

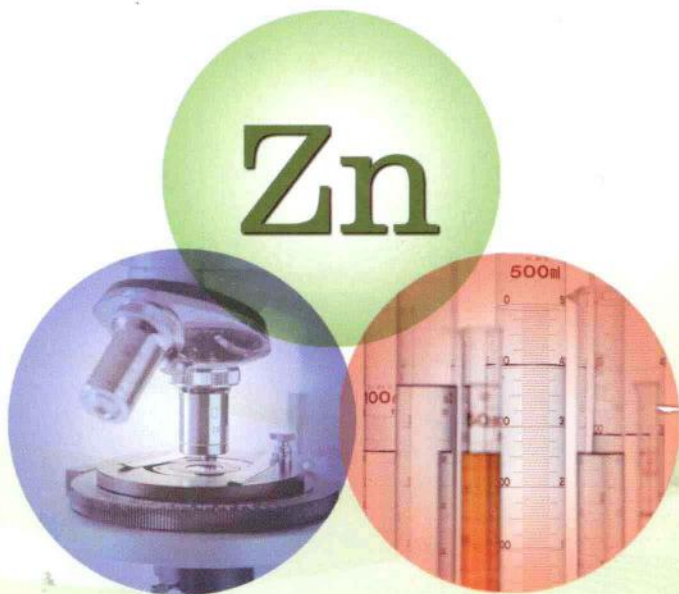


普通高等教育“十二五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU "12·5" GUIHUA JIAOCAI

锌提取冶金学

魏 昶 李存兄 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press



普通高等教育“十二五”规划教材

锌提取冶金学

魏昶 李存兄 编著

北 京

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书详细介绍了常规湿法炼锌过程锌精矿沸腾焙烧、焙烧料中性浸出、中性浸出液净化、硫酸锌溶液的电解沉积等过程的基本原理、生产工艺与设备及操作。对炼锌原料、炼锌方法、浸出渣处理、硫化锌矿的处理新工艺、氧化锌矿湿法冶炼工艺等也做了适当的介绍。

本书可作为高等院校相关专业的教学用书,也可供有色金属冶金企事业单位的工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

锌提取冶金学/魏昶,李存兄编著. —北京:冶金工业出版社, 2013. 8

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5024-6314-4

I. ①锌… II. ①魏… ②李… III. ①炼锌—高等学校—教材
IV. ①TF813

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 163597 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 杨盈园 王雪涛 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 郑 娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6314-4

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 北京百善印刷厂印刷

2013 年 8 月第 1 版, 2013 年 8 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 11.5 印张; 274 千字; 174 页

28.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿邮箱: tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081 (兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

金属锌被称为“现代工业的保护剂”，由于其良好的物理化学性能广泛应用于国民经济建设与发展的各个领域。目前世界上约 80% 的金属锌采用湿法冶炼工艺生产，我国已成为锌的最大生产国和消费国。

作者在总结近些年科研、生产实践经验的基础上，将生产实践和基本理论相结合，科研与生产相结合，编写了此书，充分反映和展示湿法炼锌领域的国内外最新科研和生产成果。本书以常规湿法炼锌工艺流程为主线，全面阐述了锌精矿沸腾焙烧、焙烧料中性浸出、中性浸出液净化、硫酸锌溶液的电解沉积等过程的基本原理、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。介绍了硫化锌矿、氧化锌矿处理的新工艺、新方法。

魏昶教授担任本书主编，并编写了第 2 章第 2.4.4 节、第 3 章第 3.2.6 节及第 6 章，其余部分由李存兄编写。在本书编著过程中邓志敢、李兴彬、李旻廷完成统稿、审校工作。

昆明理工大学魏昶教授 2003 年主编的《湿法炼锌理论与应用》一书是本书坚实的基础。在编写过程中，还参阅了锌冶金方面的相关文献，在此向书中参考文献的作者表示诚挚的谢意。

