. 影响锌精矿焙烧反应速度的主要因素有哪些? 是如何影响的?
4. 在硫化锌精矿焙烧的过程中, 硅酸盐的生成对后续冶炼过程有什么影响?
在焙烧过程中如何避免硅酸盐的生成?
5. 在硫化锌精矿焙烧的过程中, 铁酸锌的生成对后续冶炼过程有什么影响?
在焙烧过程中如何避免铁酸锌的生成?
6. 简述硫化锌精矿伴生矿物在焙烧过程中的行为。
7. 什么是沸腾层的临界速度和最大速度? 影响临界速度的因素有哪些?
8. 为什么硫化锌精矿焙烧大多采用沸腾炉? 沸腾焙烧炉有哪几种类型?
9. 试比较锌精矿高温氧化焙烧与低温部分硫酸化焙烧的异同。
10. 沸腾焙烧的强化措施有哪些?