

# 锌浸出渣富氧侧吹熔炼-烟化工艺 综合回收试验研究

马菲菲 窦强民

(白银有色集团股份有限公司西北铅锌冶炼厂, 甘肃 白银 730900)

**[摘要]** 针对某湿法炼锌厂锌浸出渣采用粉煤富氧侧吹熔炼-烟化处理工艺存在有价金属走向分散、富集率低的问题,开展工业试验,考察温度、粉煤率、富氧浓度、钙硅比及反应时间对侧吹熔炼炉、烟化炉金属挥发率以及有价金属走向的影响。结果表明,在粉煤率21%、富氧浓度65%、炉温1250℃、时间150 min的最佳条件下,侧吹熔炼炉的铅、银挥发率分别达到90.3%、86.5%,铅、银主要富集在侧吹熔炼炉烟尘中;在粉煤率13%、钙硅比0.6、吹炼时间120 min的最佳条件下,锌挥发率达到86.9%,锌主要富集在烟化炉烟尘中。

**[关键词]** 锌浸出渣;侧吹熔炼;烟化炉;烟尘;富集

**[中图分类号]** TF813 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2023)06-0007-05

**DOI:**10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.06.002

## 0 前言

湿法炼锌工艺产出的浸出渣属于国家规定的危险废物<sup>[1]</sup>,但因含有锌、铅、镉、银等有价金属综合利用价值高,长期堆存造成环境污染以及有价金属损失,因此需要进行无害化处置,回收其中的有价金属<sup>[2-3]</sup>。目前国内锌浸出渣处理主要有回转窑挥发法和侧吹熔炼-烟化法。回转窑挥发法具有工艺成熟、生产稳定以及锌、铅回收率高的优势,应用较为广泛,但存在炉窑易结圈、清理工作量大,稀贵金属回收率低以及烟气量大的缺点<sup>[4]</sup>。而侧吹熔炼-烟化法可实现分炉操作,具有稀贵金属回收率高、脱硫成本低、床能力高等优点。

某冶炼厂现有22万t/a锌湿法冶炼系统,年产浸出渣20万t,采用国内首创的粉煤富氧侧吹熔炼-烟化法处理工艺,实现浸出渣无害化、减量化以及资源化,但存在产出的两种氧化锌烟尘有价金属走向分散、富集率低以及锌、铅等金属回收率低的问题。本文通过开展粉煤富氧侧吹熔炼-烟化工艺工业试验,重点研究金属回收率提高以及有价金属分级、定向富集技术。

## 1 试验原料及设备

试验原料:某湿法炼锌厂的浸出渣,其具体成分及含量见表1,X射线衍射分析结果如图1所示。

表1 浸出渣成分及含量

元素	Zn	Pb	Fe	Si	S	O	Ca	Cd	Cu	Ag/g·t <sup>-1</sup>	In/g·t <sup>-1</sup>	Ge/g·t <sup>-1</sup>
含量/%	12.29	2.47	19.87	5.32	12.93	39.78	3.98	0.15	0.17	220	44	8.5

由图1可知,浸出渣中主要物相组成是ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、ZnSO<sub>4</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、PbSO<sub>4</sub>、ZnS、CaSO<sub>4</sub>。由于XRD检测限较高,Ag等元素含量低,其物相组成未检测到,故在衍射图谱上未显示出相关衍射峰。

试验辅料包括粉煤(含碳量50%、水分1.2%、

**[收稿日期]** 2023-05-11

**[作者简介]** 马菲菲(1988—),女,陕西汉中,本科,冶炼工程师,主要从事湿法炼锌工作。

**[引用格式]** 马菲菲,窦强民. 锌浸出渣富氧侧吹熔炼-烟化工艺综合回收试验研究[J]. 绿色矿冶,2023,39(6):7-11.

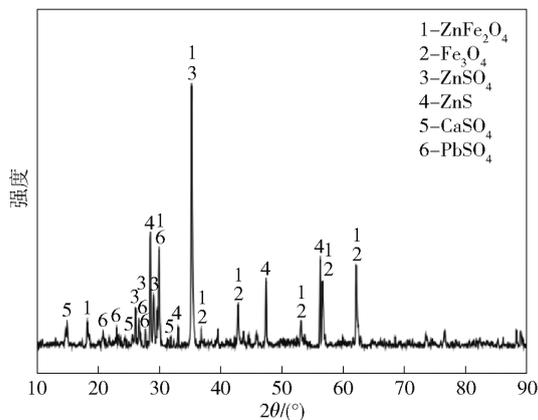


图1 浸出渣 XRD 图

灰分 17.5%、挥发分 28.69%、S 含量 0.38%），发热量 26.33 MJ/kg，石英（SiO<sub>2</sub> 含量 94%），石灰（CaO 含量 93%）。

