含铅固废协同冶炼过程 PbO-CaO-SiO₂-Fe₂ O₃-ZnO 五元渣系相平衡研究[®]

⁷ 羊¹, 唐朝波¹, 陈永明¹, 叶龙刚², 杨声海¹, 何 静¹

(1.中南大学 冶金与环境学院,湖南 长沙 410083; 2.湖南工业大学 冶金与材料工程学院,湖南 株洲 412007)

摘 要:在1000~1250℃范围内,采用高温平衡-淬冷-EDS方法研究了含铅固废协同冶炼过程 PbO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃-ZnO 五元渣系在空气 气氛下的相平衡规律。研究结果表明,渣中存在的主要物相有尖晶石(Zn_xFe_{3-y}O_{4+z})、红锌矿(ZnO)、黄长石(Pb_xCa_{2-x}Zn_xSi₂O₇)、赤铁矿(Fe₂O₃)、磁铁铅矿(PbFe₁₀O₁₆)和硅钙石(Ca_{2-t}Pb_tSiO₄)。在1250℃、1200℃、1170℃、1130℃和1100℃下,PbO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃-ZnO 体系的液相点分布测试结果与 MTDATA6.0 软件模拟液相线基本吻合。在1000~1250℃范围内,随着结晶过程的进行,PbO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃-ZnO 体系液相成分中 Fe₂O₃ 含量从 16.83%减少到 7.67%,ZnO 含量从 7.62%减少到 2.98%,(PbO+CaO+SiO₂)含量 从 75.55%增加到 89.36%。

关键词:炼锌渣;铅;锌;PbO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃-ZnO 炉渣;相平衡;液相线;物相组成
 中图分类号:TF812
 文献标识码:A
 doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2020.01.021
 文章编号:0253-6099(2020)01-0088-04

Phase Equilibrium of PbO-CaO-SiO₂ -Fe₂ O₃ -ZnO System During Synergetic Smelting of Lead-Containing Solid Wastes

LUO Yang¹, TANG Chao-bo¹, CHEN Yong-ming¹, YE Long-gang², YANG Sheng-hai¹, HE Jing¹ (1.School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2.School of Metallurgy and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, Hunan, China)

Abstract: The phase equilibrium law of PbO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃-ZnO system in air atmosphere during synergetic smelting of lead-containing solid wastes was studied by using high temperature equilibrium-quenching-EDS at the temperature range of $1000 \sim 1250$ °C, with the mass ratios of CaO/SiO₂=0.20 and PbO/(CaO+SiO₂)= 5.43. It is found that spinel (Zn_xFe_{3-y}O_{4+z}), zincite (ZnO), melilite (Pb_vCa_{2-v}Zn_wSi₂O₇), hematite (Fe₂O₃), magnetoplumbite (PbFe₁₀O₁₆), dicalcium silicate (Ca_{2-t}Pb_tSiO₄) are the predominant phases in the slag. And the liquid-phase point distribution of PbO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃-ZnO system at 1 250°C, 1 200°C, 1 170°C, 1 130°C and 1 100 °C are in good agreement with those simulated by MTDATA 6.0. At the temperature range of 1 000~1250 °C, contents of Fe₂O₃ and ZnO in the liquid of PbO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃-ZnO system fell down respectively from 16.83% and 7.62% to 7.67% and 2.98% during the crystallization process, while the content of (PbO+CaO+SiO₂) rises from 75.55% to 89.36%.

Key words: zinc-smelting slag; lead; zinc; PbO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃-ZnO slag; phase equilibrium; liquidus; phase compositions

作为当前主流炼锌工艺,湿法炼锌过程中会产生 大量低品位铅银渣^[1]、铁矾渣^[2-3]、针铁矿渣^[4],其中 所含的 Cu、Cd、Pb、Zn、As 等重金属离子对环境存在巨 大危害^[5],因此资源化处置这些炼锌渣势在必行。目 前工业上处置湿法炼锌渣的主要方法有湿法工艺^[6] 和火法工艺^[7],其中湿法工艺流程长、处置量小;火法 工艺运营成本高、经济适用性差^[8]。利用铅冶炼厂氧 化炉的热效应将炼锌渣加入到铅冶炼系统中搭配处 理^[9-11],浸出渣的搭配比例最高可达 60%~70%,该方 法经济适用性好,工业应用前景广阔。铅系统搭配炼

