

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



第六章 锌浸出渣的还原挥发

- 6.1 概述
- 6.2 还原挥发过程的理论基础
- 6.3 回转窑烟化法
- 6.4 烟化炉烟化法

- 在常规湿法炼锌工艺中，锌焙砂经过中性浸出和酸性浸出后，得到的酸性浸出渣中除含有**锌**外，还含有**铅、铜、金、银、银、锗**等有价金属。因此，必须对浸出渣进行处理，以进一步回收锌和其它有价金属。

几种典型锌浸出渣的主要成分 (%)

浸出渣	Zn	Pb	Cd	Cu	Fe	S	Ag	In	Ge	SiO ₂
1	18.08	3.27	0.15	0.11	20.02	8.59	0.017	—	0.037	6.41
2	17.21	3.80	0.26	1.23	22.43	5.41	0.027	0.043	0.0026	7.03
3	23.47	4.82	—	1.28	23.47	5.14	—	—	—	11.67
4	16.58	3.89	—	—	28.16	6.61	0.0039	0.20	—	10.10
5	19.25	4.76	0.32	0.41	27.71	4.60	0.024	—	—	7.18

- 锌浸出渣中Zn的主要存在形式：**ZnFe₂O₄、ZnS**，这是锌浸出渣含锌高的主要原因。
- 锌浸出渣中的火法处理方法：**回转窑挥法、烟化挥法、奥斯迈特法和侧吹熔炼法**。
国内主要采用**回转窑**和**烟化炉**。

□ 锌浸出渣中Zn和Pb的物相

浸出渣中锌在各物相间的分配 (%)

序号	ZnFe ₂ O ₄	ZnS	ZnSiO ₃	ZnO	ZnSO ₄	Zn _总
1	94.9	—	1.8	2.2	1.1	100.0(20.4)
2	76.3	0.78	3.7	5.5	10.8	100.0(21.2)
3	68.4	3.5	15.3	5.2	7.6	100.0(27.1)
4	55.7	9.6	4.9	6.9	22.9	100.0(19.6)

- 浸出渣中锌主要以铁酸锌形式存在，其分配比占**50-90%**；不管是中性还是酸性浸出，都不能使铁酸锌溶解，最后进入浸出渣中。
- 浸出渣中的锌还可能以ZnS、ZnSiO₃、ZnSO₄以及尚未溶解的ZnO。
- 浸出渣中的铅主要以PbSO₄形式存在。

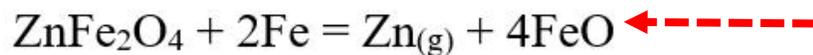
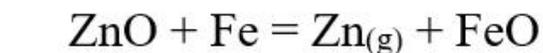
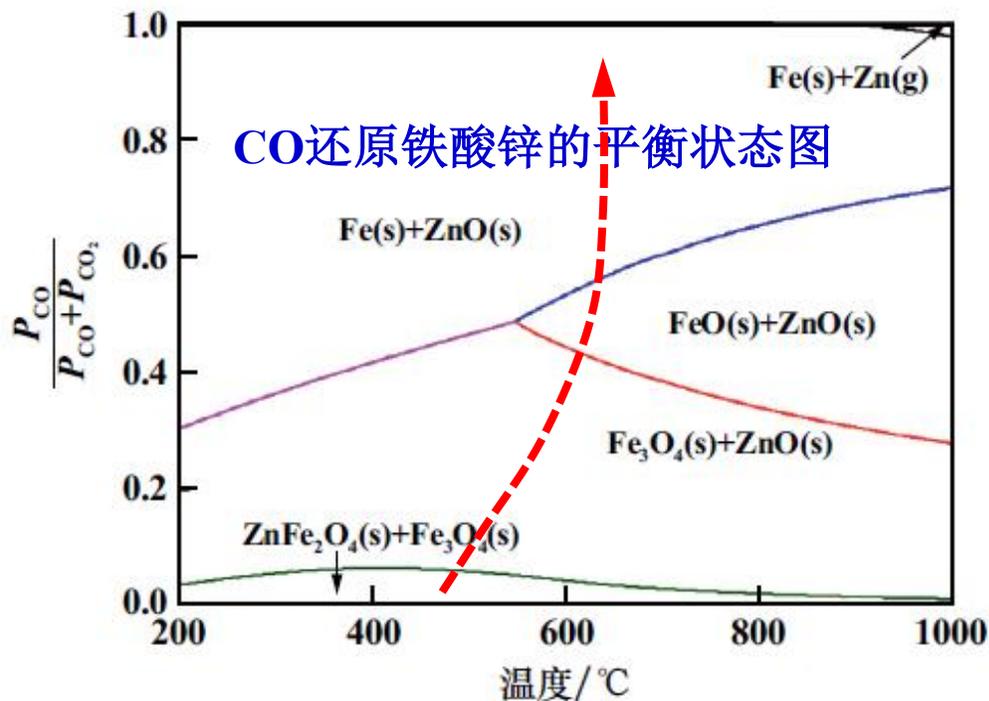
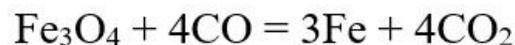
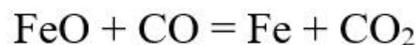
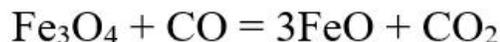
铁酸锌的还原挥发

硫化锌精矿在焙烧时不可避免会产生铁酸锌；在高温还原过程中一般采用碳质还原剂。

固-固还原反应



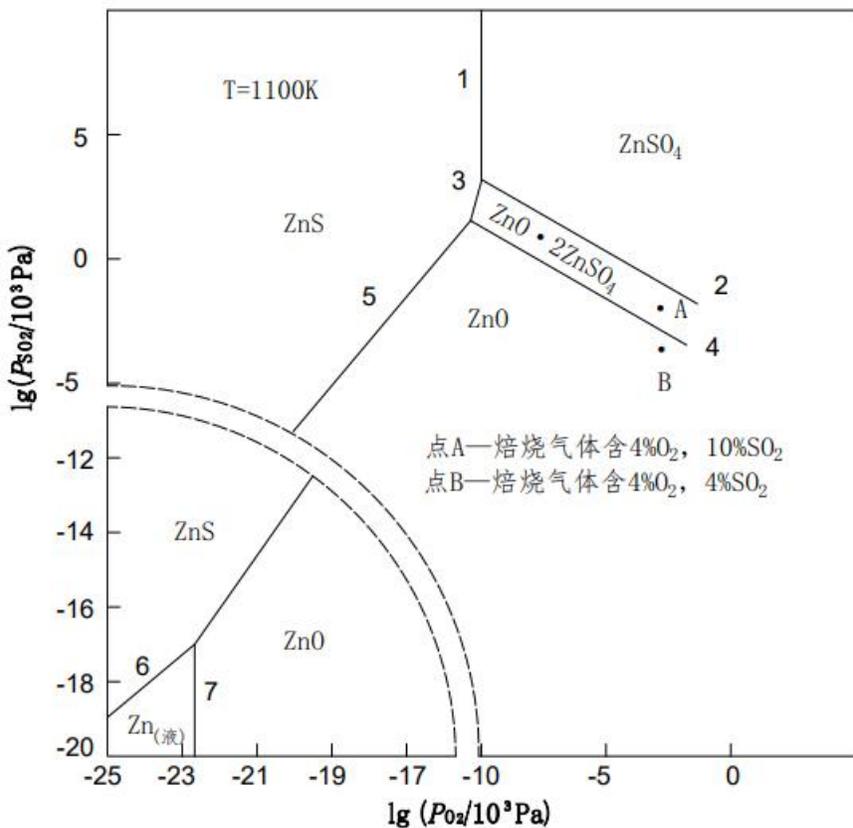
气-固还原反应（为主）



- 在473K~1273K，铁酸锌很容易被CO还原成Fe₃O₄和ZnO。
- 随着CO的体积分数的升高，铁还原产物依次转变为Fe₃O₄、FeO和Fe。
- 在较高温（>1123K）和较高CO体积分数（>0.97）的条件下，部分ZnO可以被CO还原成锌蒸气。
- 在1273K以上，铁酸锌的还原反应进行得很快，部分FeO被还原成金属铁。

硫酸锌的分解与还原

硫酸锌是未被洗净而残留于浸出渣的，在高温还原挥发过程将会发生分解。



Zn-S-O系等温平衡状态图

- 在993K时开始激烈分解，分解产物为ZnO·2ZnSO₄。

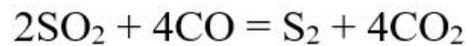
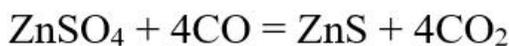
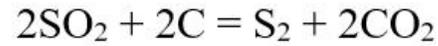
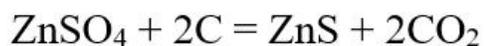


- 1083K时开始进一步分解，分解成ZnO和SO₂



硫酸锌分解压与温度的关系

温度/K	949	973	993	1023	1048	1073
分解压/kPa	0.67	0.80	3.19	8.11	14.90	251.37



ZnS挥发性低。

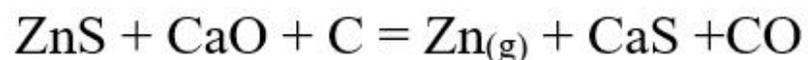
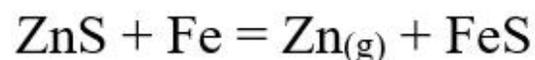
回转窑烟化法难以处理含S较高的物料。

□ 硫化锌的氧化与挥发

渣中的ZnS是锌精矿在焙烧过程未被完全氧化，并在中性和酸性浸出过程不溶于稀酸而残留于渣中。

- 在氧化气氛下将其氧化成ZnO，是通过与送入反应炉内的空气接触而被氧化；
- 通过还原，使之变成锌蒸气而得以挥发。

高温还原挥发过程产生的金属铁以及氧化钙均能促使ZnS还原成金属锌。



固-固反应，反应程度有限；两个反应将ZnS转变为金属锌的比例仅占小部分。

当处理ZnS含量较高的浸出渣时，炉内具有一定的氧化气氛才能实现硫化锌中的锌的回收。

□ 氧化锌的还原

浸出渣中游离态的ZnO数量很少，是浸出过程中尚未来得及溶于稀硫酸而残留至渣中的。

氧化锌还原反应的 ΔG^0 -T的关系式

反应方程式	$\Delta G^0=A+BT$		开始还原 温度/K	ΔH_{298}^0
	A	B		
$ZnO_{(s)}+C_{(s)}=Zn_{(g)}+CO_{(g)}$	344 348	-281.10	1225	237.57
$ZnO_{(s)}+CO_{(g)}=Zn_{(g)}+CO_{2(g)}$	181 557	-113.23	1603	65.14

