

© 魏昶 王吉坤 编著

# 湿法炼锌理论 Zinc Hydrometallurgy 与应用

云南科技出版社

# 湿法炼锌理论与应用

魏 昶 王吉坤 编著



云南科技出版社

·昆明·

**图书在版编目(CIP)数据**

湿法炼锌理论与应用/魏昶,王吉坤编著. —昆明:  
云南科技出版社, 2003. 7  
ISBN 7-5416-1830-6

I. 湿... II. ①魏...②王... III. 炼锌—湿法冶金  
IV. TF813.032

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 057120 号

云南科技出版社出版发行

(昆明市环城西路 609 号云南新闻出版大楼 邮政编码:650034)

云南国浩印刷有限公司印刷 全国新华书店经销

开本:850mm×1168mm 1/32 印张:10.625 字数:250 千字

2003 年 7 月第 1 版 2003 年 7 月第 1 次印刷

印数:1~3 000 定价:28.00 元

## 前 言

湿法炼锌是锌冶炼中主导的冶炼技术和方法,目前世界上金属锌产量中湿法炼锌占 80%。我国是锌资源大国,云南省锌资源居全国首位,自 1992 年以来,我国金属锌产量居世界第一,产量达 200 万吨,湿法炼锌取得了长足的进步,但湿法炼锌理论与技术方面的论著极少。编著者在 1996 年出版《锌冶金学》的基础上,总结了多年的科研、教学、实践的经验,编写了《湿法炼锌理论与应用》一书,该书全面阐述了湿法炼锌的基本原理、基本技术、基本工艺和主要设备,并结合生产实践,总结了实践中的技术与控制条件,着重介绍了湿法炼锌的新技术、新工艺、新设备。本书突出了时代特征和行业特征,具有科学性,可供从事湿法炼锌生产实践、本专科高年级学生、研究生以及相关科技人员参考,本书是一本可读性强的专业书籍。

本书在编著过程中,得到了昆明理工大学材料与冶金工程学院领导的支持和鼓励,同时得到了云南冶金集团总公司领导的关心,并由云南省冶金集团总公司教授级高工王吉坤统稿、审校和撰写了第一章、第四章第四节。同时云南驰宏锌锗有限公司沈立俊总工,云南兰坪铅锌公司蒋明华副总经理给予了大力的关心和帮助,在此真诚地表示感谢。

由于编著者水平有限,加上时间仓促,错误和不妥之处在所难免,恳请读者指正。

编 者

# 目 录

1 概论 .....	1
1.1 炼锌技术的起源 .....	1
1.2 世界锌工业的发展 .....	2
1.3 锌资源 .....	5
1.4 锌的用途 .....	6
1.5 世界锌的产量与消费量 .....	7
1.6 锌冶炼的原料 .....	8
1.7 炼锌方法 .....	13
2 锌及其主要化合物的性质 .....	16
2.1 锌的结构与物理化学性质 .....	16
2.1.1 锌的原子、离子及晶体结构 .....	16
2.1.2 锌的热力学性质 .....	18
2.1.3 锌的物理性质 .....	22
2.2 锌的耐蚀性 .....	24
2.3 锌中的杂质及其影响 .....	28
2.3.1 铅对锌的影响 .....	28
2.3.2 铁对锌的影响 .....	29
2.3.3 其他元素对锌的影响 .....	31
2.4 锌的主要化合物 .....	31
3 锌精矿的沸腾焙烧 .....	33
3.1 概述 .....	33
3.2 锌精矿的配料 .....	33
3.3 锌精矿的干燥 .....	35
3.3.1 干燥的目的与方法 .....	35