由于水平有限，书中不妥之处，恳请读者批评指正。

编 者
2013 年 4 月

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	作 者	定价(元)
熔池熔炼——连续烟化法处理有色 金属复杂物料	雷 霆 等著	48.00
低品位硫化铜的细菌冶金	袁明华 等编著	22.00
锗的提取方法	雷 霆 等著	30.00
现代锗冶金	王吉坤 等著	48.00
湿法提锌工艺与技术	杨大锦 等编著	26.00
铜冶金	王树楷 编著	45.00
冶金熔体结构和性质的计算机模拟计算	谢 刚 等编著	20.00
硫化锌精矿加压酸浸技术及产业化	王吉坤 等著	25.00
冶金物理化学教程(第2版)	郭汉杰 编著	30.00
常用有色金属资源开发与加工	董 英 等编著	88.00
铬冶金	阎江峰 等编著	45.00
金属塑性成形力学原理	黄重国 等编著	32.00
金属及矿产品深加工	戴永年 主编	118.00
泡沫浮选	龚明光 编著	30.00
统计动力学及其应用	张太荣 编著	39.00
金属眼镜型材和加工工艺	雷 霆 等著	36.00
合金电子结构参数统计值及合金力学性能计算	刘志林 等著	25.00
锡	黄位森 主编	65.00
有色金属材料的真空冶金	戴永年 等编著	42.00
有色冶金原理	黄兴无 主编	25.00
湿法冶金	杨显万 等著	38.00
固液分离	杨守志 等编著	33.00
有色金属熔炼与铸锭	陈存中 主编	23.00
微生物湿法冶金	杨显万 等编著	33.00
电磁冶金学	韩至成 著	35.00
轻金属冶金学	杨重愚 主编	39.80
稀有金属冶金学	李洪桂 主编	34.80
稀土(上、中、下册)	徐光宪 主编	88.00
铝加工技术实用手册	肖亚庆 主编	248.00
有色冶金分析手册	符 斌 主编	149.00
现代有色金属冶金科学技术丛书		
锑冶金	雷 霆 等编著	88.00
碱介质湿法冶金技术	赵由才 等编著	38.00

目 录

1 概述	1
1.1 锌及其化合物的性质	1
1.1.1 锌的结构与物理化学性质	1
1.1.2 锌的主要化合物	6
1.2 锌资源及炼锌原料	7
1.2.1 锌资源概况	7
1.2.2 炼锌原料	7
1.3 锌冶炼方法	11
1.3.1 火法炼锌	11
1.3.2 湿法炼锌	13
1.4 锌的用途	14
1.5 锌的产量与消费	15
2 锌精矿的沸腾焙烧	16
2.1 概述	16
2.2 锌精矿的配料	16
2.2.1 配料的目的	16
2.2.2 配料方法	16
2.2.3 配料计算	17
2.3 锌精矿的干燥	17
2.3.1 干燥的目的与方法	17
2.3.2 固体物料干燥的机理	18
2.3.3 锌精矿的破碎与筛分	19
2.4 硫化锌精矿的焙烧	20
2.4.1 硫化锌焙烧的热力学	20
2.4.2 硫化锌焙烧的动力学	25
2.4.3 伴生矿物在焙烧过程中的行为	29
2.4.4 硫化锌精矿的沸腾焙烧	35
3 锌物料的浸出过程	54
3.1 浸出的实质与方法	54
3.2 锌焙烧矿的浸出	55

3.2.1 浸出反应的热力学	55
3.2.2 金属氧化物、铁酸盐、砷酸盐、硅酸盐在酸浸过程中的稳定性	58
3.2.3 锌原料中各组分在浸出过程中的行为	61
3.2.4 浸出过程动力学	65
3.2.5 中性浸出及水解除杂质	67
3.2.6 中性浸出过程的技术控制和实践	74
3.3 锌硫化矿湿法处理新工艺	83
3.3.1 硫化锌精矿的直接浸出	83
3.3.2 低品位硫化锌精矿的细菌浸出	91
3.4 氧化锌矿的湿法处理工艺	92
3.4.1 概述	92
3.4.2 硅酸锌和异极矿酸浸过程中二氧化硅的行为和对策	93
3.4.3 氧化锌矿酸浸工艺	95
3.4.4 氧化锌矿的碱介质湿法冶金技术	100
4 锌浸出渣的处理	101
4.1 锌浸出渣的还原挥发	101
4.1.1 概述	101
4.1.2 回转窑处理锌浸出渣的基本原理	102
4.1.3 回转窑处理锌浸出渣的实践	105
4.2 热酸浸出与沉铁方法	114
4.2.1 铁酸锌浸出的热力学及化学反应	114
4.2.2 黄钾铁矾法	115
4.2.3 针铁矿法	119
4.2.4 赤铁矿法	123
4.2.5 沉铁方法比较	124
5 中性浸出液的净化	126
5.1 概述	126
5.2 锌粉置换法	127
5.2.1 置换净化原理	127
5.2.2 锌粉置换除铜、镉	129
5.2.3 锌粉置换除钴(镍)	130
5.3 化学沉淀法	135
5.3.1 黄药除钴法	135
5.3.2 β -萘酚除钴法	136
5.4 其他杂质的除去	138
5.4.1 净化除氯	138
5.4.2 净化除氟	138