① 收稿日期:2019-08-03
 基金项目:湖南省杰出青年基金(2018JJ1044);广东省应用型科技研发专项(2016B020242001)
 作者简介:罗 羊(1992-),男,江西吉安人,硕士研究生,主要从事有色金属清洁冶金研究。
 通讯作者:唐朝波(1973-),男,湖南武冈人,副教授,主要从事无污染冶金及精细冶金研究工作。

89

锌渣处置工艺由于湿法炼锌渣的引入会形成 PbO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃-ZnO 渣(以下简称五元渣系),该渣中 Pb、Zn 等元素的反应行为和分配行为^[12]、高锌渣的理 化性质和调控规律及高温相平衡规律尚不清楚,因此 对五元渣系的研究具有重大理论意义。本文采用高温 平衡/淬冷/分析技术^[13]研究了五元渣系的相平衡规 律,以期为铅锌混合熔炼工艺及铅系统搭配处置湿法 炼锌渣工艺提供参考及指导。

1 实验流程与设备

1.1 实验流程

五元渣系的制备流程如图1所示。制备该五元渣 的氧化物粉末均为高纯氧化物,其中 CaO 粉末需在 1000 ℃下恒温一定时间以脱除结晶水。为了避免高 温实验过程中 PbO 挥发问题,在 785 ℃下按比例制备 了一定量的 PbSiO, 渣, 然后将 PbSiO, 渣与其它氧化 物粉末按比例混合,并用压样机压制成质量0.5g左右 的混合物。根据相图软件 MTDATA 6.0 计算的相图 (见图2),在尖晶石单相区选择了6个混合物组成点 来研究该相区的相平衡规律,混合物组成(配料比例 CaO/SiO₂=0.2、PbO/(CaO+SiO₂)=5.43)如表1所示, 在伪三元相图中的分布如图 2 所示。混合物放在铂坩 埚中并用铂丝悬挂在立式淬火炉的恒温区,恒温一定时 间达到平衡后,张紧刚玉管顶部的铂丝,使盛放试样的 铂制吊篮掉入冰水中急冷,然后干燥并用环氧树脂固 定,采用传统的金相磨削和抛光技术,制备了易于电镜 观察的试样抛光截面[14-16]。

为了确保恒温过程中试样达到平衡,采用两步控 温技术,首先在 800 ℃下恒温 2 h 预熔,使产生的第一 批液态将 PbO 熔入熔体中,避免 PbO 直接暴露在高温 中而挥发,然后升温到预期温度平衡一定时间。此外 为了进一步确保平衡的实现,检测时在每个物相上测







表1 混合物组成(质量分数)/%

混合物编号	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	ZnO	PbO	CaO	SiO_2
1	19.0	2.0	66.71	2.05	10.24
2	21.0	5.0	62.49	1.92	9.59
3	15.0	10.0	63.34	1.94	9.72
4	12.0	15.0	61.65	1.89	9.46
5	22.0	10.0	57.43	1.76	8.81
6	20.0	15.0	54.90	1.68	8.42

定 3~5 个成分点,取其均值,如果它们之间的误差在 5%以内,则基本达到平衡,否则延长平衡时间^[17]。

所有样品微观结构形貌和能谱检测均采用 TESCAN MIR3EMU型场发射扫描电镜系统和 Oxford-Max20 能谱系统。

1.2 实验设备

实验主要设备为一台 1 700 ℃ 立式淬火炉(深圳 市科晶智达科技有限公司 GSL-1700X-80VT)^[18]。S 型工作热电偶直接放置在样品旁边,用来测定样品温 度,并且每隔一段时间用标准热电偶对 S 型工作热电 偶进行校定。实验前用该 S 型工作热电偶测定了刚玉 管中间段的温度分布,测定结果如图 3 所示,恒温区并 非在刚玉管正中间,而是向上偏移了 3 cm。