3.3.2	固体物料干燥的机理 .....	37
3.3.3	圆筒干燥密的构造及工作原理 .....	39
3.3.4	锌精矿的破碎与筛分 .....	40
3.4	硫化锌精矿的焙烧 .....	41
3.4.1	硫化锌焙烧的热力学 .....	42
3.4.2	硫化锌焙烧的动力学 .....	50
3.4.3	伴生矿物在焙烧过程中的行为 .....	57
3.4.4	硫化锌精矿的沸腾焙烧 .....	67
4	湿法炼锌浸出过程 .....	116
4.1	浸出实质与方法 .....	116
4.2	锌焙烧矿的浸出 .....	118
4.2.1	浸出反应的热力学 .....	118
4.2.2	金属氧化物、铁酸盐、砷酸盐、硅酸盐在酸浸过程中的 稳定性 .....	124
4.2.3	锌原料中各组分在浸出过程中的行为 .....	126
4.2.4	浸出过程动力学 .....	132
4.2.5	中性浸出及水解除杂质 .....	134
4.2.6	中性浸出过程的技术控制和实践 .....	146
4.3	锌浸出渣的处理 .....	184
4.3.1	锌浸出渣的还原挥发 .....	184
4.3.2	热酸浸出与沉铁方法 .....	204
4.4	硫化锌精矿的直接浸出 .....	222
4.4.1	硫化锌精矿浸出的热力学 .....	225
4.4.2	硫化锌精矿常压酸浸 .....	226
4.4.3	硫化锌精矿加压酸浸 .....	229
4.4.4	硫化锌精矿加压酸浸国外工业实践 .....	234
4.4.5	硫化锌精矿加压酸浸国内研究进展 .....	236
4.5	锌氧化矿的浸出 .....	238

4.5.1	硅酸锌和异极矿酸浸过程中二氧化硅的行为和 对策 .....	240
4.5.2	氧化锌矿酸浸工艺 .....	245
5	硫酸锌浸出液的净化 .....	252
5.1	概述 .....	252
5.2	锌粉置换法 .....	253
5.2.1	置换净化原理 .....	253
5.2.2	锌粉置换除铜、镉 .....	257
5.2.3	锌粉置换除钴(镍) .....	259
5.3	化学沉淀法 .....	266
5.3.1	黄药除钴法 .....	266
5.3.2	$\beta$ -萘酚除钴法 .....	267
5.4	其他杂质的除去 .....	271
5.4.1	净化除氯 .....	271
5.4.2	净化除氟 .....	271
5.4.3	净化除钙、镁 .....	272
5.5	净化过程主要设备 .....	275
5.5.1	沸腾净液槽 .....	275
5.5.2	机械搅拌槽 .....	275
5.5.3	板框压滤机 .....	276
5.5.4	箱式压滤机 .....	279
5.5.5	管式过滤器 .....	280
6	硫酸锌溶液的电解沉积 .....	282
6.1	概述 .....	282
6.2	锌电积的电极反应 .....	283
6.2.1	阴极反应 .....	283
6.2.2	阳极反应 .....	286
6.3	杂质行为、电锌质量及添加剂 .....	292

6.3.1	杂质行为 .....	292
6.3.2	电锌质量 .....	297
6.3.3	添加剂 .....	300
6.4	电流效率、槽电压及电能消耗 .....	302
6.4.1	电流效率 .....	302
6.4.2	槽电压 .....	307
6.4.3	电能消耗 .....	311
6.5	锌电解车间的主要设备 .....	313
6.5.1	电解槽 .....	313
6.5.2	阴极 .....	314
6.5.3	阳极 .....	315
6.5.4	供电设备与电路联接 .....	316
6.5.5	剥锌机 .....	317
6.5.6	阴极刷板机 .....	318
6.5.7	空气冷却塔 .....	319
6.6	锌电解主要操作 .....	320
6.6.1	通电开槽与阳极镀膜 .....	320
6.6.2	电解液的循环与冷却 .....	321
6.6.3	槽面管理与技术控制 .....	322
6.6.4	电解烧板及其处理 .....	322
6.6.5	酸雾的防治 .....	323
6.7	阴极锌的熔铸 .....	324
6.8	湿法炼锌厂的能耗及热平衡 .....	328
主要参考文献 .....		331



# 1 概 论

## 1.1 炼锌技术的起源

锌的生产远较其他金属为晚。如公元前 5000 年就开始从矿石中提炼铜,公元前 4000 年开始提炼铅,公元前 2000 年提炼铁,而锌直接到公元 14 世纪才开始商业化生产。

作为金属锌,远在能够生产它之前,人们就知道它的存在了。最初在冶炼铅的炉灰中可以找到少量的锌;因大部分铅矿石中都含有锌,冶炼铅时,一部分氧化锌被还原形成锌蒸气,而这种锌蒸气中的绝大部分又被立即氧化为氧化锌,只有极少量的锌蒸气能以单体锌的形态凝结在烟灰中。可想而知,通过这种方式收集到的锌是极其少量的。

