

科研与开发

锌浸出渣挥发窑窑皮粘挂机理研究

姚维义¹ 唐谟堂¹ 胡立新² 刘智能² 何 静¹ 杨声海¹

(1. 中南大学冶金科学与工程系, 长沙 410083; 2. 株洲冶炼厂焙烧分厂, 株洲 412004)

摘要: 采用多种分析检测手段对锌浸出渣挥发窑内挂结的几层窑皮进行测试和化验, 确定了其化学成分、物相组成、熔点和黏度等物理化学性质; 深入分析了各层窑皮的挂结机理。熔体在重力作用下按密度分层, 在高温作用下按熔点分熔特性是窑皮形成和挂结护窑的理论基础。同时提出了影响各层窑皮分溶特性的各项技术条件。

关键词: 锌浸出渣; 挥发窑; 窑皮; 分熔理论

中图分类号: TQ171.623

文献标识码: A

Study on sticking mechanism of kiln crusts in zinc leached residue volatile kiln

YAO Wei-yi¹, TANG Mo-tang¹, HU Li-xin², LIU Zhi-neng², HE Jing¹, YANG Sheng-hai¹

(1. Department of Metallurgy Science and Engineering, Central south University, Changsha 410083, China;

2. Division of Roaster, Zhuzhou Smelter, Zhuzhou 412004, China)

Abstract: By various means of analysis and test, several layers of sticking kiln crust in zinc leached residue volatility kiln were made clear for their chemical compositions, phase components, and physicochemical properties, such as smelting point, viscosity, etc. And a thorough research on the sticking mechanism of kiln crusts was made in which the melt will be divided into layers according to their density under gravitation and partialsmelting will be made at high temperature according to smelting points. The theory on kiln skin formation and sticking to protect kiln is based on the above characteristics. Technological conditions effecting partialsmelting were found.

Key words: zinc leached residue; volatility kiln; kiln skin; partialsmelting theory

2000 年 7 月份, 由于偶然因素, 株洲冶炼厂锌焙烧分厂二号锌浸出渣挥发窑窑头 0~20 m 高温区内挂结了一层 50~100 mm 分布均匀、表面光滑的“窑皮”^[1,2]。窑皮的形成对窑体的耐火材料起到很好保护作用, 使该窑运转周期提高一倍以上。为了弄清此窑皮形成的机理及相应的技术条件, 笔者对挥发窑内均匀结圈的几层窑皮进行了深入研究, 基本确定挥发窑在运行过程中窑衬被侵蚀的情况, 窑皮的基本结构和成分和窑皮粘挂护窑机理。

1 试验材料及方法

1.1 试料

1.1.1 挥发窑炉料

挥发窑进窑物料为锌浸出渣和焦炭(质量比 2:1), 锌浸出渣含锌 22.62% (质量分数, 下同), 铁

26.06%, 二氧化硅 7.90%, 硫 5.99%, 除此之外还含有少量的铅、铜、氧化钙、氧化镁等(见表 1)^[3]。锌主要以铁酸锌和氧化锌的形式存在, 铁主要以铁酸锌和氧化铁的形式存在。硫主要以硫化锌、硫酸锌和其他难溶金属硫酸盐的形式存在。

1.1.2 窑皮及窑渣

窑皮有铁窑皮和铈窑皮两种。铁窑皮试样大部分被敲碎磨细过 0.9 mm 筛, 筛上物主要为粗铁粒(铁质量分数 > 90%), 筛下细粉主要为细铁粒和炉渣(炉渣脆, 易于磨细), 少量难于粉碎的为熔融后凝固的铁合金; 铈窑皮在反应带高温区是挂结在铁窑皮上, 在其他区域则是直接挂结在衬砖上。铈窑皮分为富锌和富铈两层, 均敲碎磨细过筛作为检测试样。窑渣中常包裹着一些残焦和从窑体上脱落的耐火砖碎块, 制样时通过手工选择除去。

表1 湿法炼锌常规流程锌浸出渣成分(质量分数)