固-固反应比气-固反应的开始反应温度要低得多，即ZnO与C的固-固直接还原更容易进行。提高反应温度不仅使气-固反应的平衡常数急剧增大，而且反应动力学条件也迅速改善。在实际生产中，起还原作用的主要还是CO。

气-固反应在648~698 K的低温下就能够开始进行，但反应速率极小。该反应在1273 K时能很好的进行。还原挥发过程之所以需要较高的温度，其主要原因在于氧化锌还原需要较高的温度。实际工业上，锌浸出渣的还原挥发过程温度通常控制在1273K~1573K。

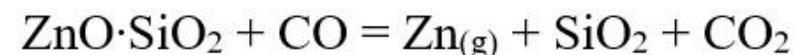
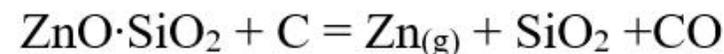
□ 硅酸锌的还原挥发

锌精矿中可能存在硅酸锌(如硅锌矿、异极矿等)的原生矿物；焙烧过程中也可能形成硅酸锌。

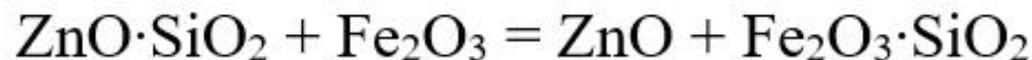
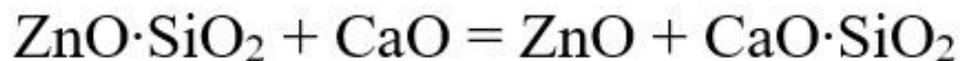
硅酸锌能溶解于硫酸溶液中，少量形成胶体而残留于浸出渣中。

相对于氧化锌和铁酸锌来说，**硅酸锌的还原更难。**

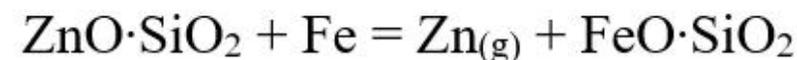
在1223 K的温度下，硅酸锌能很好地被还原。



可加入一些对SiO₂结合能力较强的氧化物（如CaO和Fe₂O₃），以加速硅酸锌的还原分解。



在1338K温度下，硅酸锌也能被金属铁还原



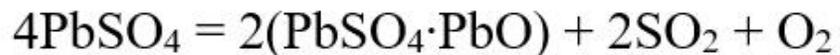
硅酸锌在高温还原挥发过程中能够被很好地还原。

硫酸铅的分解与还原

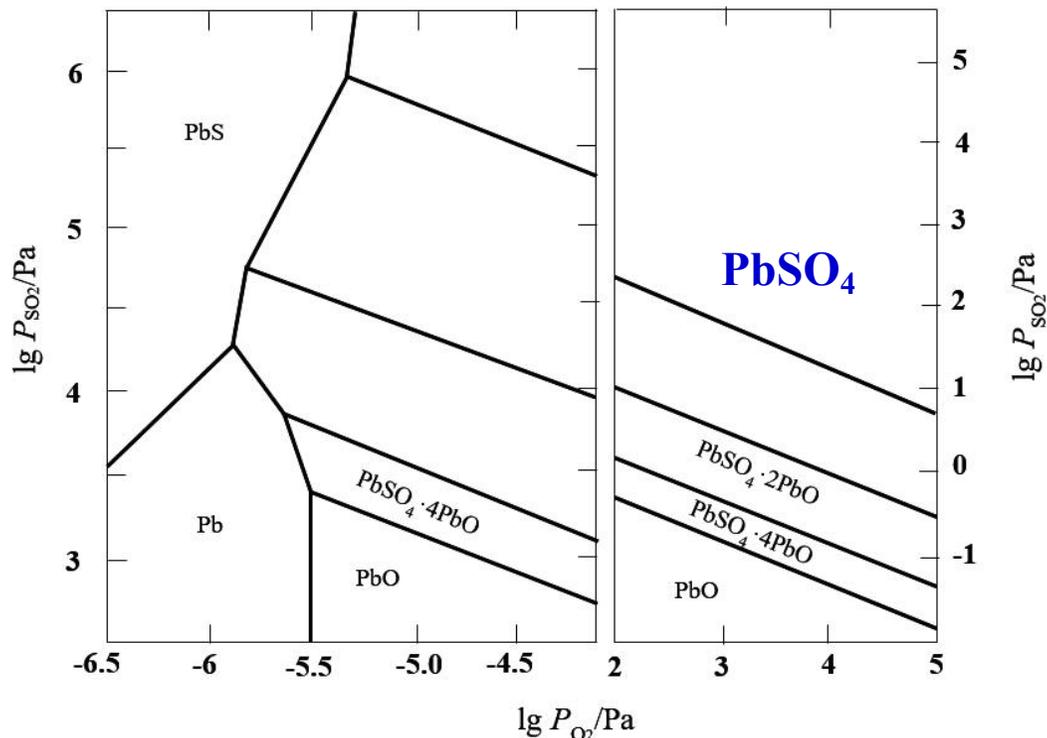
浸出渣中的铅绝大部分以 $PbSO_4$ 形式存在，仅有少量的 PbS 、 PbO 和硅酸铅等。

分解反应、直接还原反应、交互反应、氧化铅的还原反应、其它反应。

硫酸铅的分解反应



逐步分解，逐步脱硫



1100K下的Pb-S-O平衡状态图

□ 硫酸铅的分解与还原 —— 硫酸铅的直接还原

硫酸铅可以被碳和CO还原生产硫化铅:



$$\Delta G^\theta = 364080 - 687.84T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$



$$\Delta G^\theta = -321406 + 13.82T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

在还原挥发过程中, 硫酸铅容易被还原成PbS

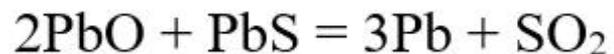
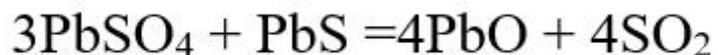
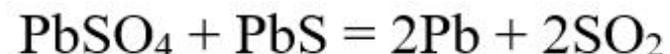
不同温度下硫化铅的蒸气压

温度/K	1123	1213	1253	1268	1321	1381	1494	1554
蒸气压/kPa	0.27	0.80	1.72	2.26	5.33	13.33	53.33	101.33

- 硫化铅蒸气压随着温度升高而显著增加;
- 反应生成的硫化铅将部分挥发进入烟气;
- 剩余部分与其它金属硫化物结合形成低熔点钎。

□ 硫酸铅的分解与还原 —— 铅化合物之间的交互反应

铅化合物之间的交互反应非常复杂，涉及的物种较多，包括PbO、PbS、Pb、PbSO₄、PbSO₄·PbO、PbSO₄·2PbO、PbSO₄·4PbO，



不管采用何种火法工艺，浸出渣的还原挥发过程的温度在1273K~1573K，在此温度范围内上述反应是可能发生。

反应的标准吉布斯自由能变 ΔG^θ

$\Delta G^\theta(\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

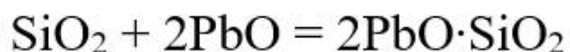
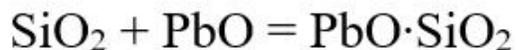
常见的交互反应

	1100 K	1200 K	1300 K	1400 K	1500 K
$\text{PbSO}_4 + \text{PbS} = 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$	0.35	-8.21	-16.61	-24.85	-32.92
$3\text{PbSO}_4 + \text{PbS} = \text{PbO} + \text{SO}_2$	17.28	-54.89	-124.0	-191.5	-250.1
$2\text{PbO} + \text{PbS} = 3\text{Pb} + \text{SO}_2$	3.28	-1.19	-5.57	-9.85	-14.04

硫酸铅的分解与还原 —— 其它反应

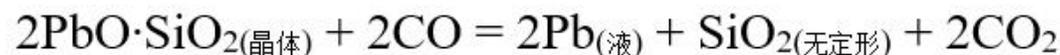
浸出渣含有SiO₂，在高温还原挥发过程中生成的PbO能够和SiO₂反应形成低熔点硅酸铅。

低熔点硅酸铅的形成



- 低熔点硅酸铅、金属铅以及冰铜(铕)，其渗透能力强，将渗透进入炉衬而侵蚀衬体材料，使炉料熔化形成炉结，从而阻碍铅和锌的挥发。
- 在浸出渣高温还原挥发过程中，应尽量避免形成硅酸铅的形成

硅酸铅的还原



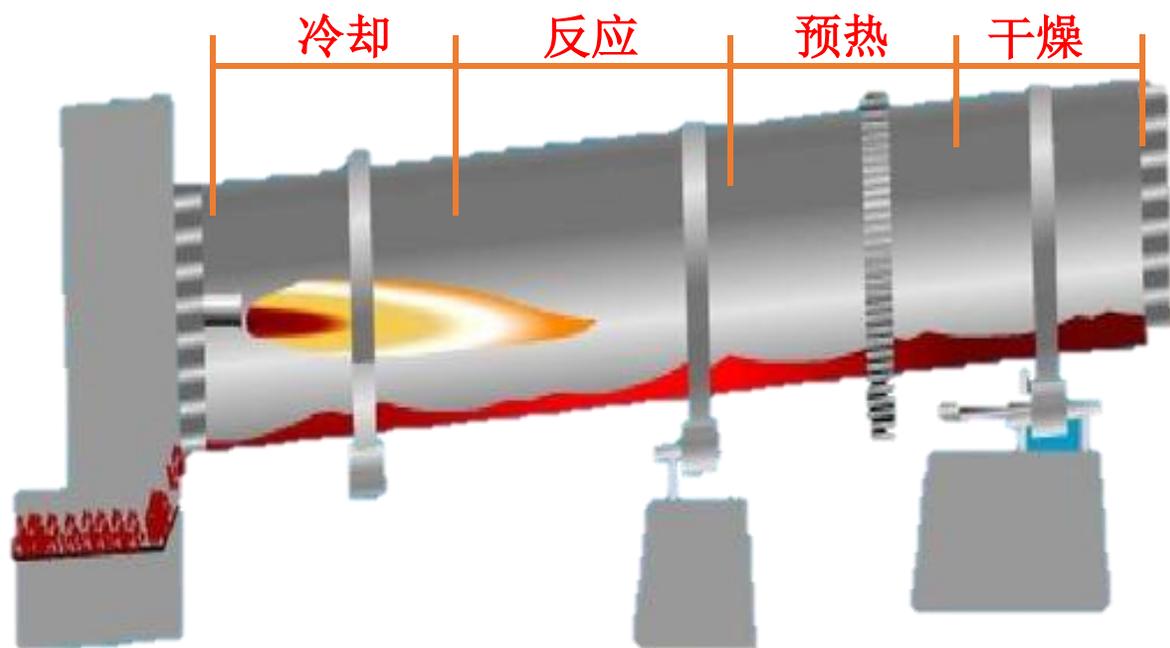
CO还原硅酸铅时平衡气相中CO含量

温度/K	平衡气相(CO+CO ₂)中CO含量%		
	PbO	PbO·SiO ₂	2PbO·SiO ₂
773	1.1×10 ⁻³	1.2×10 ⁻¹	3.4×10 ⁻²
873	3.7×10 ⁻³	3.4×10 ⁻¹	9.4×10 ⁻²
973	8.5×10 ⁻³	7.4×10 ⁻¹	2.1×10 ⁻¹