2 实验结果与讨论

2.1 液相点分布

采用高温平衡/淬冷/分析技术对铅系统搭配处理 炼锌渣渣型(PbO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃-ZnO,CaO/SiO₂=0.2、 PbO/(CaO+SiO₂) = 5.43)进行了研究。研究结果表 明,该渣型在1000~1250 ℃范围内存在的主要结晶 物相有尖晶石(Zn_xFe_{3-y}O_{4+z})、红锌矿(ZnO)、黄长石 (Pb_vCa_{2-v}Zn_wSi₂O₇)、赤铁矿(Fe₂O₃)、磁铁铅矿 (PbFe₁₀O₁₆)、硅钙石(Ca_{2-v}Pb_vSiO₄),各结晶物相组成 见表 2。在1000~1250 ℃范围和空气气氛条件下,尖 晶石(Zn_xFe_{3-y}O_{4+z})和黄长石(Pb_vCa_{2-v}Zn_wSi₂O₇)的相 组成分别接近于锌铁尖晶石(ZnFe₂O₄)和锌黄长石 (Ca₂ZnSi₂O₇);磁铁铅矿和硅钙石的相组成分别接近 于 PbFe₁₀O₁₆和 Ca_{2-v}Pb_vSiO₄;红锌矿和赤铁矿的化合 物组成中绝大部分为 ZnO 和 Fe₂O₃。

表 2 五元渣系中物相的元素含量(质量分数) /%

物相	0	Pb	Ca	Si	Fe	Zn
尖晶石	29.22			_	44.36	26.42
黄长石	21.79	—	_	—	—	78.21
红锌矿	37.16	9.23	20.27	15.82	_	17.53
磁铁铅矿	34.42	_	—	_	65.58	_
赤铁矿	27.93	22.07	—	_	47.45	2.56
硅钙石	21.84	61.30	7.66	9.20		_

将炼锌渣渣型五元渣系在1000~1250 ℃范围内的液相组成绘制在 MTDATA6.0 计算的相图中,如图4 所示。



从图 4 可以看出, MTDATA 6.0 计算的等温液相 线和实验测定的液相点分布比较吻合, 其中 1 200 ℃、 1 170 ℃、1 130 ℃下的液相点吻合效果优于 1 250 ℃、 1 100 ℃下的液相点。

2.2 结晶过程分析

为了了解五元渣系中物相的结晶过程,选择了不同的原始组成点进行实验研究。图 5 为这些原始组成 点结晶过程的液相成分变化,从图可知五元渣系在 1000~1250℃范围内随着结晶过程的进行,液相成分 中 Fe₂O₃和 ZnO 含量逐渐减少,(PbO+CaO+SiO₂)含量 逐渐增加,混合物 5 的结晶过程中 Fe₂O₃ 含量从 16.83% 减少到 7.67%,ZnO 含量从 7.62%减少到 2.98%,(PbO+ CaO+SiO₂)含量从 75.55%增加到 89.36%。