古代的冶炼者首先以炭与氧化物矿(炉甘石、主要是菱锌矿)混合进行还原熔炼试图得到单体锌,但由于锌沸点较低而未能成功。直到发现了锌蒸气的冷凝现象并掌握了使锌蒸气冷凝成锌液体的方法后,才真正开始蒸馏法炼锌。

黄铜是铜和锌的合金。20 世纪 70 年代考古学家在山东胶县“龙山文化”的地层中发现两段黄铜锥,是公元前 2400~2000 年的产物,含锌 23.2%,可能是含锌的铜矿石直接冶炼得到的。这是世界上最早黄铜器物。我国早在公元前 3 世纪就能生产黄铜,当时的生产方法是将碎铜片、焦炭以及含锌的矿石一起加热,这样锌矿石中被还原出来的锌蒸气直接与铜合金化,从而制得黄铜,黄铜古名瑜石,在明朝时已有黄铜之名,明宣德时(1430 年)黄铜的生产水平已很高,宣德香炉至今享有盛名。

关于炼锌技术的起源,说法不一。经 1954 年中国化学学会组织中国化学史的讲座讨论之后,肯定我国是应用锌最早的国家,至

于何时开始炼锌生产的,则不得而知。但可以推测,我国至迟在唐朝就开始制锌了。《本草纲目》曾引用五代轩辕述《宝藏畅策论》中“倭铅可勾金”一语,就是说至迟在乾亨二年(公元 918 年)已使用锌(倭铅为锌的古称),明代(1368 ~ 1644 年)一种约含 Zn99% 和 Cu1% 的锌币的流通,明末宋应星在《天工开物》中叙述,炼锌多出产在山西太行一带,湖南荆衡次之。足以证明当时我国的炼锌技术所达到的水平。

在我国,最古老的炼锌工艺是将焙烧的矿石与无烟煤混合后松散地置于粘土罐中,罐子上方安放一粘土坩埚作为冷却室,在坩埚内有一粘土杯作为冷凝锌的收集器,粘土坩埚的上端盖以铁板(图 1-1)。将许多个这样的罐子排于炉子中,罐子周围用燃料加热,当温度达 1000℃ 时氧化锌开始还原,锌蒸气和一氧化碳进入上方的冷却室,在冷却室中大部分锌蒸气冷凝后凝结在粘土杯中,将之收集起来即得金属锌。

国外有人认为,印度是最早生产锌的国家。印度最古老的锌矿在 ZaWar 地区,该矿于 1382 年前后开始开采并冶炼,其后一段时期,锌的生产不时受到战争的影响,1830 年中断炼锌,直到 1940 年才重新开采。在 ZaWar 地区发现的大量含铅含锌残渣以及炼锌用的粘土罐,也证明印度炼锌技术早就达到较高水平。

据估计,在 ZaWar 地区发现的炼锌残渣有 13 ~ 17 万吨之多,再根据早期使用的粘土罐外边矿渣流向推测,这些罐子是竖直置于炉中的,冷凝系统在罐子的下方,即蒸馏是向下进行的,而我国使用的是向上蒸馏的方法。如果推测是正确的话,那么这两者之间的差别说明了我国和印度是相对独立地发展炼锌技术。

## 1.2 世界锌工业的发展

欧洲锌的生产较晚,在 17 世纪和 18 世纪使用的锌大多都是从我国和印度购进的。大约在 1730 年冶炼锌的技术才由我国传

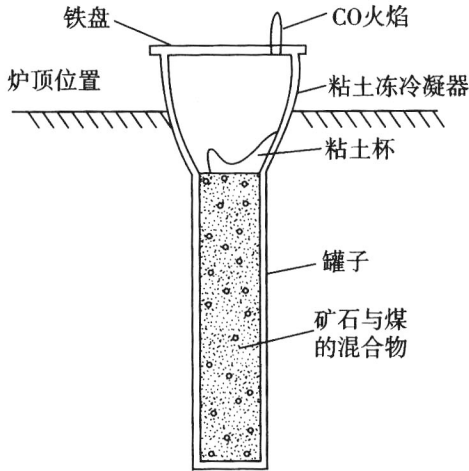


图 1-1 我国早期炼锌使用的粘土罐及其冷凝系统示意图

到英国,后来又相继传入欧洲其他一些国家。1739 年向下蒸馏锌的工艺在英国获得专利,1746 年 William Champion 在布里斯托尔建造了第一座炼锌厂,采用的即为向下蒸馏工艺,使用的是原先生产玻璃的炉子,在 1767 年破产之前,该厂一共建造九台这样的炉子,年产量达 200 吨左右。