还原顺序: $\text{PbO} > 2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 > \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$

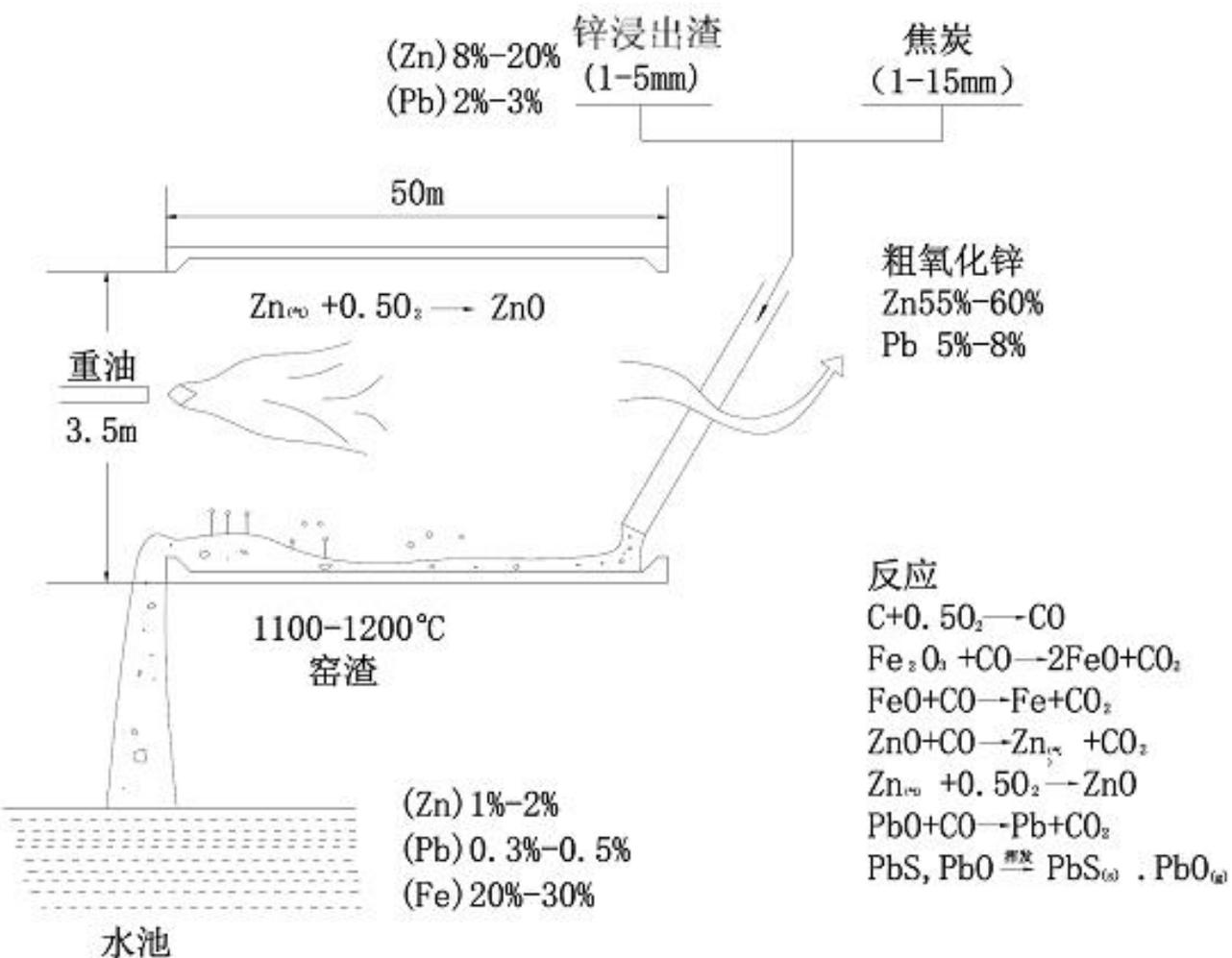
回转窑烟化法又称**威尔兹（Waeltz）法**，该方法于1926年首次在波兰得到应用，最初主要用于处理低品位氧化锌矿和采矿废石。此后该方法的应用领域逐步拓宽，已成功应用于处理湿法炼锌厂的浸出渣、铅鼓风炉渣和钢铁厂的各种含锌尘泥。

□ 回转窑烟化的基本原理



回转窑烟化处理锌浸出渣的实质是一个碳热还原挥发的过程，即在高温条件下，通过碳热还原，先将金属化合物还原成金属，然后通过炉气将其氧化成氧化物，以烟尘形式进行收集。

□ 回转窑烟化的基本原理



回转窑烟化挥发过程可分为三步：

- 化合物分解和氧化物还原

炉料中的锌和铅化合物分解成金属氧化物，然后被C和CO还原成Zn、Pb蒸气，挥发进入气相。

- 金属蒸气的氧化

气相中的Zn、Pb蒸气被炉气中的O₂氧化成ZnO和PbO。

- 氧化物颗粒的收集

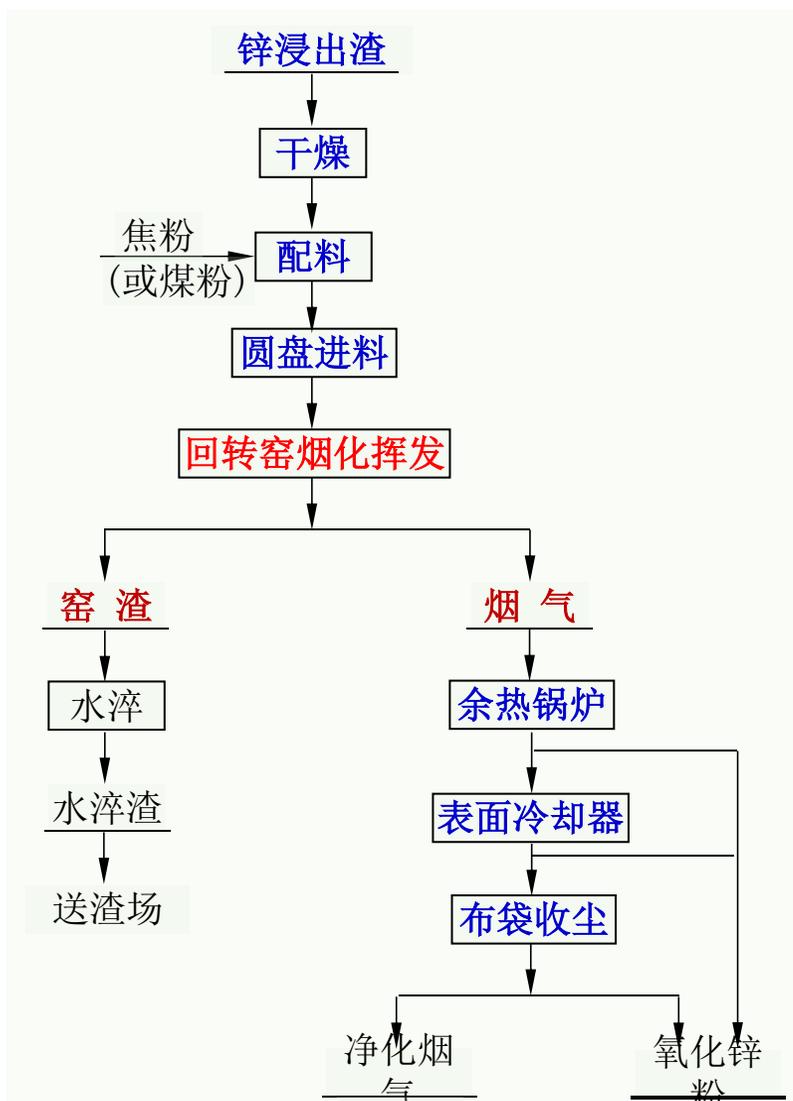
ZnO和PbO固体细颗粒随烟气一起进入烟气冷却和收尘系统而被捕集。

□ 回转窑烟化法的优缺点

- 能耗高（煤比50-55%）、难以处理含硫高的物料，镉和锗回收率较低。
- **PbO**和**PbS**均具有较高的挥发性，在回转窑烟化挥发过程中，炉料中的铅将以**PbO**和**PbS**形式挥发进入烟尘；
- 部分镉和锗也挥发，并随烟气一起被捕集于烟尘；
- 铜、金和银的化合物难于挥发，残留在窑渣中而难以回收，这是回转窑挥发处理锌浸出渣时有价金属综合回收率低的原因。

该方法主要用于回收锌和铅，以及部分的镉和锗，有时还加入少量石灰以促进硫化锌向氧化锌的转化和起到调节窑渣成分的作用。

□ 回转窑烟化法的工艺流程



(1) 锌浸出渣的干燥

浸出渣含水率较高(25%~40%)，不能直接加入到回转窑内。

- ①含水较高将使窑内温度难以提高，预热带易结团；
- ②导致配料不均匀，使炉料在窑内反应不完全，降低金属回收率；
- ③造成炉气量增加，并降低炉气的露点，缩短布袋使用寿命，同时降低收尘效率。