5.4.3 净化除钙、镁	139
6 硫酸锌溶液的电解沉积	142
6.1 概述	142
6.2 锌电积的电极反应	142
6.2.1 阴极反应	143
6.2.2 阳极反应	146
6.3 杂质行为、电锌质量及添加剂	148
6.3.1 杂质行为	148
6.3.2 电锌质量	151
6.3.3 添加剂	153
6.4 电流效率、槽电压及电能消耗	154
6.4.1 电流效率	154
6.4.2 槽电压	158
6.4.3 电能消耗	160
6.5 锌电解车间的主要设备	162
6.5.1 电解槽	162
6.5.2 阴极	163
6.5.3 阳极	163
6.5.4 供电设备与电路连接	164
6.5.5 剥锌机	165
6.5.6 阴极刷板机	165
6.5.7 空气冷却塔	166
6.6 锌电解主要操作	167
6.6.1 通电开槽与阳极镀膜	167
6.6.2 电解液的循环与冷却	167
6.6.3 槽面管理与技术控制	168
6.6.4 电解烧板及其处理	168
6.6.5 酸雾的防治	169
6.7 阴极锌的熔铸	169
6.8 湿法炼锌厂的能耗及热平衡	172
参考文献	174

1 概 述

1.1 锌及其化合物的性质

1.1.1 锌的结构与物理化学性质

1.1.1.1 锌的原子、离子及晶体结构

A 锌的原子结构

锌位于周期表中第四周期，第二族副族，原子序数 30，相对原子质量 65.39。锌和另外两个重金属 Cd 和 Hg 位于同一副族内，这一副族也常被称为锌分族。

在锌的原子结构中，K、L、M 三个主层均已填满电子，在最外面的 N 层上只有两个电子，且都在 4S 轨道。锌分族元素的电子分布状况如表 1-1 所示。

表 1-1 锌分族元素的电子分布

符 号	原子序数	K	L	M	N	O	P
Zn	30	2	8	18	2		
Cd	48	2	8	18	18	2	
Hg	80	2	8	18	32	18	2

所有电子轨道都被填满是锌原子结构的最大特点，正由于此缘故，使得锌的物化性质不同于周期表中的前后元素，而与同一分族的镉（Cd，第五周期）和汞（Hg，第六周期）在物化性质的许多方面表现相似性。镉的内层和 5S 亚层，汞的内层和 6S 亚层同样都为电子填满，因而和锌原子的十分相似，它们的电子分布分别是锌（ $3d^{10}/4S^2$ ）；镉（ $4d^{10}5S^2$ ）；汞（ $5d^{10}6S^2$ ）。

B 锌的离子结构

当锌最外围 4S 亚层的两个电子失去后，即变为带正电荷的阳离子 Zn^{2+} 。元素的化学性质在很大程度上取决于外电子层构造，尤其是最外层的价电子的影响特别大。

锌离子的半径较小，为 0.074nm，离子外壳由 18 电子层（M 主层）组成。锌的离子半径在第二副族中是最小的，而且也比大多数主族元素小，仅大于铍离子（ Be^{2+} ），而和镁离子 Mg^{2+} 的半径（0.072nm）十分相近。

C 锌的晶体结构

晶体结构对锌的塑性变形及性能的各向异性有重要作用。锌和镁、镉、 α -钛一样具有密排六方结构（图 1-1），25℃时的单胞尺寸为：

$$a=0.26649\text{nm}, \quad c=0.49469\text{nm}, \quad c/a=1.856$$

理想的 hcp 结构的轴比为 1.633，而锌具有高的 c/a 比值，说明在 c 轴方向上原子间距较大，这使得锌在许多方面如热膨胀、导热性、电阻等表现出明显的各向异性。