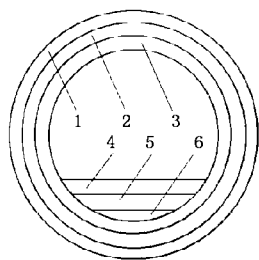
成分	Zn	Cd	Pb	Cu	Fe	S	O	CaO	MgO	SiO ₂	其他	总计
ZnS	1.75	—	—	—	—	0.86	—	—	—	—	—	2.61
ZnO	12.46	—	—	—	—	—	3.05	—	—	—	—	15.51
ZnO·Fe ₂ O ₃	4.91	—	—	—	8.41	—	4.82	—	—	—	—	18.14
ZnSO ₄	3.50	—	—	—	—	1.71	3.43	—	—	—	—	8.64
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	12.87	—	5.54	—	—	—	—	18.41
Fe ₂ (OH) ₄ SO ₄	—	—	—	—	4.78	1.37	5.47	—	—	—	0.16	11.78
CdO	—	0.14	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—	0.16
CuO	—	—	—	0.71	—	—	0.17	—	—	—	—	0.88
PbSO ₄	—	—	3.09	—	—	0.48	0.95	—	—	—	—	4.52
CaSO ₄	—	—	—	—	—	1.47	2.20	2.58	—	—	—	6.25
MgSO ₄	—	—	—	—	—	0.10	0.16	—	0.13	—	—	0.39
SiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.91	—	7.91
其他	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.80	4.80
总计	22.62	0.14	3.09	0.71	26.06	5.99	25.81	2.58	0.13	7.91	4.96	100

1.2 试验检测方法

分别对窑皮、窑渣试样进行化学成分分析、化学物相和 X 射线衍射分析、扫描电镜(SEM)分析、电子探针微区分析、熔点和黏度测定等。熔点的检测采用铂金片法(亦称试样变形法),其原理是将需检测的物料放在铂金片上,然后对铂金片进行电加热,物料在铂金片上逐渐被加热熔化。整个检测过程在显微镜观察下进行。

2 试验检测结果

2.1 窑皮直观结构



1—衬砖;2—铁窑皮;3—钨窑皮;4—窑渣;
5—钨体;6—富铁熔体

图1 窑体剖面图

成功挂上窑皮的挥发窑窑体断面结构如图1。铁外壳内为耐火砖,在高温区则为铬渣砖。衬砖体内侧是被熔体侵蚀了的残砖,其颜色深灰褐色(稍带紫蓝),铁窑皮与残砖紧密相连,相互渗透,残砖中可看到许多铁粒或铁块,铁窑皮中也有许多已被渣化了的残砖熔体。铁窑皮主体是细小的固态铁粒(有时为细小铁屑),被炉渣等低熔点物料粘结而成为海

棉状熔体。铁窑皮内侧是钨窑皮,其富锌层颜色稍黄白,富钨层颜色稍深灰,处在窑内最表层,富钨层有许多细小的玻璃状闪点(主要成分为 ZnS),这是判别钨窑皮的重要标志^[4]。在反应带高温区,窑底熔体大致可分为富铁熔体、钨和窑渣3层。

2.2 化学分析

表2 各层窑皮、窑渣的化学成分质量分数 %

元素	Fe	Zn	Al	Ca	Mg	Mn	Cu	As	Si	S
铁窑皮	75.62	0.83	2.57	0.83	0.49	1.57	1.31	1.29	1.97	1.48
富锌层	10.17	61.13	0.77	0.54	0.17	0.50	0.25	0.015	1.39	5.97
富钨层	21.83	34.48	1.63	1.96	0.67	1.67	0.43	0.018	3.73	18.44
窑渣	29.45	2.98	8.06	1.19	0.49	1.45	0.73	0.15	9.80	3.73
元素	Cr	Pb	C	Ni	Sn	Ti	K	Na	P	O
铁窑皮	0.083	0.053	0.26	0.029	0.016	0.04	0.120	0.103	0.60	10.07
富锌层	0.043	0.66	0.066	0.002	0.054	0.03	0.011	0.014	0.083	17.40
富钨层	0.011	0.16	0.045	0.01	0.012	0.11	0.21	0.089	0.052	14.10
窑渣	0.23	0.62	—	0.008	0.041	0.34	1.87	0.99	4.77	30.33