一般将锌浸出渣干燥到含水12%~18%较为适宜。

(2) 配料

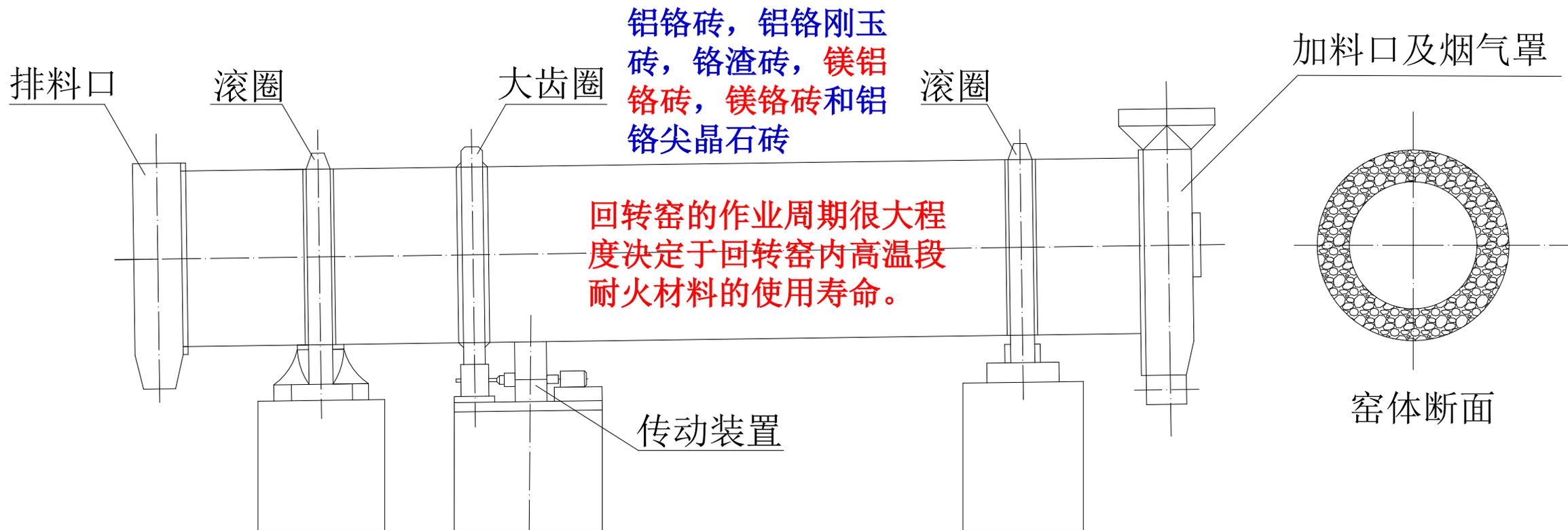
窑内的温度通过焦粉（或煤粉）和锌蒸气的燃烧所释放的热量来维持，当开窑或窑内热量不足时，辅以重油或煤气等辅助燃料。

(3) 回转窑烟化挥发

(4) 烟气处理

(5) 窑渣水淬

□ 回转窑结构



- 回转窑主要由窑身筒体（内衬耐火砖）、传动装置、液压及润滑系统、PLC控制系统、进料装置、窑身淋水系统等组成；
- 配套设施主要包括传动装置、液压及润滑系统、进料装置、窑身淋水系统等组成。

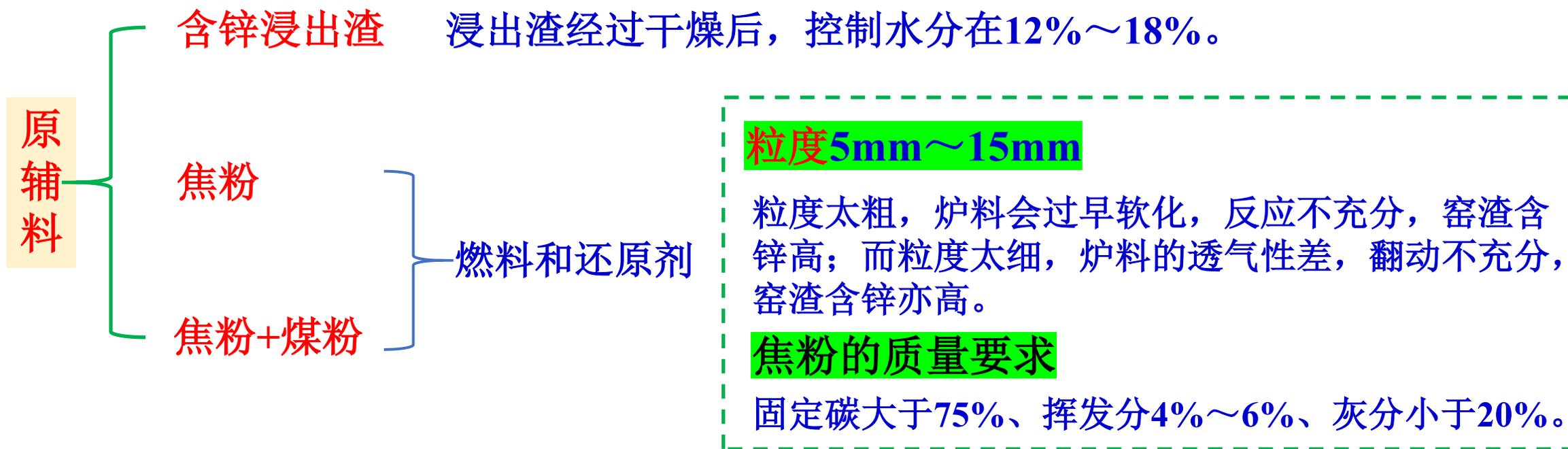
□ 回转窑结构

国内外冶炼厂回转窑结构参数

序号	项目	单位	国外某厂	国内某厂1	国内某厂2	国内某厂3	国内某厂4
1	有效内径	m	3.35	2.90	3.60	2.75	2.95
2	窑长度	m	45.0	52.0	58.6	44.0	52.0
3	有效长径比	—	13.21	17.93	16.17	16.00	17.63
4	内衬厚度	mm	250	275	275	275	275
5	有效容积	m ³	395	343	592	261	355
6	窑体斜度	%	3.8	5	5	—	5
7	窑衬材料	—	镁尖晶砖	镁砖、高铝砖	铬渣砖、高铝砖	镁铬砖	铬渣砖、高铝砖
8	处理能力	t/h	10.83	15.43	26.64	11.74	16.00

□ 回转窑烟化法的生产实践

回转窑处理的原料有湿法炼锌过程的含锌浸出渣、低品位氧化锌矿和各种含锌尘泥。



还原剂的选择:

还原剂颗粒状，使炉料具有良好的透气性，反应较为完全。

焦粉硬度大，对窑内耐火材料的磨损严重，使用寿命短；很多企业采用煤粉替代焦粉

□ 回转窑烟化法的生产实践 —— 产物

回转窑烟化的产物包括氧化锌粉、窑渣和烟气。

锌浸出渣回转窑处理后所得氧化锌成分实例

氧化锌粉



氧化锌粉



冶炼厂	氧化锌 粉尘类别	化学成分/%						
		Zn	Pb	As	Sb	F	Cl	In
	烟道尘	45 ~ 56	9 ~ 11	<0.5	<0.02	0.07 ~ 0.15	0.1 ~ 0.2	0.02 ~ 0.07
国内某厂	布袋尘	66 ~ 68	8.5 ~ 9.5	<0.5	<0.02	0.06 ~ 0.1	0.06 ~ 0.12	0.03 ~ 0.08

- 氧化锌粉的主要成分为Zn、Pb，同时含有少量的Ag、In、Ge和Cd等。
- 回转窑产出的氧化锌粉经多膛炉脱氟氯后，送氧化锌浸出系统。
- 受收尘工艺不同，氧化锌粉还可能有沉降尘、表冷尘、布袋尘等。

□ 回转窑烟化法的生产实践 —— 产物

回转窑烟气成分实例

烟气组成 (%)

No.	CO ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂	SO ₂	HCl
1	15.0	9.7	69.8	5.4	0.08	—
2	16.5	9.3	71.0	3.2	0.03	0.01

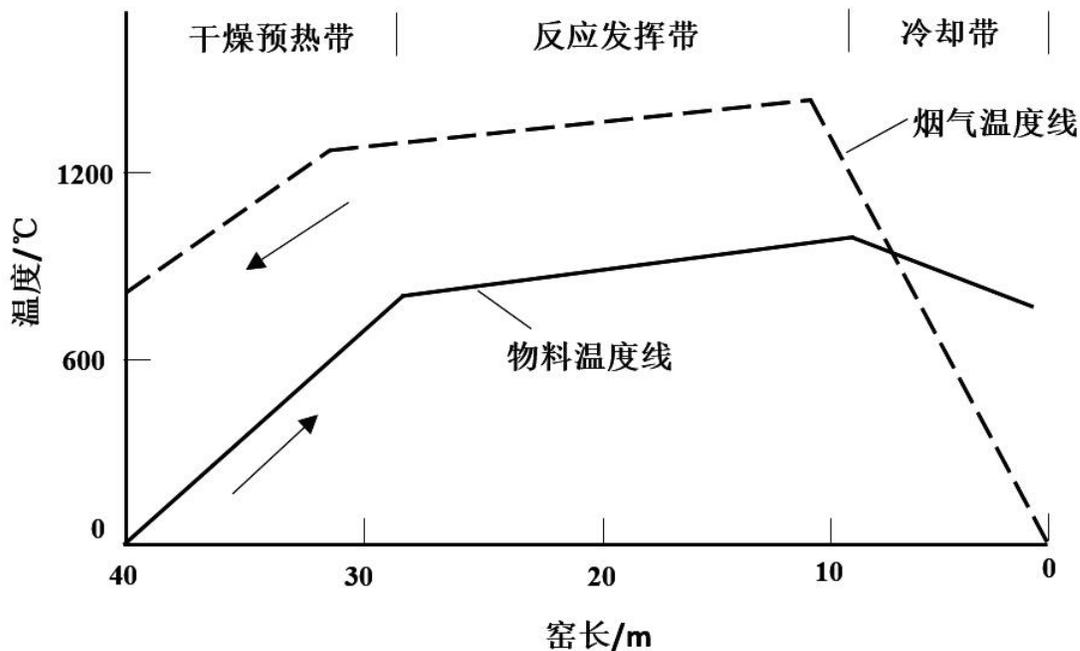
- 回转窑窑尾烟气温度高达923K~1073K，具有很大的余热利用价值。
 - 窑尾的高温烟气经余热锅炉和U型表面冷却器后温度降至353K~373K后，再送入布袋收尘器。
 - 窑渣中碳含量较高，经过重选回收残炭后堆存或外售
- 几种窑渣的成分