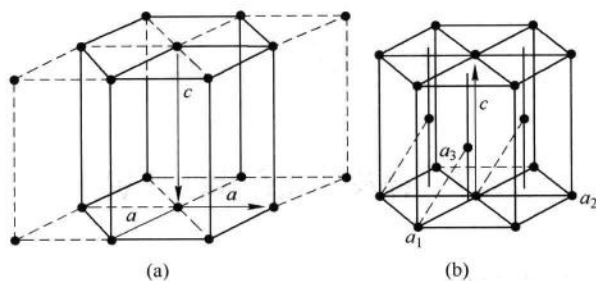


图 1-1 锌晶体结构的重要特征
(a) 简单六方空间点阵；(b) 密排六方晶体结构

1.1.1.2 锌的热力学性质

A 热容

气态金属锌的蒸气分子由单原子组成。单原子气体的热容都具有如下的数值：

$$c_v = 12.54 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

$$c_p = c_v + R = 20.9 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

c_p 的精确值为 $20.77 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ，升温时系统所吸入的热量全部用来增加分子移动的动能，并且遵照能量均分原则，平均地分配在三个不同的方向上（三个自由度）。

气态的锌原子是以无规律的形式运动，加热的结果仅仅增大它们的动能，其热容不随温度变化。而液态锌就不同了，它们在近距离范围内，具有规则的点阵结构，这种有秩序的排列方式只有在达到较远距离时才会逐渐消失。由于质点间的相互作用，升温的结果不仅增大了原子或离子振动的动能，而且也增大了它们的位能。

各种液态金属的热容在熔点附近和固态相近，锌也是如此，如 419°C 时，

$$c_p (\text{固态}) = 30.1 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

$$c_p (\text{液态}) = 33.02 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

液态金属锌的热容随温度的升高而逐渐降低（表 1-2），且有一定的规律，温度每升高约 100°C ， c_p 值减小约 $0.9 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。

表 1-2 液态锌的热容与温度的关系

温度/ $^\circ\text{C}$	$c_p/\text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$
419	32.73
500	32.06
600	31.18
700	30.31
800	29.39
900	28.51

已经测得, 固态锌在室温 (25℃) 下的热容为 25.37J/(K·mol), 而在每一个相变点即熔点时的 c_p 值为 32.19J/(K·mol)。固态锌的热容随温度升高而增大, 其关系可描述为:

$$c_p = 21.95 + 11.29 \times 10^{-3} T \quad (0 \sim 420^\circ\text{C})$$

或

$$c_p = 22.36 + 10.03 \times 10^{-3} T \quad (25 \sim 419^\circ\text{C})$$

上述两个方程的精确度都可以达到 $\pm 1\%$, 按照以上两个关系求出的固态锌在某些温度下的 c_p 值如表 1-3 所示。

表 1-3 固态锌在某些温度下的 c_p 值

温度/℃		0	25	200	400
c_p	1	25.03	25.31	27.28	29.54
/J·(K·mol) ⁻¹	2	25.10	25.35	27.11	29.11

B 蒸气压

蒸气压是金属锌的一项极为重要的热力学数据, 锌的一系列物化性质都由这个参数所规定。

锌的蒸气压随温度的升高而增大。蒸气压和温度的关系服从指数规律, 即蒸气压的增长速度最初很缓慢, 当达到 750℃ 时, 就急剧增大。

常用 Kelley 方程计算液态锌的蒸气压:

$$\lg p = -\frac{6754.5}{T} - 1.318 \lg T - 6.01 \times 10^{-5} T + 9.843$$

固态锌的蒸气压则用 Barrow-Dodsworth 方程计算:

$$\lg p = 9.8253 - 0.1923 \lg T - 0.2623 \times 10^{-3} T - \frac{6862.5}{T}$$

在不同温度下, 由 Kelley 方程计算的蒸气压数值与实测值非常接近, 其比较见表 1-4。

表 1-4 液态锌的饱和蒸气压

温 度		实测蒸气压 /mmHg ^①	计算蒸气压 /mmHg
℃	K		
420	693	1.63×10^{-1}	1.545×10^{-1}
450	723	3.97×10^{-1}	3.684×10^{-1}
500	773	1.38×10^0	1.353×10^0
550	823	4.10×10^0	4.298×10^0
600	873	1.17×10	1.136×10
650	923	2.80×10	2.763×10
700	973	6.05×10	6.056×10
750	1023	1.22×10^2	1.231×10^2
800	1073	2.40×10^2	2.335×10^2
850	1123	4.27×10^2	4.162×10^2
900	1173	7.17×10^2	7.052×10^2
950	1223	1.145×10^3	1.141×10^3
1000	1273	—	1.759