各层窑皮及窑渣的化学成分见表2。可知铁窑皮以铁为主,Fe质量分数>75%。钨窑皮富锌层含锌、铁、硫分别为61.13%、10.17%和5.97%。富钨层锌、铁、硫分别为34.48%、21.83%及18.44%。除去窑渣中的碎砖和残焦(含碳量高达61.43%)后的净窑渣成分为Fe 29.45%、Si 9.80%、Al 8.06%、P 4.77%及S 3.73%,另外还含有少量的Zn、Ca、Mg、Mn、Cu、K等,是以FeO-SiO₂-Al₂O₃三元系为主的多元素窑渣^[5],其中S主要以金属硫化物的形式进入窑渣中^[3]。

2.3 物相分析

从表 3 可以看出,铁窑皮中的铁主要以金属铁的形式存在(66.12%),其他形式的铁只占总铁的 9.50%,主要是与各种酸碱氧化物结合形成铁渣。硫窑皮富锌层中,锌主要以氧化锌的形式存在(56.63%),其次为硫化锌(13.42%),其他还有一部分铁酸锌(12.37%)和硅酸锌(6.62%),硫化铁的含量为 1.97%。而富硫层中的锌主要是以硫化锌的形式存在(42.0%),铁主要以金属铁(7.52%)和铁的氧化物(16.43%)形式存在,而硫化铁却很少(3.56%)。图 2 中很高的非晶主峰很可能是窑渣中的多元系硅酸盐窑渣。FeAl₂O₄ 为耐火砖中刚玉被铁浸蚀后的产物。从 X 衍射图还可看到,渣中有 ZnS-FeS 硫的成分,这说明锌主要以硫化锌的形式损失于窑渣中。

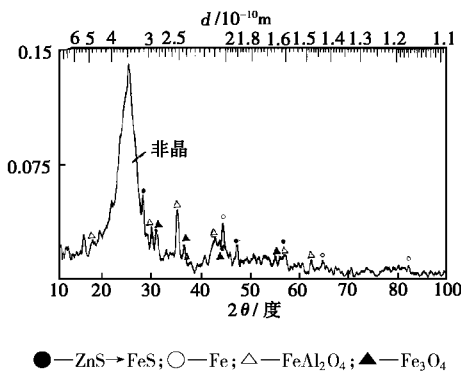


图 2 窑渣物相 X 衍射线谱图

表 3 各层窑皮、窑渣中元素铁和锌的物相组成质量分数 %

物相组成	铁元素						
	FeSO ₄ 中的铁	FeS 中的铁	FeO 中的铁	Fe ₃ O ₄ 中的铁	Fe ₂ O ₃ 中的铁	Fe 总量	
铁窑皮	66.12	0.07	1.58	3.76	3.64	0.45	75.62
富锌层	2.90	0.10	1.25	2.01	0.45	3.46	10.2
硫层	7.52	0.06	2.39	2.22	4.53	5.11	21.8
窑渣	5.26	0.13	1.89	0.78	3.00	0.30	11.36

物相组成	锌					
	ZnSO ₄ 中的锌	ZnS 中的锌	ZnO 中的锌	ZnSiO ₃ 中的锌	ZnFe ₂ O ₄ 中的锌	Zn 总量
富锌层	0.33	9.01	45.5	3.01	3.28	61.1
硫层	0.04	28.2	2.09	1.64	2.52	34.5

2.4 熔点检测

先将铁窑皮熔化分层,得铁液和铁渣后,分别进行熔点检测。窑渣也是先熔化与焦炭分离,然后再取底层的渣渣检测熔点。整个检测过程是在显微镜下观察进行的,可以测出物料的软化温度和熔点,每种物料用 3 个试样分别测验,然后取其平均值,其具体数据见表 4。从中可看出软化温度和熔点是从里

层向外,按铁合金、铁渣、硫层、窑渣的次序逐渐降低。

表 4 各层窑皮熔化温度 °C

材料	铁合金	铁渣	硫层	窑皮
软化点	> 1410	1292	1167	1140
熔点	1430	1390	1357	1300

3 讨论

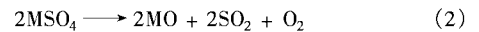
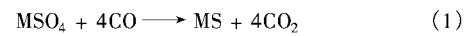
3.1 窑皮形成过程的物理化学变化

3.1.1 金属氧化物的还原

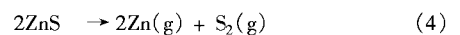
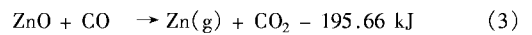
从氧化物的自由焐图^[6]可看出当温度低于 1 000℃,在强还原气氛中,金属铁就会先于锌被还原出来(相对于 FeO)。当温度上升到 1 100℃时物料中铁基本被还原(直接炼铁最高温度一般在 1 150℃,金属化率大于 90%^[7,8]),并以细小的固态颗粒混于物料中^[3]。在强还原气氛中只有当温度高于 1 200℃时,锌才会先于铁被还原出来。