随着欧洲工业的发展,炼锌业的发展也较为迅速。1758 年以前,一直使用锌的氧化矿炼锌,而在这一年直接焙烧闪锌矿的制锌工艺获得专利。1798 年 Ruberg 开始用平罐法炼锌,1808 年比利时人 Dony 则发展了比 Ruberg 法容易充卸的水平蒸馏法(平罐法),其后相当长的一段时间内,金属锌的大部分都是用平罐法生产的。

在炼锌方法上,自古以来一直着火法高温还原的道路,湿法炼锌的兴起,改变了这种状况。湿法炼锌第一个半工业性试验开

始于 1881 年,这同电解炼铝发明的年代非常相近,都是在直流电机问世以后。由于电解条件的复杂性,最初的试验遭遇到不少挫折,经过 35 年的试验研究,直到第一次世界大战中期,湿法电解炼锌才正式投入工业生产。从此以后,湿法炼锌就大踏步地不断向前发展,不到半个世纪,产量就超过了火法炼锌。

在湿法炼锌方法改进的同时,火法炼锌从本世纪以来也经历了很大变化。1929 年美国新泽西锌公司改进并完善了竖罐炼锌过程,使之成为第一个锌的连续蒸馏系统。从而使罐式蒸馏方法经历了一个从小(土)竖罐——平罐——大竖罐这样一个演变过程。第二个竖罐尽管在产量、燃料的利用率以及过程的连续性等方面都比第一个(古老的)竖罐有了较大的进步,但在基本原理上却依然没有跳出古老的蒸馏炼锌的范畴。平罐和竖罐致命缺点是采用间接加热方式,因而设备庞大,燃料利用率低、生产率不高。平罐的劳动条件更为恶劣,也难于自动化,而竖罐又需要消耗大量昂贵的碳化硅材料。基于以上这些原因,1935 年 St. Joseph 铅公司首先使用了电热方法,从而使竖罐炼锌过程又得到了一定程度的改进。

1959 年在英国阿旺茅斯第一台 Zn—Pb 鼓风炉的投产使火法炼锌获得了新的进展。鼓风炉——这个具有高效生产率和高燃料利用率的冶金炉,能直接处理没有经过浮选分离的铅锌复合矿,在同一座冶炼炉中生产出两种不同的金属来。20 世纪 60 年代,密闭鼓风炉炼锌在世界上发展很快,许多国家纷纷建厂投产,运行情况良好。

可见,锌的生产史是复杂的,而近期的发展是迅速的,在今天,五种不同的炼锌方法仍在全世界不同程度地使用。表 1-1 为 1959 年以来,各种炼锌方法的产锌量的比较。由表 1-1 可知,近期内湿法炼锌仍占绝对优势,并且还有较大的发展;密闭鼓风炉炼锌发展速度极快,竖罐炼锌保持在原来的水平,电热法炼锌也在不

同程度上得到了发展,而平罐炼锌,因劳动成本、效率及大气污染等问题,产锌量大幅度消减。近十年来,世界范围内新建的炼锌厂多为密闭鼓风炉炼锌或湿法电解炼锌。

表 1-1 各种炼锌方法产锌量的比例(%)

炼锌方法	1959 年	1968 年	1975 年	1980 年	1985 年	1990 年	1995 年
湿法电解炼锌	51.0	59.2	67	77.2	81.3	82.1	83.1
密闭鼓风炉炼锌	0.6	10.5	12	11.9	13.1	13.4	13.5
竖罐炼锌	10.9	8.6	9	5.4	1.6	1.6	1.4
平罐炼锌	33.4	16.0	5	3.1	2.0	0.9	0.6
电热法炼锌	4.1	5.7	7	2.4	2.0	2.0	2.0