化学成分/%

窑渣类别	Zn	Pb	S	As	Sb	C	Ag	In
国内某厂1	0.8 ~ 2.5	0.15 ~ 0.4	6 ~ 8.5	0.7 ~ 0.9	0.03 ~ 0.07	17 ~ 28	0.03 ~ 0.04	0.009 ~ 0.02
国内某厂2	1.5 ~ 2.5	0.3 ~ 0.5	4 ~ 5	0.4 ~ 0.5	0.06 ~ 0.1	15 ~ 25	0.015 ~ 0.02	0.016 ~ 0.02
国内某厂3	1.26	0.53	4.83	0.52	0.05	20.35	0.03	0.006
国内某厂4	1.80	—	—	—	—	20.54	0.024	0.009

□ 回转窑烟化法生产过程技术条件控制

1) 温度



- 反应带最长，温度最高(1373~1573 K)
- 窑尾烟气温度为923~1073 K。

2) 焦粉配比及焦粉质量

- 加入焦粉的目的是提供热量和形成还原气氛，并使炉料具有一定的透气性。
- 焦比过高，窑内温度高，还原性气氛强，随窑渣排除的剩余焦粉量增加，降低经济性。
- 焦比过低，炉料的疏松性降低，透气性变差，容易使炉料产生粘结，导致锌和铅氧化物还原反应不完全，降低金属回收率。
- 挥发分过高不利于反应带的延长，通常要求挥发分为4%~6%，固定碳 $\geq 75\%$ ，灰分 $\leq 20\%$ 。

□ 回转窑烟化法生产过程技术条件控制

3) 窑内负压

- 窑内负压是决定强制鼓风的基本条件之一。目前，大多工厂将窑内负压控制在**50Pa~80Pa**。
- 负压过大，进入的冷空气增多，反应带后移，窑尾温度升高，进料管易损坏，使辅助燃料燃烧不完全，细颗粒被带入烟道，进而影响氧化锌粉质量。
- 负压过小空气量不足，反应带前移，还原气氛减弱，窑渣含锌增高，甚至窑前部分可能出现冒火现象。

4) 粒度和水分

- 炉料的粒度与焦粉保持一致，通常控制在**5~15mm**。粒度大，透气性好，但其与流体反应的表面积减小，影响金属氧化物还原速率。粒度太细，透气性变差，也将影响还原速率。
- 炉料中的水分控制在**12%~18%**较为适宜。水分过高，窑内温度难以提高，炉料易结团成球，反应不完全，而且会使窑尾温度下降，增加炉气量和炉气含水量，降低炉气露点，影响收尘效率和布袋使用寿命。水分过低，粉尘进入氧化锌量增多，影响氧化锌品质。

□ 回转窑烟化法生产过程技术条件控制

5) 强制鼓风

- 回转窑挥发过程中，焦粉等燃料的燃烧需要助燃空气，并能促进物料更好地翻动，有利于延长反应带，提高挥发能力，延长窑的使用寿命。
- 强制鼓风压力控制在 $0.18\text{MPa}\sim 2.0\text{MPa}$ 较为适宜。

6) 窑身转速

- 窑身转速决定了炉料在窑内的停留时间，对反应速率及反应完全程度有很大影响。
- 转速过快，炉料在窑内的停留时间短，虽然翻动良好，但较短的停留时间不足以保证反应完全，渣含锌较高。
- 转速太慢，保证了较长的停留时间，并使焦粉能够完全燃烧，但炉料易发粘，降低处理量。
- 窑身转速一般控制在 $0.7\text{r/min}\sim 1.0\text{r/min}$ 。

□ 回转窑富氧烟化法工艺

- 在传统的锌浸出渣回转窑烟化处理过程中，需要向窑内强制鼓风，使燃料与空气中的氧反应燃烧放热以维持窑温，鼓入的空气量远大于燃烧所需的空气。
- 空气量不足时，易造成缺氧而导致燃烧不完全，造成焦粉的浪费。而且，用空气作为助燃气时，空气中氧仅占21%，其余不参加反应的成分如氮等，不仅增加了空气输送、收尘等负担，并且带走大量显热。

采用富氧空气进行回转窑烟化，可取得以下效果：

- ①鼓风量降低，烟气总量减少；
- ②氧化锌粉品质提高（50-58%）；
- ③增强回转窑的处理能力；
- ④燃烧完全，燃料利用率高，燃料消耗下降。

富氧鼓风回转窑烟化工业试验主要技术指标

项目	单位	富氧前	富氧I阶段	富氧II阶段
富氧浓度	%	20.5	25.0	25.0
焦比	%	44.04	35.50	37.55
处理量	t/d	107.28	167.9	180.13
窑渣含Zn	%	3.43	3.46	1.02
In回收率	%	78.4	72.64	85.86

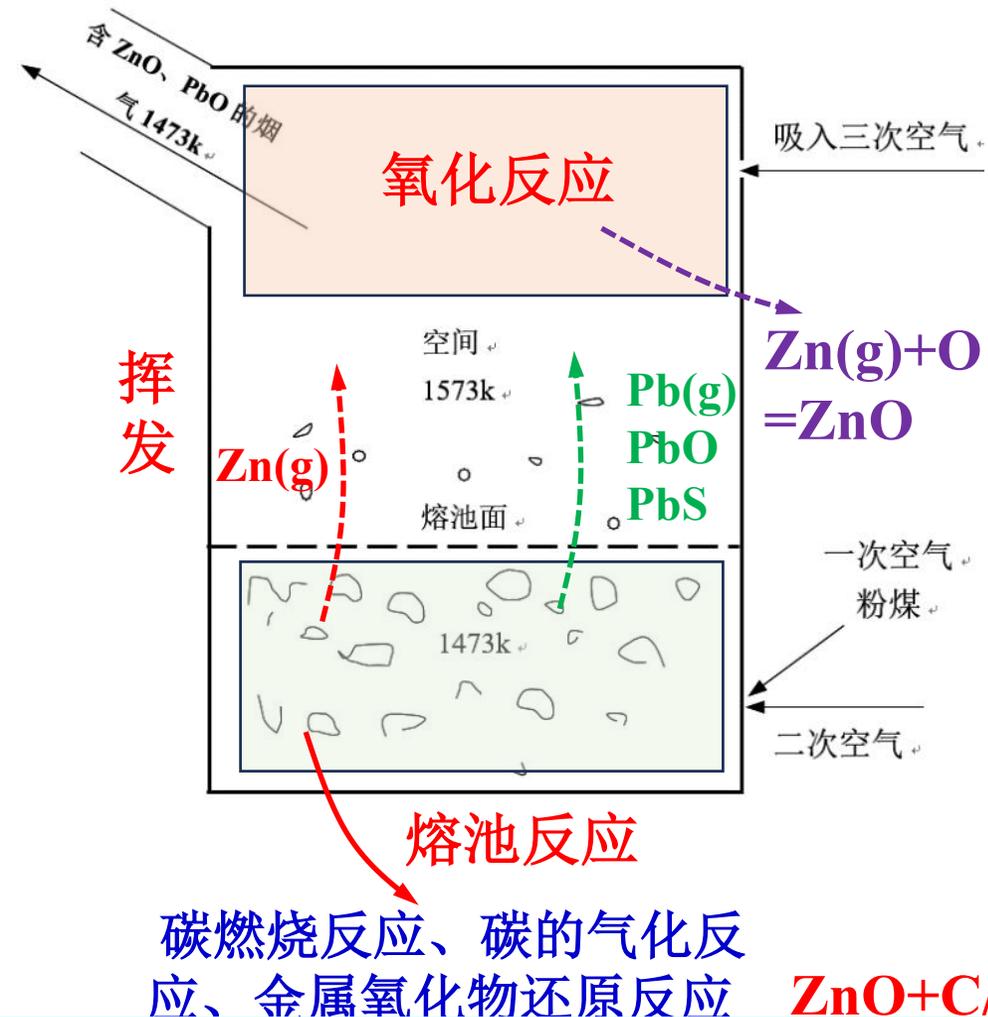
□ 回转窑烟化工艺的主要技术指标

回转窑主要技术控制条件和指标

项目	技术条件及指标	单位	国内某厂
主要技术条件	回转窑规格	$\varphi_{\text{内}}(\text{m}) \times L(\text{m})$	3.6×58.6
	焦粉配比	%	50 ~ 60
	压缩风压	MPa	0.18 ~ 0.2
	最高温度	°C	~ 1300
	窑尾温度	°C	600 ~ 800
	窑尾负压	Pa	30 ~ 50
主要技术指标	窑尾烟气量	m ³ /h	60,000 ~ 80,000
	窑渣含锌	%	~ 2.5
	氧化锌烟尘含锌	%	55 ~ 60
	锌回收率	%	90 ~ 95
	铅回收率	%	85 ~ 90
	每吨氧化锌粉焦粉耗量	kg	2000 ~ 2500
	氧化锌粉年产量	t	29,000 ~ 33,000

- 回转窑烟化法的缺点是窑壁粘结造成窑龄短，耐火材料消耗大。
- 处理冷态物料而导致燃料消耗大，成本高（煤耗高）。
- 传统回转窑工艺难以处理含硫高的物料，氧化锌品质较低。
- 镉回收率较低。