3.1.2 硫化物的分解

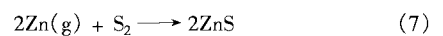
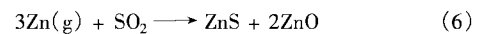
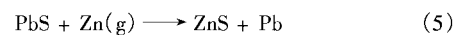
炉料中的硫酸盐进入挥发窑后在高温下会按下式分解:



从硫化物的自由焐图^[9]可以看出在温度约低于 1 200℃时,硫化物的稳定顺序应为 ZnS > Cu₂S > FeS > PbS。而在温度约高于 1 200℃时,情况恰恰相反:硫化物的稳定顺序为 Cu₂S > FeS > PbS > ZnS。这时 ZnS 发生分解。所以在挥发窑反应带高温区 ZnO 的还原和 ZnS 的分解都会达到高潮,同时挥发出大量的锌蒸气 and 少量硫蒸气。



大部分锌蒸气在风口燃烧又生成 ZnO。少部分遇到温度较低的窑壁(外壳淋水)时,锌蒸气与窑气中的一部分与 SO₂、S(g)及 PbS 等作用而又被硫化生成 ZnS^[10,11]。



生成的 ZnS 和 ZnO 一部分粘结于反应带和靠近反应带的窑壁熔体上,成为硫窑皮的组分,其他大部分进入烟道。

3.2 熔体的分熔和分层

在传统的挂渣护炉工艺中,炼铜转炉和炼钢转炉是很有特色的,尤其是炼钢转炉,应用挂渣技术

后,炼钢周期从1 000多炉上升到了2万~3万炉^[12],其基本原理就是熔体的分熔特性^[13,14]。一般来说熔体的相组成是不均匀的,其中既有高熔点相,也有低熔点相。固态熔体从开始出现液相到完全变成液相是在一个温度范围内完成的,而分熔现象就是熔体在升温过程中,低熔点相先熔化,并以一定速度与高熔点相分离,从未完全熔化的熔体中流出,并使其体积收缩,物相组成发生变化;留下的是高熔点相而使熔体的熔化温度升高。

在窑皮的挂结过程中,熔体也有分熔现象。锌浸出渣在窑内从低温带向高温带移动的时候,经历了从固态到软化再到完全熔化的过程。当物料熔化到一定程度的时候,就会挂结到炉衬上。这时铁窑皮和硫窑皮以及炉渣还未分离,融为一个整体。挂结上去的熔体在高温的作用下,不断熔化滴落。先熔下来的是低熔点相,剩下的是高熔点相而使窑皮的熔化温度升高。不断有熔体挂结到炉衬上去,又有低熔点相不断从窑皮上熔化滴落,最后形成了一个动态平衡,这样窑皮就挂结成功了。

高温熔体的分层现象,是由于在重力的作用下各组分密度不同而形成的。在挥发窑熔体中,主要成分为金属铁、氧化锌、硫化锌和炉渣等。部分熔化和未熔化的铁合金颗粒密度最大,夹裹着一部分炉渣处在熔体的最底层,而ZnS、ZnO、FeS等密度适中的物料与一部分金属铁和炉渣形成硫处在熔体的中层。而窑渣夹裹残焦密度最小,浮在熔体最上层。

3.3 窑皮的形成与挂结机理

按照各层窑皮的软化温度和熔点实测结果(表4),铁粒的熔点最高为1 430℃,铁粒间的粘结渣为1 390℃,而硫窑皮为1 353℃,移动的炉渣为1 300℃,由内向外逐步降低。开始熔化温度也是同样地从1 410、1 292、1 167、1 140℃逐步降低。这与熔体的分熔理论吻合。