### 1.3 锌资源

锌在地壳中的平均含量为 132g/t。自然界已发现了多种含锌矿物,尽管矿物种类如此之多,但能作为冶炼原料的有工业生产价值的矿物只有少数几种,如闪锌矿( $ZnS$ ),菱锌矿( $ZnCO_3$ ),红锌矿( $ZnO$ )等,目前主要使用的是闪锌矿。

世界锌资源较多,在 10 种常用有色金属中,锌年产量仅次于铝和铜。到目前为止,全世界探明的锌金属储量为 1.56 亿吨,包括潜在保有储量可达 2.9 亿吨。世界锌资源主要分布在中国、加拿大(5600 万吨,占 19%)、美国(4460 万吨,占 15%)、澳大利亚(4000 万吨,占 14%)和原苏联(2200 万吨,占 7%)其次为墨西哥。德国与秘鲁其储量也均在 200~400 万吨以上。

我国锌资源国外预测和报导的很不准确。实际上探明量高达 5300 万吨,包括潜在储量,总锌量居世界首位。我国锌资源不但储量多,而且品位也高。1981 年我国铅锌总储量中铅加锌的平均

地质品位为 3.75% (其中锌为 2.65%), 铅锌品位的比值为 1:2.5 (国外一般为 1:1, 而美国只有 1:0.5)。可利用资源占 75%、目前尚未开发利用的资源约占 60%, 我国铅锌资源具有一定的优势。

## 1.4 锌的用途

锌的用途很广, 它在国民经济中占有很重要的地位。世界锌的总消耗量在金属行列中排第五位, 仅次于钢、铝、铜、锰。锌的主要用途如下:

1) 镀锌 钢材镀锌是锌消费量的大宗, 特别是在经济发展时期, 一般锌的消费量都激剧增长, 如日本在 60 年代锌耗量从 18.9 万吨增长到 59.5 万吨, 10 年中平均每年增长率为 13.6%, 其中 54% ~ 61.5% 用在镀锌方面。

2) 锌基合金 本世纪初发展起来的 Zn—4Al 压铸合金由于具有熔点低、铸造性能好等特点, 在航空工业和汽车工业获得广泛应用。虽然由于质量原因, 锌的某些用途有被铝和塑料所取代的趋势, 但因薄壁压铸技术的发展, 近年来在国外锌压铸件仍得到了一定程度的发展。特别是 20 世纪 60 年代开始发展, 至 20 世纪 70 年代末形成的新的铸造锌合金开辟了新的应用领域。此外, 锌及其合金制品在某些范围内的应用正不断减少, 如印刷制板工业用锌板的耗计量一直是有限的, 目前部分印刷图板改用有机化合物(所谓塑料板), 使锌在加工轧制品方面的消耗受到影响。

3) 合金元素 锌能与多种有色金属形成合金, 以适应于各部门的需要。如 Cu—Zn 构成黄铜, Cu—Sn—Zn 形成青铜, Cu—Zn—Sn—Pb 用作耐磨合金, 其中配制黄铜用锌占很大部分。

4) 化学工业用锌 硫酸锌用于制革、陶器、医药工业; 氧化锌用作颜料、橡胶填料以及医药化妆品; 氯化锌还用于浸渍木材起防腐作用。

5) 锌粉 在锌湿法冶炼的净液过程中, 通常加锌粉除去铜、镉

等杂质;在提取粗铅中的贵金属时也用到锌。

在世界各国锌的消费结构中。防腐领域(镀锌),用锌总是第一位,其次为锌制品(包括压铸、加工品),配制合金用锌一般居第三位。若从使用锌的产业部门来看,则建筑业(也是由于镀锌)几乎耗去锌总量的三分之一,其次为交通运输业和电气工程、机械工程等领域。

## 1.5 世界锌的产量与消费量

表 1-2 1978~2001 年世界锌产量和消费量(k<sub>t</sub>)