试验设备：侧吹熔炼炉、烟化炉以及其附属设备设施。

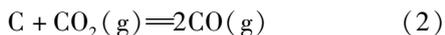
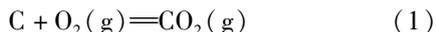
## 2 试验原理及过程

### 2.1 试验过程

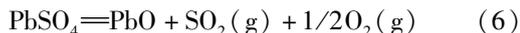
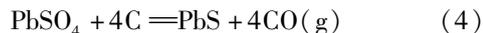
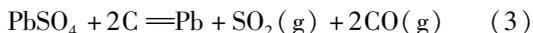
试验过程中，按照相应配比将混合均匀的浸出渣、石英以及石灰由侧吹熔炼炉炉顶加入，富氧空气与粉煤由侧吹炉喷枪喷入熔池燃烧并搅动熔池，充分反应后，烟气经收尘脱硫后达标排放，收尘收集得到侧吹熔炼炉烟尘。熔渣进入烟化炉采用粉煤进一步吹炼，以降低渣中有价金属含量。烟气经收尘脱硫后达标排放，收尘收集得到烟化炉烟尘，废渣经水碎处理后形成水碎渣。采用单因素试验法分别考察温度、粉煤率、富氧浓度、钙硅比及反应时间对侧吹熔炼炉以及烟化炉金属挥发率的影响。

### 2.2 试验原理

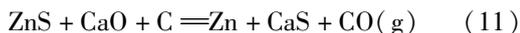
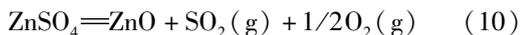
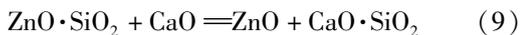
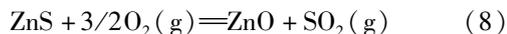
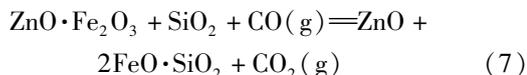
在侧吹熔炼炉中，粉煤和富氧空气的燃烧提供主要热量来源，同时营造弱还原性环境。发生的化学反应见式(1)~(2)。



浸出渣中铅主要以 PbSO<sub>4</sub> 以及少量 PbS 形式存在。PbSO<sub>4</sub> 的还原历程为：一部分直接被还原为金属铅；另一部分转变为 PbS，再被铁还原为金属铅，同时 PbSO<sub>4</sub> 与 PbS 作用可生成金属铅。金属铅及其化合物具有良好的挥发性，大部分富集在侧吹熔炼炉烟尘中<sup>[5]</sup>。发生的化学反应见式(3)~(6)。



浸出渣中锌主要以 ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnSO<sub>4</sub>、ZnS 形式存在，其还原历程为：ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被还原为氧化锌；ZnSO<sub>4</sub> 一部分转化为 ZnS，另一部分被还原为 ZnO；ZnS 在有粉煤和 CaO 的作用下，直接被还原为金属锌和 CaS，还有部分 ZnS 在高温条件下被 Fe 转化为 Zn 单质和 FeS，Zn 以锌蒸汽形式挥发出来<sup>[6-7]</sup>。锌挥发需要强还原气氛，大部分富集在烟化炉烟尘中。发生的化学反应见式(7)~(13)。



浸出渣中银主要以 Ag<sub>2</sub>S、Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等形式存在<sup>[8]</sup>。Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在高温下易分解，当熔渣中含有 H<sub>2</sub>S、S 时，银将与 H<sub>2</sub>S、S 等发生反应，反应式见(14)~(15)。