图 6 为原始组成点结晶过程的物相变化。原始组 成点1结晶过程中首先析出了尖晶石(Zn,Fe_{3-x}O_{4+x}) 相和磁铁铅矿(PbFe10O16)相,液相点到达 Spi/M-P 的 界线上,继续降温最后析出尖晶石(Zn,Fe3,,O4+,)相、 磁铁铅矿($PbFe_{10}O_{16}$)相和赤铁矿(Fe_2O_3)相,此时液 相点到达三元无变量点上,这个三元无变量点是尖晶 $\overline{T}(Zn_rFe_{3-r}O_{4+r})$ 相、磁铁铅矿(PbFe₁₀O₁₆)相和赤铁矿 (Fe₂O₃)相对应相区的交点。原始组成点2结晶过程 中首先析出尖晶石(Zn_xFe_{3-v}O_{4+z})相,然后析出尖晶石 (Zn_{*}Fe_{3-v}O_{4+z})相和磁铁铅矿(PbFe₁₀O₁₆)相,液相点到 达 Spi/M-P 的界线上,继续降温最后析出尖晶石 (Zn_xFe_{3-x}O_{4+z})相、磁铁铅矿(PbFe₁₀O₁₆)相和硅钙石 (Ca₂₋₁Pb₁SiO₄)相,此时液相点到达三元无变量点上, 这个三元无变量点是尖晶石 $(Zn_{r}Fe_{3-r}O_{4+r})$ 相、磁铁铅 \hat{u} (PbFe₁₀O₁₆)相和硅钙石(Ca_{2-t}Pb_tSiO₄)相对应相区 的交点。原始组成点3在1070~1170℃范围内的结 晶物相都是尖晶石(Zn, Fe3, O4+)相。原始组成点4 结晶过程中首先析出尖晶石(Zn_xFe_{3-y}O_{4+z})相,降温到 1070 ℃时体系析出尖晶石(Zn_xFe_{3-x}O_{4+z})相、红锌矿 (ZnO)相和黄长石 $(Pb_{n}Ca_{2-n}Zn_{w}Si_{2}O_{7})$ 相,此时液相点 到达 Spi/Zin/Mel 三元无变量点上,这个三元无变量 点是尖晶石 $(Zn_{*}Fe_{3-v}O_{4+z})$ 相、红锌矿(ZnO)相和黄长 石($Pb_{r}Ca_{2,r}Zn_{r}Si_{2}O_{7}$)相对应相区的交点。原始组成 点 5 和原始组成点 6 结晶过程中首先析出尖晶石 ($Zn_xFe_{3-y}O_{4+z}$)相,然后析出尖晶石($Zn_xFe_{3-y}O_{4+z}$)相和 黄长石($Pb_vCa_{2-v}Zn_wSi_2O_7$)相,根据三元相图的一般规 律意味着此时液相组成点达到了 Spi/Mel 界线上。



图 6 尖晶石 ($Zn_x Fe_{3-v}O_{4+z}$)相区结晶过程的物相

这些原始组成点的结晶路线呈发散状,其中原 始组成点 6 和 4 的结晶路线分别与 Spi/Mel 界线、 Spi/Zin 界线相交,原始组成点 1 和 2 的结晶路线都和 Spi/M-P 界线相交。

3 结 论

1) PbO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃-ZnO 五元渣系中存在的 主要物相有尖晶石($Zn_xFe_{3-y}O_{4+z}$)、红锌矿(ZnO)、黄 长石($Pb_vCa_{2-v}Zn_wSi_2O_7$)、赤铁矿(Fe_2O_3)、磁铁铅矿 ($PbFe_{10}O_{16}$)、硅钙石($Ca_{2-v}Pb_vSiO_4$),尖晶石的相组成 接近于锌铁尖晶石(Fe_2O_3 66.60%,ZnO 33.40%)。

2) MTDATA 6.0 计算的等温液相线和实验测定的液相点分布比较吻合,其中1200 ℃、1170 ℃、1130 ℃
 下的液相点吻合效果优于1250 ℃、1100 ℃下的液相点。

3)在1000~1250℃范围内,随着结晶过程的进行,PbO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃-ZnO体系液相成分中Fe₂O₃和ZnO含量逐渐减少,(PbO+CaO+SiO₂)含量逐渐增加,如Fe₂O₃含量从16.83%减少到7.67%,ZnO含量从7.62%减少到2.98%,(PbO+CaO+SiO₂)含量从75.55%增加到89.36%。

参考文献:

- Wang S L, Gao X, Zhao Q, et al. Extraction process for a variety of elements from lead-silver slag[J]. Modern Chemical Industry, 2015, 35(1):80-83.
- [2] Pappu A, Saxena M, Asolekar S R. Jarosite characteristics and its utilization potentials[J]. Science of the Total Environment, 2006,359 (1):232-243.
- [3] Asokan P, Saxena M, Asolekar S R. Hazardous jarosite use in developing nonhazardous product for engineering application [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006,137(3):1589-1599.
- [4] Montanaro L, Bianchini N, Rincon J M, et al. Sintering behavior of pressed red mud wastes from zinc hydrometallurgy[J]. Ceramics International, 2001,27(1):29–37.
- [5] MIN Xiao-Bo, XIE Xian-de, CHA Li-yuan, et al. Environmental availability and ecological risk assessment of heavy metals in zinc leaching residue[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013,23(1):208-218.
- [6] 张二星,焦 芬,覃文庆. 锌浸出渣中浮选回收银的试验研究[J].
 矿冶工程, 2015,35(6):64-67.
- [7] 曹晓恩,洪陆阔,周和敏,等. 铁矾渣热分解过程研究[J]. 矿冶工
 程, 2016,36(2):67-70.
- [8] 陈永明. 盐酸体系炼锌渣提铟及铁资源有效利用的工艺与理论研究[D]. 长沙:中南大学冶金科学与工程学院, 2009.
- [9] 游力挥. 科明科公司特雷尔冶炼厂新的铅冶炼系统[J]. 中国有 色冶金, 2004,33(3):40-46.
- [10] 刘 博. 搭配处理氧化锌浸出渣研究[J]. 湖南有色金属, 2000, 29(4):6-7.
- [11] 晏祥树,陈春林. 锌浸出渣火法处理工艺探讨[J]. 中国有色冶金, 2012,41(5):58-62.
- [12] 郭路路,陈永明,何 静,等.含铅固废还原固硫混合熔炼工艺研究[J].矿冶工程,2017,37(5):82-85.
- [13] Jak E, Hayes P C. Phase equilibria determination in complex slag systems[J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy, 2004,117 (1):1-17.
- Jak E, Hayes P C. Experimental Study of Phase Equilibria in the PbO-ZnO-"Fe₂O₃"-CaO-SiO₂ System in Air for High Lead Smelting Slags(CaO/SiO₂ = 0.35 and PbO/(CaO+SiO₂)= 5.0 by Weight)[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2002,33(6):817–825.
- [15] Perez-Labra M, Romero-Serrano A, Hernandez-Ramirez A, et al. Effect of CaO/SiO₂ and Fe/SiO₂ ratios on phase equilibria in PbO-ZnO-CaO-SiO₂-"Fe₂O₃" System in Air[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012,22(3):665-674.

(下转第100页)

氧化钙和氧化镁的加入有助于工业铜渣中弱磁性 铁橄榄石向强磁性镁铁尖晶石转变,提高铜渣中二次 铁资源的回收率。后续的系统性实验表明,铜渣改质 前成分调节的最优化体系可控制在如下范围:通过加 入氧化钙将铜渣碱度(CaO/SiO₂)控制在 1.8~2.1 之 间;通过加入氧化镁将铜渣中 Fe₂O₃ 与 MgO 质量比控 制在 3.6~5.3 之间^[12]。为降低成本,实际生产过程中 可通过添加富氧化钙和富氧化镁的其他物质,如镁渣、 高碱度钢渣等,以满足工业铜渣中氧化钙和氧化镁的 添加需求。综合以上分析可知,工业铜渣进行成分调 节后的固相改质工艺具有可行性,并有较好的经济效 益和环境效益。

3 结 论

 1)通过对工业铜渣成分改质后再焙烧的方式,能 够使工业铜渣中难以磁选的铁橄榄石向镁铁尖晶石转 变,后者可经过磁选有效分离。

 3)碱度变化对改质铜渣中矿物相生成具有决定 性作用,随着碱度提高,改质后铜渣中硅酸二钙相和铁 酸二钙相含量增多,镁铁尖晶石生成量减小。

3) 改质后铜渣的磁选产率和回收率显著提升。

参考文献:

[1] 韩 伟,秦庆伟. 从炼铜炉渣中提取铜铁的研究[J]. 矿冶, 2009,

(上接第91页)