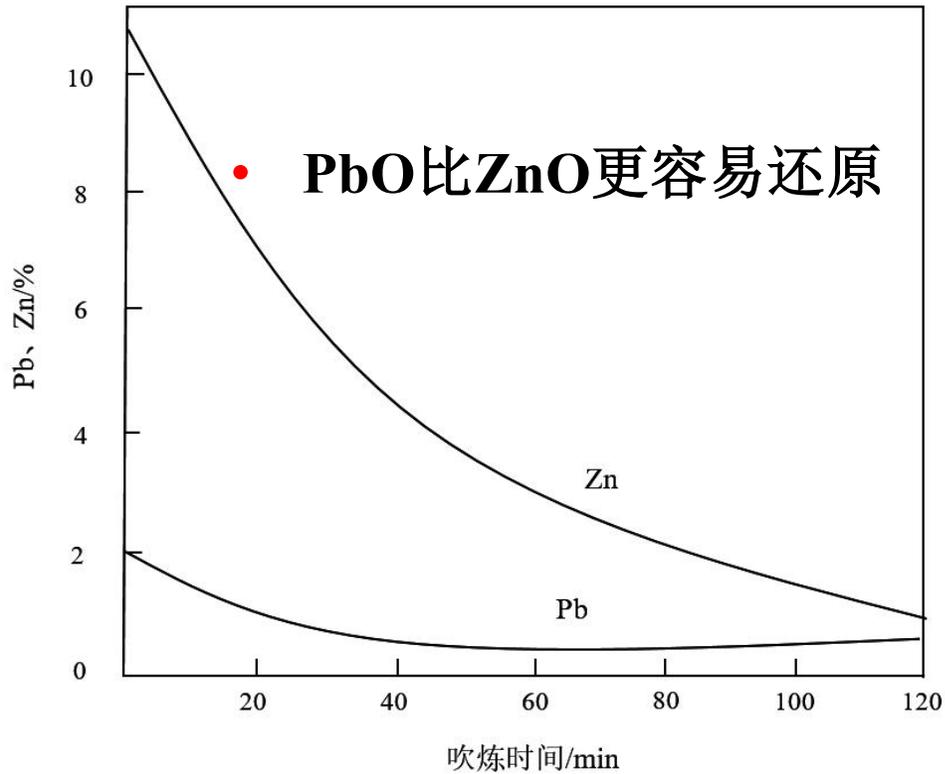
烟化炉烟化的基本原理



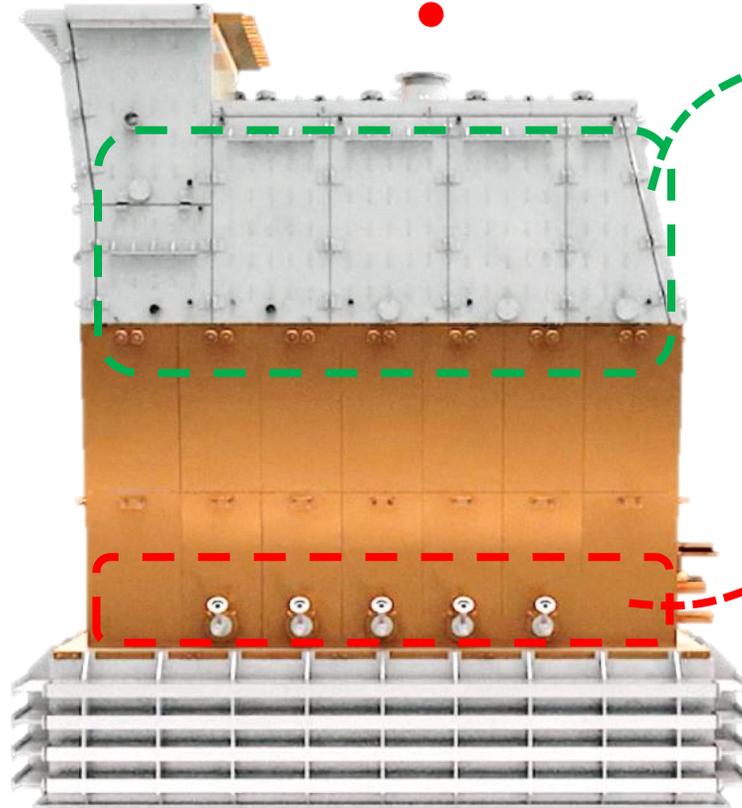
- 属于熔池熔炼;
- 在一个的反应器中完成气、液、固的多相反应和空间的气-气反应:
 - 碳燃烧反应
 - 碳的气化反应
 - 金属氧化物还原反应
- 高温下 (大于1473K), ZnO (PbO)、 Fe_2ZnO_4 、 $ZnSiO_3$ ($xPbO \cdot ySiO_2$) 的还原可以进行得比较完全。



□ 烟化炉烟化的基本原理



粉煤的作用 ?



空间反应 (还原)

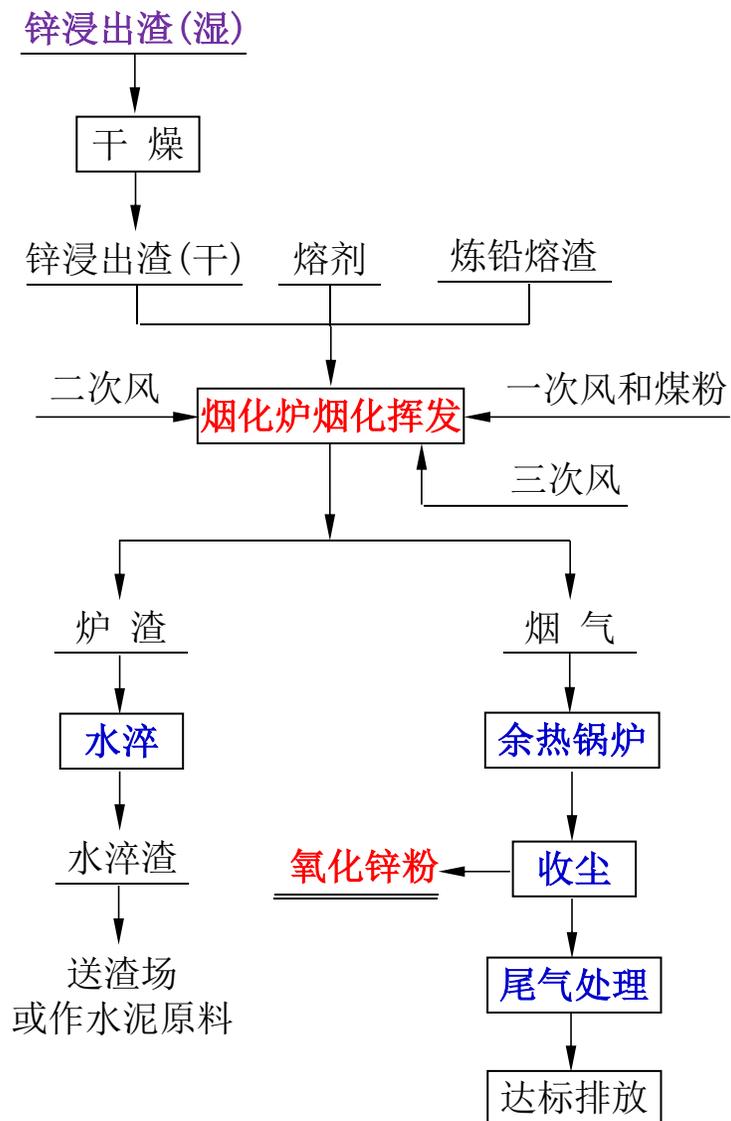


熔池反应 (还原)



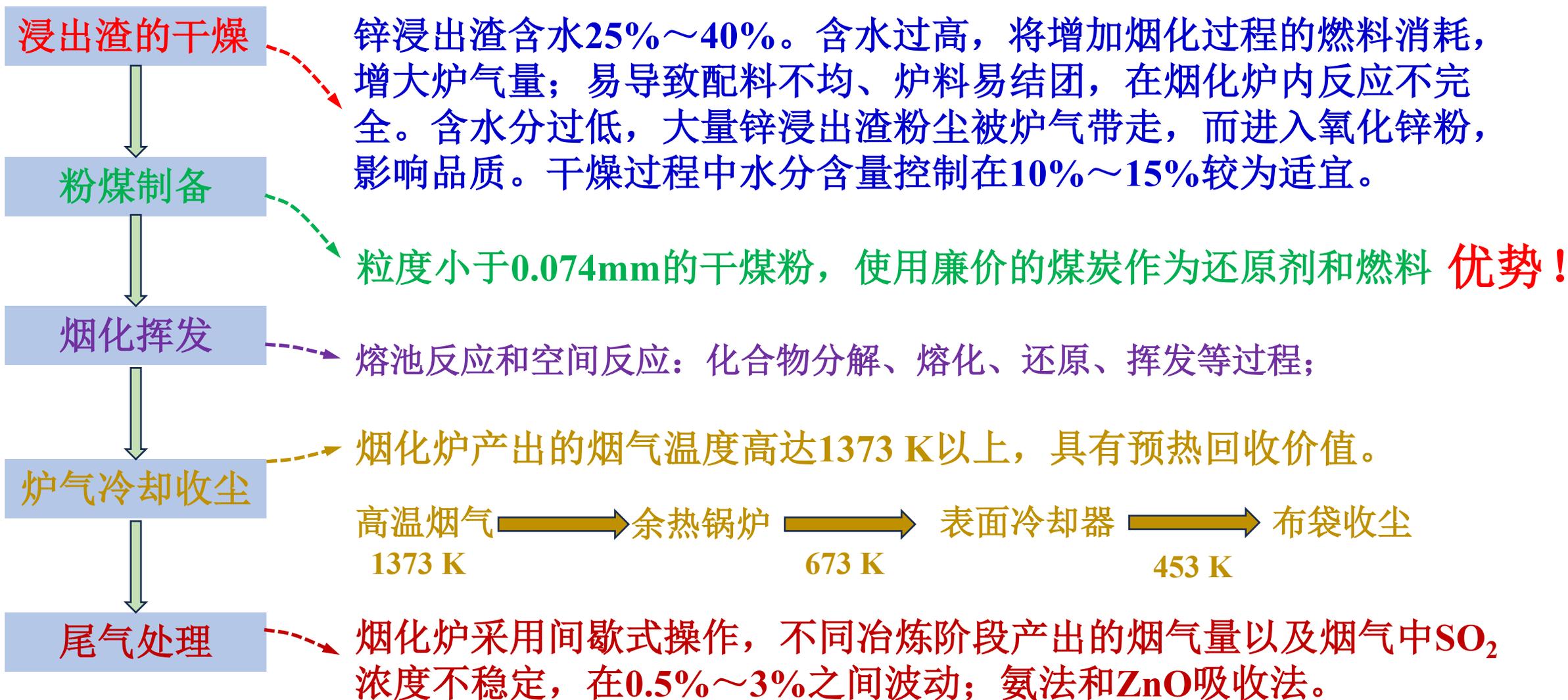
- 烟化炉生产过程为周期性作业，加料、升温、还原吹炼、放渣四步，还原吹炼的时间占整个生产周期的60%~70%；
- 加料和升温期空气系数0.8~0.9；还原吹炼期间空气系数0.6~0.8；