## 3 结果与讨论

### 3.1 侧吹熔炼炉金属挥发率的影响因素分析

#### 3.1.1 粉煤率影响

控制熔炼时间 150 min，富氧浓度为 65%，炉温 1250℃，在不同粉煤率下，考察粉煤加入量对锌、铅、银等金属挥发率的影响。试验结果如图 2 所示。

由于浸出渣中无发热元素，需要外部补热。粉煤是提供侧吹炉和烟化炉热量以及还原气氛的主要燃料。浸出渣还原挥发主要包括升温熔化分解和还原挥发两个过程，热量主要消耗在熔化分解上。由图 2 可知，随着粉煤率增加，铅、锌、银挥发率均呈上升趋势。铅对银有捕集作用，部分银会随着铅蒸气一起挥发。当粉煤率达到 21% 时，铅与银的挥发率趋于平稳，均达到了 85% 左右。综合考虑能耗和粉煤利用率因素，最佳粉煤率选择为 21%。

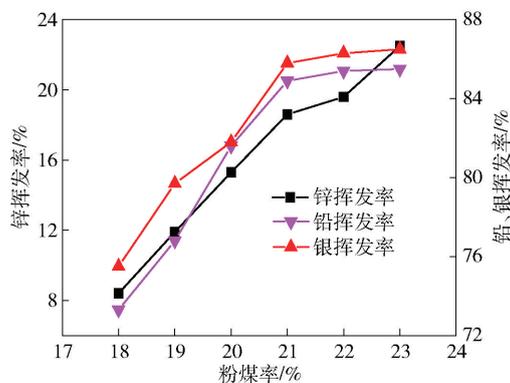


图2 粉煤加入量对侧吹熔炼炉金属挥发率的影响

### 3.1.2 富氧浓度影响

控制熔炼时间 150 min, 炉温 1 250 ℃, 粉煤率 21%, 控制不同富氧浓度条件, 考察富氧浓度对锌、铅、银等金属挥发率的影响。试验结果如图 3 所示。

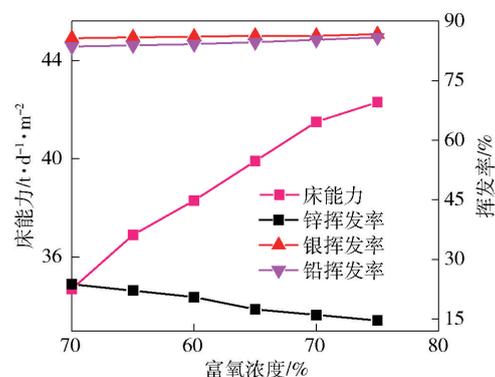


图3 富氧浓度对侧吹熔炼炉金属挥发率的影响

通常情况下, 富氧熔炼强度大、烟气量小, 可通过调节富氧浓度来调整侧吹熔炼炉床能力。富氧侧吹熔炼炉内还原气氛较弱, 金属铅及其化合物具有良好的挥发性, 在一定温度下就可以大量挥发; 金属锌挥发性差, 需要强还原气氛才能大量挥发, 因此在弱还原气氛下, 铅挥发速度远远高于锌。由图 3 可知, 富氧浓度越高, 锌挥发率呈下降趋势, 铅、银挥发率变化不大, 侧吹熔炼炉床能力呈上升趋势。考虑到侧吹熔处理浸出渣的能力因素, 富氧浓度选择为 65%。

### 3.1.3 炉温影响

控制熔炼时间 150 min, 富氧浓度 65%, 粉煤率 21%, 控制不同炉温, 考察炉温对锌、铅、银等金属挥发率的影响。试验结果如图 4 所示。

高温有利于金属硫酸盐分解与硫化物氧化, 形成金属氧化物。由图 4 可知, 随着炉温升高, 铅、锌、银挥发率均呈上升趋势。当炉温达到 1 250 ℃时, 各金属挥发率趋于稳定。由于炉温越高, 粉煤消耗