窑皮实际形成过程大致分析如下:当物料随窑移动到反应带高温区时,熔体熔化程度加深,最底层铁粒由于密度最高,夹裹着炉渣向砖缝中渗透,紧接着不断有熔体被转动的挥发窑带上衬砖,熔体挂上窑壁后即按其分熔特性滴落,低熔点物料先滴落下来,最后剩下高含铁粒的熔体直接被火焰加热熔化,渗透程度加深,待衬砖腐蚀到一定厚度时,外壳淋水作用明显,渗透铁液凝固,铁窑皮根基形成。分熔与滴落过程不断重复,随即形成了铁窑皮。从高铁熔体上分离出来的物料,低熔点部分包裹着焦炭(按密度浮在最上层)形成窑渣(熔点1 300℃)随窑移动流

出窑外。熔点和密度都适中的部分粘结于铁窑皮之上形成硫窑皮。硫窑皮按密度在窑下部熔池中处在铁窑皮之上,按熔点也是先从熔体中滴落出来,所以逐渐从熔体中分离出来挂结在铁窑的表面,加上炉气中不断有生成的ZnS和ZnO往温度较低的窑壁上粘结,硫窑皮逐渐形成。在反应带以外的温度较低区域的窑壁上,由于达不到铁窑皮的熔点,所以只挂结一层硫窑皮。

窑皮的形成过程是一个熔体的分层与分熔的动态平衡过程,不断有熔体粘挂到窑壁上,也不断有低熔点物料滴落下来,铁粒也不断向底层移动浓缩,剩下的窑皮熔点愈来愈高,最后趋于稳定达到一个动态平衡。这种动态平衡也是与窑内温度密切相关的,窑温愈高滴落就愈多,高熔点相浓度也就愈大,窑皮也较薄,熔点自然升高。

4 结论

(1)铁窑皮主要含铁,是由细小的铁粒被炉渣粘结而成,而硫窑皮主要含锌、铁、硫(分别是由ZnS与其他金属硫化物、ZnO、炉渣等形成的富硫熔体)。

(2)熔体在重力作用下按密度分层,在高温作用下按熔点分熔。这种分层与分熔特性是窑皮形成和挂结护窑的理论依据。

(3)挥发窑内几层窑皮的形成和挂结与多项因素有关,其中主要有温度、温度梯度、鼓风量和风压、反应带淋水冷却作用和耐火砖气孔率等。

参考文献

- [1] 韩巍,刘喜会.湿法短窑应用复合矿化剂后窑皮的挂结与保护[J].水泥,1999,5:9~10
- [2] 陈友德.原料性能对窑内衬砖使用寿命的影响[J].水泥技术,1995(3):39~44
- [3] 孙倬,张驾,潘云从,等.重有色金属冶炼设计手册(铅锌卷)[M].北京:冶金工业出版社,1996.420
- [4] 徐采栋,林蓉,江大成.锌冶金物理化学[M].上海:上海科学技术出版社,1978.44
- [5] 王俭,彭怡强,毛裕文.渣图集[M].北京:冶金工业出版社,1989.68
- [6] 傅崇说.有色冶金原理[M].北京:冶金工业出版社,1984.45
- [7] 喻辅成.强化直接还原回转窑生产的途径[J].烧结球团,1999(1):32~35
- [8] 董方,王南,那树人.回转窑直接还原铁生产的试验研究[J].包头钢铁学院学报,1999(2):151~155
- [9] 商宝禄,季玮.冶金过程原理[M].西安:西北工业大学出版社,1986.47

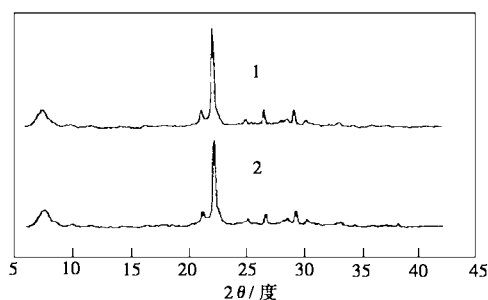
β 沸石。

1.3 β 沸石的表征

通过X射线衍射(XRD粉末法)对样品进行物相检测,以按经典方法合成的 β 沸石标样(抚顺石油三厂)作结晶度测定的外标,以样品特征衍射峰测定结晶度。采用X射线粉末衍射仪(北大青鸟BDX3200型), $\text{CuK}\alpha$ 辐射,Ni滤波,管压为36 kV,管电流20 mA,步宽 0.01° 。晶相测定扫描范围 2θ 为 $5^\circ \sim 45^\circ$,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。相对结晶度测定扫描范围 2θ 为 $20.2^\circ \sim 24.6^\circ$,扫描速度为 $0.5^\circ/\text{min}$,以 $2\theta = 22.4^\circ$ 左右特征衍射峰的峰面积正比于样品的峰面积,计算出样品的相对结晶度。