- [16] Jak E, Zhao B, Hayes P C, et al. Experimental Study of Phase Equilibria in the PbO-ZnO-"Fe₂O₃"-(CaO +SiO₂) System in Air for the Lead and Zinc Blast Furnace Sinters(CaO/SiO₂ Weight Ratio of 0.933 and PbO/(CaO+SiO₂) Ratios of 2.0 and 3.2) [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2003,34(4):383-397.
- [17] Jak E, Hayes P C. Experimental Liquidus in the PbO-ZnO-"Fe₂O₃"-(CaO+SiO₂) System in Air, with CaO/SiO₂=0.35 and PbO/(CaO+ SiO₂)=3.2[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2002,

(上接第95页)

[11] Cañizares P, Pérez A, Camarillo R, et al. Simultaneous recovery of cadmium and lead from aqueous effluents by a semi-continuous laboratory-scale polymer enhanced ultrafiltration process [J]. Journal of Membrane Science, 2008,320(1):520-527.

[12] Bazzicalupi C, Biagini S, Bianchi A, et al. Binding of H⁺ and Zn(II) ions with a new fluorescent macrocyclic phenanthrolinophane[J]. Dalton Transactions, 2010,39(42):10128-10136. 18(2):9-12.

- [2] 叶雪均,秦华伟,杨俊彦,等.从某混合铜渣中回收铜铁的试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2013,33(3):46-49.
- Semykina A, Nakano J, Sridhar S, et al. Confocal Microscopic Studies on Evolution of Crystals During Oxidation of the FeO-CaO-SiO₂-MnO Slags[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2010,41 (5):940–945.
- [4] Semykina A, Shatokha V, Iwase M, et al. Kinetics of oxidation of divalent iron to trivalent state in liquid FeO-CaO-SiO₂ slags[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2010,41(6):1230–1239.
- [5] 詹保峰,黄自力,杨 孽,等. 焙烧-浸出-磁选回收铜渣中的铁[J]. 矿 冶工程, 2015,35(2):103-106.
- [6] 刘慧利,胡建杭,王 华,等. 铜渣氢气还原过程中的物相转变[J]. 过 程工程学报, 2012,12(2):265-270.
- [7] 许 冬,春铁军,陈锦安. 铜渣高温快速还原焙烧-磁选回收铁的 研究[J]. 矿冶工程, 2017,37(1):89-91.
- [8] 杨慧芬,景丽丽,党春阁. 铜渣中铁组分的直接还原与磁选回收[J].中国有色金属学报, 2011,21(5):1165-1170.
- [9] 王 苗,杨双平,庞锦琨.火法铜渣改质还原提铁试验研究[J]. 矿冶工程,2019,39(1):98-101.
- [10] 李 琛,韩俊伟,刘 维,等. 硫化沉淀法回收锌浸出液中的铜[J]. 矿冶工程, 2019,39(1):102-105.
- [11] 刘钰琛. 熔融还原铁水中 Si 含量的影响因素分析及控制[J]. 现 代冶金, 2011,39(4):4-7.
- [12] 蒋 亮,陈宇红,韩凤兰,等. 一种复合添加剂改质后回收铜渣中 铁的方法:中国, CN109880999A[P]. 2019-06-14.

引用本文: 蒋 亮, 鄢 洁, 李鹏翔, 等. 工业铜渣固相改质后分离铁的 实验研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(1):96-100.

33(6):851-863.

[18] Xia L, Liu Z, Taskinen P. Solubility study of the halite and wurtzite solid solutions in the MgO-ZnO system within temperature range from 1 000 to 1 600 ℃[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016,687:827-832.

引用本文: 罗 羊,唐朝波,陈永明,等. 含铅固废协同冶炼过程 PbO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃-ZnO 五元渣系相平衡研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(1): 88-91.

[13] Bouzerar R, Ding L, Jaffrin M Y. Local permeate flux-shear-pressure relationships in a rotating disk microfiltration module: implications for global performance[J]. Journal of Membrane Science, 2000,170 (1):127-141.

引用本文: 钦梦园,邱运仁. 剪切强化络合-超滤技术处理含锰废水[J]. 矿冶工程, 2020,40(1):92-95.