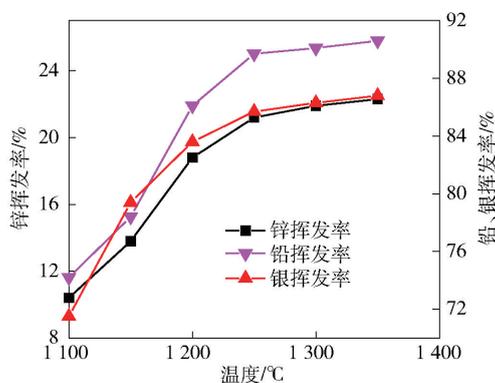


图4 炉温对侧吹熔炼炉金属挥发率的影响

大, 熔渣易变黏, 不利于排渣, 因此, 最佳炉温选择为 1 250 ℃。

### 3.1.4 熔炼时间影响

控制炉温 1 250 ℃, 富氧浓度 65%, 粉煤率 21%, 在不同熔炼时间下, 考察锌、铅、银等金属挥发率。试验结果如图 5 所示。

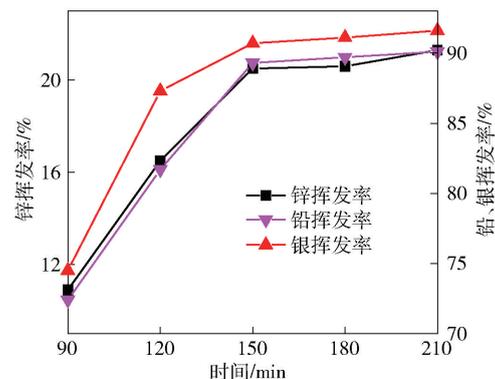


图5 熔炼时间对侧吹熔炼炉金属挥发率的影响

从图 5 看出, 随着熔炼时间延长, 锌、铅、银挥发率呈上升趋势。当时间达到 150 min 时, 金属挥发率趋于稳定。因此, 选择最佳熔炼时间为 150 min。

在炉温 1 250 ℃、富氧浓度 65%、熔炼时间 150 min、粉煤率 21% 的最佳条件下, 铅、银挥发率分别为 90.3%、86.5%, 锌挥发率仅有 21.1%。熔渣、侧吹熔炼炉烟尘成分分析见表 2。侧吹熔炼炉烟尘 X 射线衍射分析结果如图 6 所示。

表 2 侧吹炉熔渣及氧化锌烟尘成分分析

项目	Zn	Pb	Ag/g·t <sup>-1</sup>	Fe	Ca	Si
熔渣/%	11.68	0.35	39.00	28.43	5.67	28.16
氧化锌烟尘/%	35.40	23.16	986.00	3.57	2.89	1.56

由表 2 可知, 侧吹熔炼炉烟尘具有铅和银含量高、锌含量低等特点, 可直接作为铅系统原料。

由图 6 可知, 侧吹熔炼炉烟尘中锌以氧化锌形

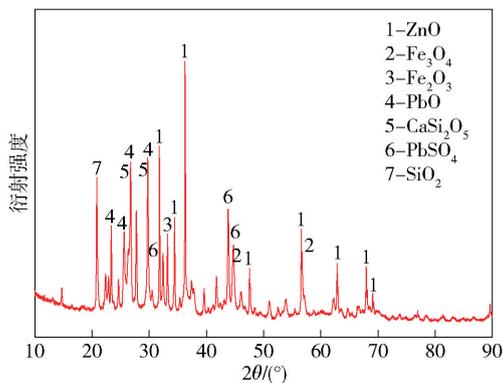


图6 侧吹熔炼炉烟尘 XRD 图

式存在,铅以氧化铅和少量硫酸铅形式存在。由于 XRD 检测限较高,Ag 等元素含量低,其物相组成未检测到,故在衍射图谱上未显示出相关衍射峰。

### 3.2 烟化炉金属挥发率的影响因素分析

#### 3.2.1 粉煤率影响

控制炉温 1 250 ℃,吹炼时间 120 min,钙硅比 0.6,控制不同粉煤率,考察粉煤率对锌、铅、银等金属挥发率的影响。结果如图 7 所示。

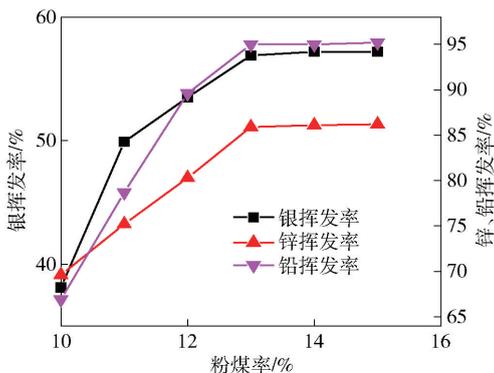


图7 粉煤率对烟化炉金属挥发率的影响

烟化炉气量较侧吹熔炼炉大 30% 左右,粉煤主要用于创造强还原气氛,利于锌等金属的还原挥发。从图 7 可知,随着粉煤率提高,铅、锌、银挥发率均呈上升趋势。当粉煤率达到 13% 时,金属挥发率趋于稳定。考虑成本因素,最佳粉煤率选择为 13%。