□ 烟化炉工艺流程

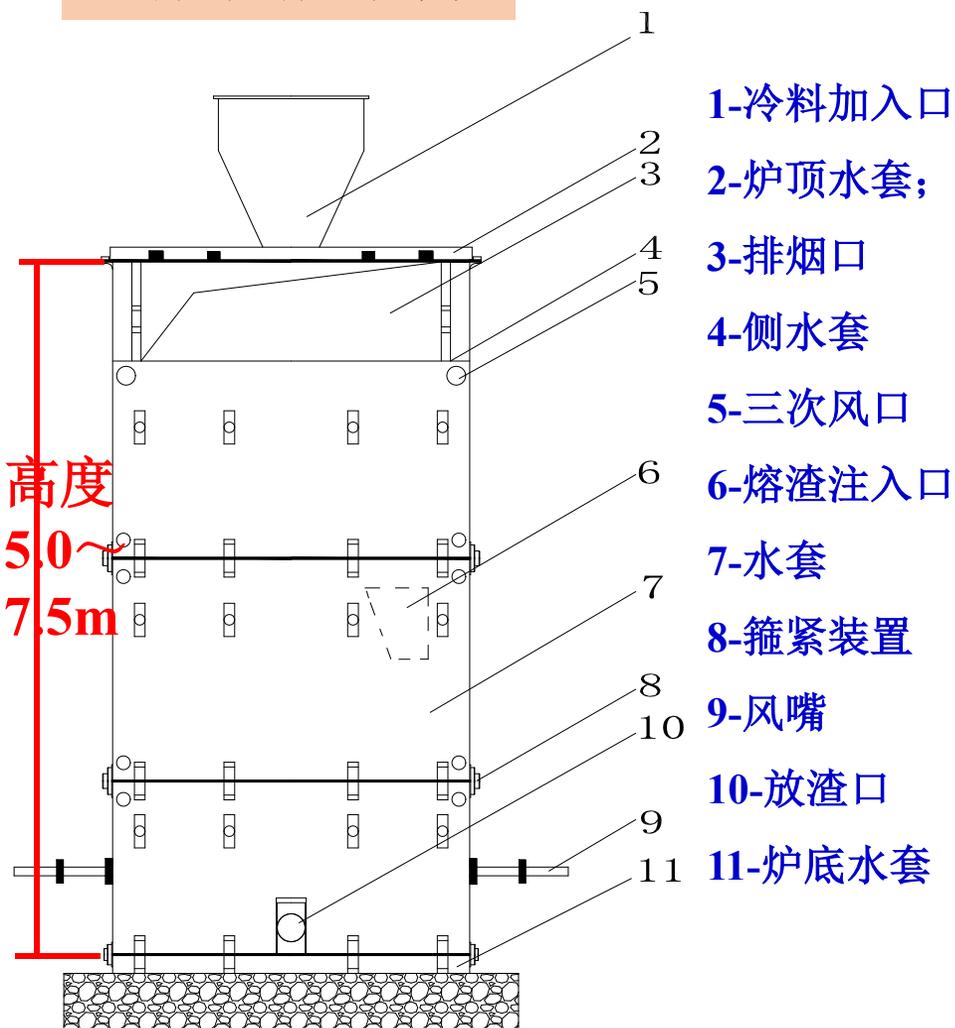


- 世界上第一台烟化炉于1927年在美国伊斯特.海拉那(East Helena)炼铅厂投入工业化应用；广泛应用于处理炼铅炉渣；
- 1957年，国内某铅锌矿（现归属于云南某股份有限公司）首次从前苏联引进烟化炉生产工艺，是我国第一台工业化应用的烟化炉。
- 目前广泛应用于铅、锌和锡等金属冶炼渣的处理；同时配加一定量的氧化铅锌矿、铁闪锌矿、湿法炼锌浸出渣及各种含锌尘泥；
- 烟化炉烟化法常见于铅锌联合企业，主要用于处理铅锌火法冶炼渣，而直接用于处理锌浸出渣的企业较少。

烟化炉工艺流程



烟化炉结构



立式烟化炉结构图

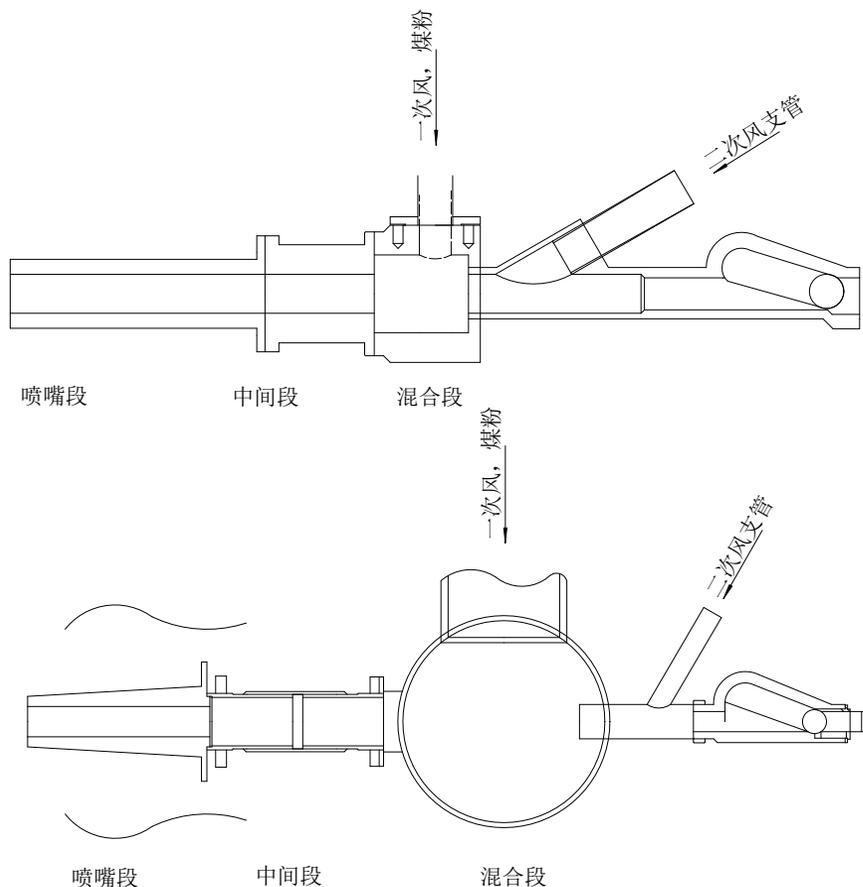
烟化炉有立式和卧式两种结构形式，其中立式结构较为常用。

- 立式烟化炉是一种类似于鼓风炉的长方形炉子，其主要部件有炉体、风口装置、熔渣注入装置、炉料加入装置、放渣口、排烟口、水套烟道和支承框架等。
- 炉体由四周的炉墙水套和底部的炉底水套拼装而成。
- 炉底由带冷却水管的铸铁或铸钢构成，在其上砌一层耐火砖（或者用水套并其上砌耐火砖），以保护钢板不被侵蚀和高温热振。
- 熔池底部砌耐火砖以保护炉底水套。
- 水套外侧由骨架上伸出的调节顶杆支撑，以起到紧固炉体的作用。炉膛断面为矩形，下部为熔炼池，熔池两侧相对布置数个风嘴，

受风口气流向中心穿透能力的制约，烟化炉的宽度一般为2.0~2.4m。

烟化炉结构

粉煤喷嘴的作用是将一、二次风和粉煤进行混合后喷入炉内。



国内外烟化炉结构参数

序号	结构参数	单位	国内某厂1	国内某厂2	国内某厂3	国外某厂
1	炉床面积	m ²	13.6	7.0	8	11.15
2	风口个数	个	42	24	—	28
3	风口直径	mm	40	38	—	37
4	风口中心至炉底水套距离	mm	470	540	—	140
5	鼓风强度	Nm ³ /(cm ² ·min)	0.90	0.93	—	0.83 ~ 0.91
6	处理渣型种类	—	铅鼓风炉渣 锌浸出渣	铅鼓风炉渣	锌浸出渣	铅鼓风炉渣 (15%冷料)
7	处理能力	t/d	400 ~ 500	180 ~ 200	166	450 ~ 500
8	鼓风量	m ³ /min	340 ~ 350	200	188	390
9	床能率	t/(m ² ·d)	19 ~ 21	25 ~ 29	—	40.9
10	操作温度	°C	1200 ~ 1300	1200 ~ 1250	1250 ~ 1300	1070 ~ 1175
11	渣含锌	%	≤2.8	≤1.5	≤6.0	—

烟化炉烟化的生产实践

烟化炉处理的物料多种多样，可以单独处理铅熔渣，也可以配加其它含铅锌物料（如氧化矿、锌浸出渣和含锌尘泥等）。入炉料中锌含量不低于**6%**，锌挥发速率急剧降低，经济性较差。炉渣中锌含量也不应降低至**1%**以下，不经济，也会使正常操作变得困难。

典型铅冶炼厂热熔渣的成分实例（%）

工厂	Pb	Zn	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	冶炼工艺
国内某厂1	2.9	9.9	21.5	31	8.3	3.2	7.7	鼓风炉化矿
国内某厂2	0.7 ~ 1.0	6 ~ 7	28 ~ 30	19 ~ 23	18 ~ 21	1	4.5 ~ 5.5	ISF
国内某厂3	2.8	5 ~ 7	29.6	30	12.4	—	1 ~ 3	烧结-鼓风炉
国外某厂1	5	15	20.7	19.3	13.2	—	—	QSL
国内某厂2	4	9	20.2	22	20	—	—	Kivcet

- 烟化炉主要处理热态固体物料，亦可配入适量冷料。
- 先将热熔渣加入到烟化炉内，然后再加入冷料。
- 加入冷料是为尽可能提高综合回收率，冷料加入量不宜多，否则会增加燃料消耗，延长吹炼时间，降低处理能力。

□ 烟化炉烟化的生产实践 —— 产物

回转窑烟化的产物包括氧化锌粉、烟气和烟化炉渣。

国内外烟化炉氧化锌粉主要化学成分



氧化锌粉



工厂	氧化锌粉类别	化学成分%							处理物料
		Pb	Zn	Fe	Ag	Ge	S	SiO ₂	
国内1厂	锅炉尘	5~6	40~43	8~10	0.01~0.02	0.1~0.12	2.5~3	5.5~6.5	铅熔炼渣 锌浸出渣
	表冷尘	9~10	50~55	2~2.5	0.03~0.05	0.15~0.18	4~5	1.5~2	
	布袋尘	10~11	53~55	1~1.5	0.03~0.045	0.15~0.20	3~5	1~1.5	
国内2厂	布袋尘	11~12	61~62	0.4~0.8	—	0.008	1.8~2	0.8~1	铅熔炼渣 锌浸出渣
	烟道尘	12~13	55~57	1~1.5	—	0.005	1.3~2	2.5~3	
国外某厂	布袋尘	9.8	63	0.2	—	—	1.8	—	铅熔炼渣
	锅炉尘	10~14	42~60	2~8	—	—	0.7~1.0	—	

烟化炉烟化的生产实践

——产物

回转窑烟气与烟化炉烟气的区别 ?