年份	矿产量	± %	金属产量	± %	金属消费量	± %
1978	6401	-2.5	6038	0.8	6328	8.2
1979	6299	-1.6	6456	6.9	6437	1.7
1980	6108	-3.0	6133	-5.0	6242	-3.0
1981	6004	-1.7	6127	-0.1	6116	-2.0
1982	6275	4.5	5855	-4.4	5902	-3.5
1983	6289	0.2	6124	4.6	6181	4.7
1984	6523	3.7	6377	4.1	6350	2.7
1985	6651	2.0	6480	1.6	6347	0.0
1986	6534	-1.8	6390	-1.4	6547	3.2
1987	6846	4.8	6627	3.7	6722	2.7
1988	6714	-1.9	6856	3.5	6848	1.9
1989	6785	1.1	6787	-1.0	6712	-2.0
1990	6965	2.7	6691	-1.4	6666	-0.7
1991	7205	3.4	6889	3.0	6627	0.6
1992	7254	0.7	7041	2.2	6553	-1.1

续表 1-2

年份	矿产量	± %	金属产量	± %	金属消费量	± %
1993	6758	-6.8	7209	2.4	6605	0.8
1994	6806	0.7	7131	-1.1	6982	5.7
1995	6981	2.6	7324	2.7	7513	7.6
1996	7295	4.5	7425	1.4	7539	0.3
1997	7336	0.6	7734	4.2	7775	3.1
1998	7428	1.27	8021	3.7	7894	1.5
1999	7651	3.00	8357	4.2	8366	6.0
2000	8744	14.29	8930	6.9	8683	3.8
2001	8858	1.30	9236	3.4	8853	2.0

## 1.6 锌冶炼的原料

锌冶炼的原料有锌矿石中的原矿和锌精矿,也有冶炼厂产出的次生氧化锌烟尘。按原矿石中所含的矿物种类可分为硫化矿和氧化矿两类。在硫化矿中锌呈  $ZnS$  或  $nZnS \cdot mFeS$  状态。氧化矿中的锌多呈  $ZnCO_3$  和  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$  状态。自然界中锌矿石最多的还是硫化锌矿,氧化锌矿一般是次生的,是硫化锌矿长期风化的结果,故氧化锌矿常与硫化锌矿伴生,但世界上也有大型独立的氧化锌矿,如泰国的巴达思矿(Pa. Daeng)、巴西的瓦赞提矿、澳大利亚的巴尔塔纳矿(Beltana)、伊朗的安格拉矿(Anqouan)等。

典型硫化锌矿、氧化矿和锌精矿如图 1-2 所示,我国硫化锌精矿的化学成分见表 1-3。



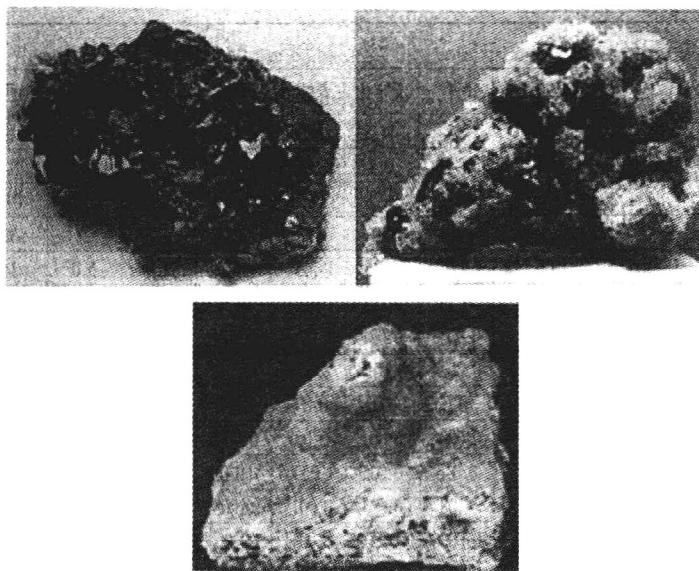


图 1-2 典型硫化锌矿、氧化矿和锌精矿

由表可知,硫化锌矿一般常与其他金属硫化矿伴生,除锌外还常含有铅、铜、铁、银、金、砷、锑等其他有价金属。硫化矿矿石易选,经选矿得到的精矿中含锌量一般在 40% ~ 60% 之间。我国的锌精矿质量标准(YB114—82)见表 1-4。

氧化锌矿的选矿至今还是难题,富集比不高,故目前氧化锌矿的应用多以富矿为对象,一般将氧化锌矿经过简单选矿进行少许富集,或直接冶炼富矿。几种用于冶炼的氧化锌矿化学成分见表 1-5。