#### 3.2.2 钙硅比影响

控制炉温 1 250 ℃,吹炼时间 120 min,粉煤率 13%,控制不同钙硅比,考察钙硅比对锌、铅、银等金属挥发率的影响。试验结果如图 8 所示。

CaO 一方面可以调整渣的碱度,提高渣的熔点;另一方面可与锌渣中的硅酸锌、硫化锌发生置换反应从而置换出其中的氧化锌,使氧化锌进而被碳还原<sup>[9]</sup>。由图 8 可知,随着钙硅比增大,各金属挥发率呈上升趋势;当钙硅比达到 0.6 时,挥发率变化缓

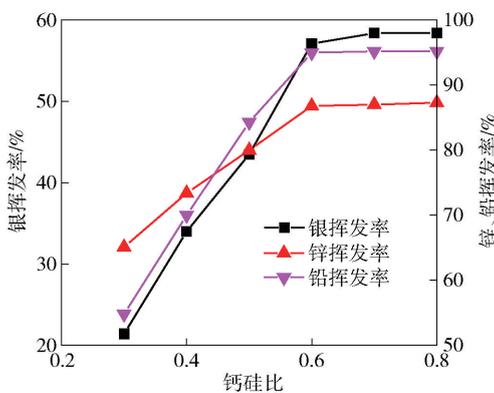


图8 钙硅比对烟化炉金属挥发率影响

慢,趋于平缓,因此最佳钙硅比选取为 0.6。

### 3.2.3 吹炼时间影响

控制炉温 1 250 ℃,粉煤率 13%,钙硅比 0.6,调整不同吹炼时间,考察吹炼时间对锌、铅、银等金属挥发率的影响。试验结果如图 9 所示。

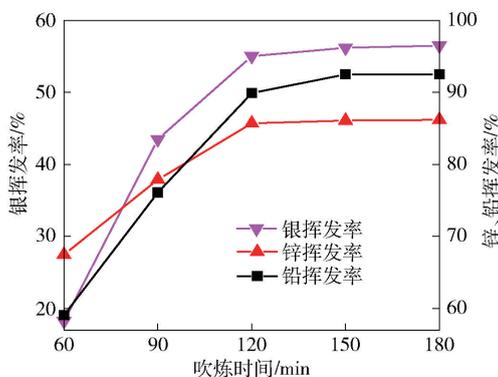


图9 吹炼时间对烟化炉金属挥发率影响

从图 9 可看出,吹炼时间越长,反应越充分,金属挥发率越高。但吹炼时间过长,熔渣温度会逐渐降低,铁等元素被还原,渣型变黏,排渣困难,因此最佳吹炼时间选取为 120 min。

在炉温 1 250 ℃、粉煤率 13%、钙硅比 0.6、吹炼时间 120 min 的最佳试验条件下,锌挥发率为 86.9%。水碎渣、烟化炉氧化锌烟尘化验分析结果见表 3,烟化炉烟尘 X 射线衍射分析结果如图 10 所示。

表3 水碎渣、氧化锌烟尘成分分析

项目	Zn	Pb	Ag/g·t <sup>-1</sup>	Fe	CaO	SiO <sub>2</sub>
水碎渣/%	1.79	0.01	17	34.6	14.51	23.3
氧化锌烟尘/%	79.6	2.87	359	1.56	2.85	1.89

由表 3 可知,烟化炉烟尘具有锌含量高、银和铅含量低等特点。

由图 10 可知,烟化炉烟尘中的锌主要以氧化锌

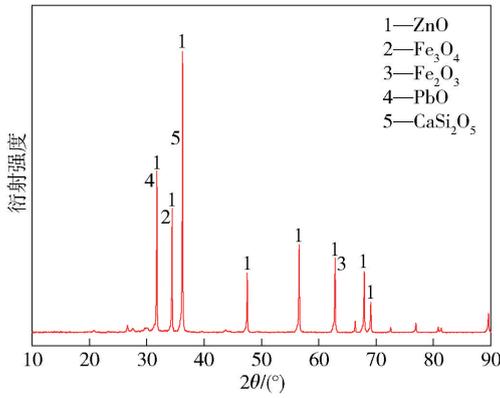


图10 烟化炉烟尘 XRD 图

形式存在,铅以氧化铅形式存在。烟尘可通过酸浸-除氟-除氯等工序回收金属锌,实现铅和银进一步富集。由于 XRD 检测限较高,Ag 等元素含量低,其物相组成未检测出来,故在衍射图谱上未显示出相关衍射峰。