烟气

烟化炉烟气成分

工厂	炉床面积 /m ²	烟气温度 /K	烟气量 /Nm ³ ·h	烟气含尘 /g·Nm ³	烟气组成/%			
					CO ₂	CO	O ₂	N ₂
国内1厂	9.3	1373	21500	96 ~ 160	16 ~ 16.5	4 ~ 4.5	0.3 ~ 0.6	78 ~ 79
国内2厂	7.0	1473	15200	97	12 ~ 16	1 ~ 3	1 ~ 2	78 ~ 79
国内3厂	13.0	1523	36000	100 ~ 200	—	—	—	—

烟化炉炉渣主要化学成分

炉渣

工厂	化学成分%							
	Pb	Zn	Ge	Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
国内某厂1	0.011	2.60	0.003	25.50	21.41	10.87	—	—
国内某厂2	0.48	3.45	—	25.86	24.37	9.94	8.43	1.54
国内某厂3	0.15	1.35	<0.001	29.00	26.00	21.22	6 ~ 7	—
国外某厂1	0.03	2.80	—	27.6	28.00	18.20	—	—
国外某厂2	0.05	1.40	—	34.20	28.00	—	—	—

□ 烟化炉生产过程技术条件控制

1) 烟化温度和时间

- 提高温度和延长时间对金属挥发率呈正相关性；
- 温度过高(>1623 K)、渣含锌较低时，渣中的FeO易被还原成金属铁，产生炉底积铁或形成Zn-Fe、Sn-Fe或Ge-Fe合金，堵塞放渣口。
- 烟化过程温度一般控制在1423~1523K的范围较为适宜。
- 热态料90min~120min；加入30%冷料，需要150min；全部处理冷料时则需要240~290min。

2) 还原剂种类和供给量

- 国内外多数工厂采用是粉煤；
- 挥发分越高，分解产生的氢越多，越有利于锌的还原挥发。
- 煤既是还原剂又是供热剂。
- 当处理热态物料（如铅熔渣）时，其耗量约14%~26%；而处理热态物料时配加一定量的冷态物料时，依据所加入冷态物料的多少，煤耗量为18%~40%；处理全冷态物料（如处理锌浸出渣）时，煤耗量高达42%~50%。

□ 烟化炉生产过程技术条件控制

3) 鼓风量与空气系数 α 值

- 鼓风量决定了炉内温度、CO/CO₂比、烟气量、金属蒸气压、燃料消耗和 α 值。
- 稳定鼓风量，通过调整给煤量来控制炉内的还原气氛。
- 在烟化炉的一个作业周期内， α 值不是定值。
- 升温过程， α 值略低于1(0.8~0.9)，碳几乎完全燃烧，提供最大热量。
- 还原吹炼过程， α 值(为0.6~0.8)，使碳不完全燃烧产生大量CO，提高炉内的还原气氛，使渣中金属氧化还原挥发。

4) 装料量

- 装料量较少，熔渣沸腾状况好，有利于气相和液相的充分接触，能够使还原反应进行得充分，提高挥发速率。
- 装料量较少时会降低燃料利用率，使大量粉煤得不到充分燃烧而进入收尘系统。
- 装料量过多，虽然使粉煤与熔渣充分接触和反应，有利于提高粉煤利用率；但容易造成炉渣沸腾状态变差，使气相和液相接触不充分，降低金属还原挥发速率，延长吹炼时间。

□ 烟化炉生产过程技术条件控制

5) 炉渣成分

- **熔体中锌含量的影响**：炉渣中锌含量不应降低 $<1\%$ ，不经济，而且操作困难。
- **熔体中 SiO_2 含量的影响**：高硅熔体粘度大，会显著降低铅、锌、镉和锗等的挥发速率。炉渣中 SiO_2 含量最大不超过 38% 。
- **熔体中 CaO 含量的影响**：适当增加 CaO 含量有助于提高 ZnO 和 PbO 活度，提高锌和铅的挥发速率。
- **熔体中 FeO 含量的影响**：渣中 FeO 含量对 ZnO 活度的影响不大，对 ZnO 还原挥发影响较小。但适量的 FeO 含量可增加炉渣流动性，便于吹炼。

6) 熔池深度

- 熔池越深，虽然有利于提高粉煤利用率和降低粉煤耗量，但对锌的挥发速率是不利的，会相应延长吹炼时间，甚至使粉煤不能均匀送入炉渣内，熔渣沸腾状态变坏，破坏正常作业。
- 渣层亦不能太薄，否则降低燃料利用率，增大耗量，使作业不经济。炉中渣层厚度一般控制风口区以上 **$700\text{mm}\sim 1000\text{mm}$** 。

富氧烟化炉烟化工艺

富氧吹炼的实质是提高鼓入空气中的氧浓度，加剧粉煤的燃烧反应，加快冷料的熔化速度，快速提高熔渣温度；在较高的温度下，能有效促进金属氧化物还原和金属挥发速率。

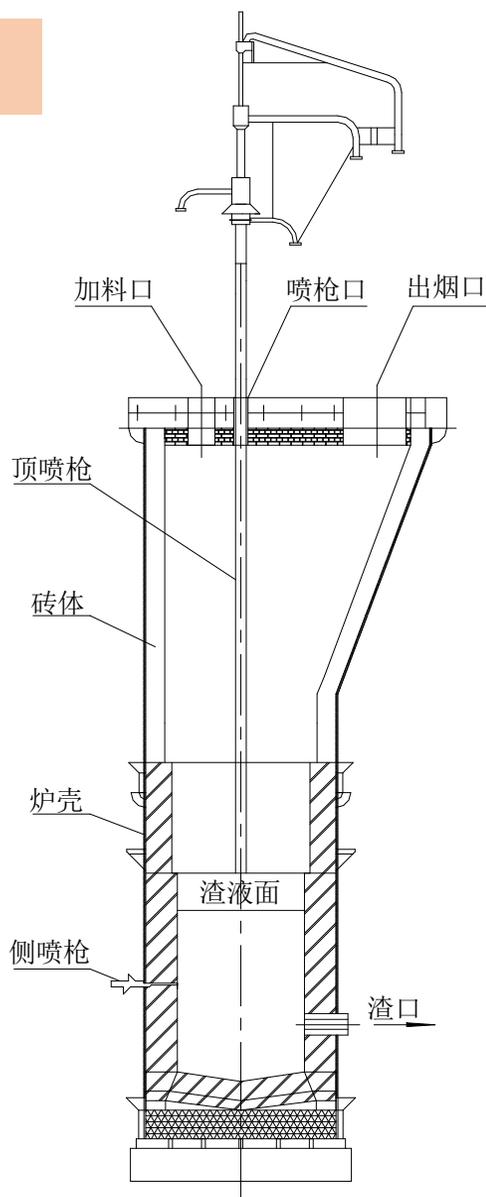
国内某厂采用富氧烟化后的主要技术参数

指标名称	单位	传统烟化工艺	富氧烟化工艺
热渣加入量	t	20	20
粉煤加入量	t	2.881	2.804
鼓入空气量	Nm ³ /h	10892	10406
富氧浓度	%	21	24
升温时间	min	15	12
出口烟气量	Nm ³ /h	13400	12856
烟尘	t	4366	4364
渣含锌	%	2.0	1.8
吹炼温度	°C	1100 ~ 1150	1150 ~ 1200

缩短吹炼时间，降低粉煤消耗，提高产品质量，增大处理量，降低烟气量。

富氧侧吹工艺

富氧侧吹炉的基本炉型为前苏联研制的瓦纽科夫炉，可以将富氧侧吹炉看成是“带炉缸的烟化炉”。



富氧侧吹炉+烟化炉联合使用

氧气侧吹工艺处理锌浸出渣的优势：

- 1) 金属回收率高，铜、金、银可得到有效回收；
- 2) 能耗低，仅为回转窑挥发处理工艺的50%；
- 3) 环境友好，烟气量仅为回转窑的20%~30%， SO_2 可有效回收；
- 4) 成本低，采用碎煤作燃料和还原剂；
- 5) 寿命长，富氧侧吹炉熔池部位采用铜水套，炉子寿命可延长至8~10年，停产检修成本较低，生产作业率大幅度提高。

烟化炉生产的主要技术指标

国内外工程烟化炉主要技术经济指标

指标	国内某厂1	国内某厂2	Trail厂(加)	Kellogg厂(美)	East Helena厂(美)	Chihuahua厂(美)	直岛厂(日)
每周期处理渣量/t	19 ~ 22	22 ~ 27	60	38	35	45	35
燃料率/%	15 ~ 20	20 ~ 23	29	17.5	20	17.2	—
烟尘率/%	12	10 ~ 15	29	23	18.5	—	—
空气消耗/m ³ /t (渣)	750 ~ 1000	1100 ~ 1200	1300	1020	—	560	81
挥发率/%							
Zn	> 72	75 ~ 85	86.5	92.8 ~ 93.5	86 ~ 90	90 ~ 92	90
Pb	> 80	85 ~ 95	99	98	约100		9.7
初渣含/%							
Zn	7.43	11.7	18	15 ~ 22	15.0		
Pb	1.47	2.02	2.5	1.8	1.0		
贫渣含/%							
Zn	< 2.5	1.92	2.9	1.4	1.2	2	2.12
Pb	< 0.7	0.12	0.03	0.05	微		1.19
ZnO产品含/%							
Zn	46 ~ 51	55 ~ 62	60 ~ 70	63	70 ~ 75		
Pb	15 ~ 25	11 ~ 13	9	10	6	16	



思考题

- 1、锌浸出渣的主要化学组分有哪些？浸出渣含锌高的主要原因是什么？
- 2、当处理ZnS含量较高的浸出渣时，为什么必须保持炉内具有一定的氧化气氛才能实现硫化锌中的锌的回收？
- 3、简述高温还原条件下锌浸出渣中硫酸锌的分解与还原过程有哪些步骤。
- 4、论述回转窑烟化处理锌浸出渣过程的实质和基本原理。
- 5、回转窑烟化过程的燃料和还原剂是什么？其配比是多少？
- 6、回转窑内按照温度梯度可分为几个带？各个带的温度大约是多少？
- 7、进入回转窑的原料中水分一般控制在多少？为什么？
- 8、回转窑烟化后的产物有哪些？
- 9、回转窑烟化法处理的物料是以什么形态存在的（冷态或热态）？
- 10、烟化炉烟化法的实质是什么？简述烟化炉烟化法的基本原理。
- 11、烟化炉烟化法的燃料和还原剂有哪些？如果用煤做还原剂和燃料时，其粒度有何要求？
- 12、烟化炉法的作业周期包括哪些？
- 13、从烟化炉内上部空间补入的三次风有什么作用？
- 14、简述烟化炉生产中不同步骤期间的空气系数如何控制，并解释原因。