2 结果与讨论

图1是实验室合成 β 沸石与 β 沸石标样的XRD谱图。由图可见该 β 沸石结晶良好,没有杂晶,表明在合适的条件下可合成出高结晶度的 β 沸石。



1—实验室合成 β 沸石;2—标样 β 沸石

图1 β 沸石的XRD谱图

2.1 模板剂用量对 β 沸石相对结晶度的影响

在 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 及 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比相同条件下,引入不同模板剂用量,晶化均采用两段晶化法,测定合成的 β 沸石产品的相对结晶度,见图2。

从图2可以看出在相同的晶化条件下,随着模板剂用量的增加, β 沸石的相对结晶度逐渐增加,当用量达到某一值时, β 沸石相对结晶度迅速增加,此后随模板剂用量的继续增加, β 沸石相对结晶度增加趋势减弱,这表明模板剂用量达一定程度后趋于过量。对模板剂的作用机理,国内外到目前为止尚不十分清楚,一种模板剂可以合成多种沸石,而不同

模板剂也可合成出同一种沸石。Pereze等人^[7]在研究合成 β 沸石的成核机理时提出,TEA⁺首先在液相中与硅酸根或多硅酸根结合形成化合物,再与溶解的铝结合。在TEAOH的协同作用下,经由一系列中间过渡态而形成 β 沸石微晶核,其中TEAOH及其阳离子诱导了 β 沸石的成核和晶体生长并起着平衡 β 沸石骨架负电荷的作用。由于TEAOH的分子大小与 β 沸石的直孔道尺寸十分接近,因此可认为TEAOH直接诱导了 β 沸石十二元环直孔道的形成。

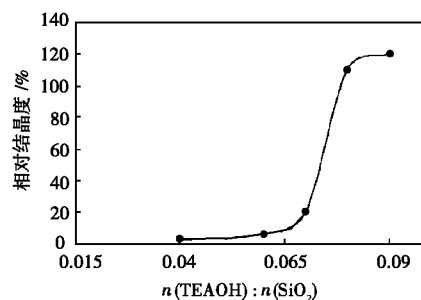


图2 模板剂用量对 β 沸石相对结晶度的影响

2.2 水硅比对 β 沸石结晶度的影响

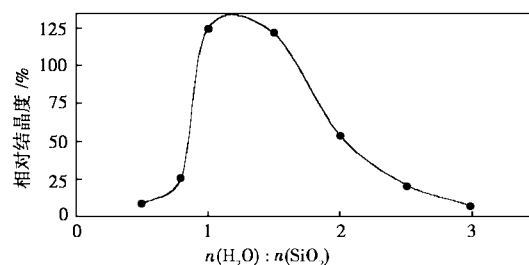


图3 水硅比对相对结晶度的影响

体系投料组成在其他条件相同下采用不同水用量,晶化均采用两段晶化法,测得合成 β 沸石产品的相对结晶度,见图3。从图3可以看出,在其他条件相同的情况下,体系水硅比对合成 β 沸石的结晶度有重要影响。不同水硅比, β 沸石产品结晶度相差极大。因为水用量的多少,直接影响到硅胶表面的润湿程度和体系pH值的高低。 $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2)$ 在2.0~2.5对生成相对结晶度超过100%的 β 沸石最有利。这表明适量的水可以得到较高的体系的模板剂浓度,有利于体系模板剂分子形成板状胶束,对

(上接第29页)

- [10] 赵天从. 重金属冶金学(下册)[M]. 北京:冶金工业出版社, 1981. 134
- [11] 东北工学院有色金属冶炼教研室. 铅冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 1976. 220

- [12] 杨文远, 郑从杰, 樊永忠. 转炉溅渣护炉技术研究[J]. 钢铁研究学报, 1998(3): 8~12
- [13] 王书桓, 李福民, 王硕明. 基于分熔理论的溅渣护炉渣调整技术[J]. 河北理工学院学报, 2000(增刊): 12~16
- [14] 吴胜文, 马润宏, 金山同. 转炉溅渣层炉渣的分熔现象[J]. 钢铁研究学报, 1998(3): 8~12