## 4 结论

针对锌浸出渣采用粉煤富氧侧吹熔炼-烟化处理工艺存在有价金属走向分散、富集率低的问题,通过优化工艺控制参数,实现了铅、银主要富集在侧吹熔炼炉烟尘中,锌主要富集在烟化炉烟尘中,达到了有价金属分级、定向富集的目的。

1)侧吹熔炼炉最佳工艺参数:粉煤率 21%、富氧浓度 65%、炉温 1 250 ℃、熔炼时间 150 min。在

此条件下,铅、银挥发率分别达到 90.3%、86.5%,侧吹熔炼炉烟尘具有铅和银含量高、锌含量低等特点,可直接作为铅系统原料。

2)烟化炉最佳工艺参数:粉煤率 13%、钙硅比 0.6、吹炼时间 120 min。在此条件下,锌挥发率为 86.9%,烟化炉烟尘具有锌含量高、银和铅含量低等特点。

## [参考文献]

- [1] 蒋荣生,柴立元,贾著红,等. 烟化法处理铅锌冶炼渣的生产实践与探讨[J]. 云南冶金,2014,43(1):58-61.
- [2] 王旭明. 烟化炉处理湿法炼锌渣的工艺技术研究[J]. 云南冶金,2002(S1):38-39.
- [3] 徐华军,蒋文,曾庆辉,等. 大型回转窑处理锌出渣的生产实践[J]. 有色冶金节能,2020,36(4):31-33.
- [4] 刘生长. 富氧侧吹炉处理铅锌氧化原矿工艺的设计研究[J]. 湖南有色金属,2018,34(3):24-26.
- [5] 许良,马绍斌. 侧吹浸没熔烧炉+烟化炉处理锌渣技术[J]. 中国有色冶金,2021,50(2):40-44.
- [6] 王致娴. 常规湿法炼锌浸出渣中铅锌的真空碳热还原提取研究[D]. 西安建筑科技大学,2020.
- [7] 雷德君,梅恩涛. 曲靖烟化炉新工艺处理锌湿法渣生产实践[J]. 云南冶金,2009,38(S1):56-62.
- [8] 桂海平,袁胜利. 锌浸出渣火法处理银挥发初探[J]. 中国有色冶金,2015,44(4):57-61.
- [9] 冯双杰. 锌浸出渣侧吹熔化炉的设计[J]. 有色设备,2020,34(1):30-32.

# Experimental Study on Comprehensive Recovery of Zinc Leaching Residue by Oxygen-Enriched Side-Blown Smelting-Fuming Process

MA Feifei, DOU Qiangmin

**Abstract:** In view of the problems of dispersion and low enrichment rate of valuable metals in the zinc leaching residue of a zinc hydrometallurgy plant by oxygen-enriched side-blown smelting-fuming process of pulverized coal, industrial tests were carried out to investigate the effects of temperature, pulverized coal rate, oxygen-enriched concentration, calcium-silicon ratio and reaction time on the metal volatilization rate and the direction of valuable metals in the side-blown smelting furnace and fuming furnace. The results show that under the optimum conditions of pulverized coal rate of 21%, oxygen concentration of 65%, furnace temperature of 1 250 ℃ and time of 150 min, the volatilization rates of lead and silver in side-blown smelting furnace are 90.3% and 86.5%, respectively. Lead and silver are mainly enriched in the dust of side-blown smelting furnace. Under the optimum conditions of pulverized coal rate of 13%, calcium-silicon ratio of 0.6 and blowing time of 120 min, the zinc volatilization rate of side-blown smelting furnace reached 86.9%, and zinc is mainly enriched in fuming furnace dust.

**Key words:** zinc leaching residue; side-blown smelting; fuming furnace; dust; enrichment