① 1 mmHg = 133.322 Pa。

C 锌的熵

熔化热与熔点的高低成正比,对大多数金属来说,除去熔化热后所得的熔化熵都具有相近的数值,一般在 $9.61 \sim 10.03 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。锌的熔化热为 $6897 \text{ J}/\text{mol}$,其熔化熵为 $9.82 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。

气化热的大小与金属键的强弱有关。金属键越强,则气化热就越大,沸点也就越高。根据特鲁顿规则,气化热和沸点两者之间的比值接近于一常数,其数值为 $91.96 \sim 96.14 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$,这个常数就是气化熵。锌在沸点 (1180 K) 的气化熵为 $97.39 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。

锌在低于 15 K 或 12 K 时的热容值可以根据德拜公式直接求出:

$$c_v = 1941.6 \frac{T^3}{Q^3}$$

已知锌的特征温度为 210 K ,求出的固态锌的标准熵值为:

$$S_{298}^{\ominus} = 41.59 \pm 0.1 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

锌的熵值随温度的升高而增大,只要有了热容与温度的关系,就可以找出熵和温度的关系。固态锌、液态锌和气态锌的熵与温度的关系如下:

固态锌: $S_T^{\ominus} = -86.74 + 50.54 \lg T + 11.29 \times 10^{-3} T$ (温度范围 $0 \sim 419.5^{\circ}\text{C}$)

液态锌: $S_T^{\ominus} = -137.48 + 73.07 \lg T + 2.3 \times 10^{-3} T$

气态锌: $S_T^{\ominus} = 40.04 + 47.86 \lg T$

根据以上三个方程式得出锌在一些温度下的熵值,如表 1-5 所示。

表 1-5 锌的熵值 (J/(K · mol))

固 态 锌		液 态 锌		气 态 锌	
$t/^{\circ}\text{C}$	$S_T^{\ominus}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$S_T^{\ominus}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$S_T^{\ominus}$
0	39.46	419.5	71.60	25	158.42
25	39.92	500	75.28	907	187.10
100	47.44	600	79.38	1000	188.64
200	53.75	700	83.06	1200	191.65
300	59.11	800	86.40	1400	194.33
400	63.75	900	89.41	—	—
419.5	64.62	907	90.46	—	—

1.1.1.3 锌的物理性质

锌的物理性质见表 1-6。

表 1-6 锌的物理性质

项 目	数 值
原子序数	30
相对原子质量	65.38
天然稳定同位素的相对原子质量	64, 66, 67, 68, 70
在地球中所占百分比/%	59.9, 27.3, 3.9, 17.4, 0.5

续表 1-6

项 目			数 值
人工放射性同位素质量数			60 ~ 63, 65, 69, 71, 72
晶体结构			hcp
点阵参数			$a=0.26649\text{nm}$, $c=0.49469\text{nm}$ $c/a=1.856$
孪生面			(1012)
原子尺寸/nm	金属原子半径		0.1332
	离子半径 (M^{2+})		0.074
熔点/ $^{\circ}\text{C}$ (K)			419 (692)
沸点 (101325Pa 时) / $^{\circ}\text{C}$ (K)			907 (1180)
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	固体	25 $^{\circ}\text{C}$ 时	7.14
		419.5 $^{\circ}\text{C}$ 时	6.83
	液体	419.5 $^{\circ}\text{C}$ 时	6.62
		800 $^{\circ}\text{C}$ 时	6.25
熔化热/ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	419.5 $^{\circ}\text{C}$ 时		7384.76
蒸发热/ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	907 $^{\circ}\text{C}$ 时		114767.12
热容/ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	固体 (298 ~ 692.7K 时)		$c_p=22.40+10.05\times10^{-3}T$
	液体		$c_p=33.02$
	气体		$c_p=20.90$
导热系数 / $\text{J} \cdot (\text{s} \cdot \text{cm} \cdot ^{\circ}\text{C})^{-1}$	固体	18 $^{\circ}\text{C}$ 时	1.13
		419.5 $^{\circ}\text{C}$ 时	0.96
	液体	419.5 $^{\circ}\text{C}$ 时	0.61
		750 $^{\circ}\text{C}$ 时	0.57
线膨胀系数 / $^{\circ}\text{C}^{-1}$	多晶体 (20 ~ 25 $^{\circ}\text{C}$)		39.7×10^{-6}
	a 轴 (20 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$)		14.3×10^{-6}
	c 轴 (20 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$)		60.8×10^{-6}
体膨胀系数/ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ (20 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$)			8.9×10^{-5}
表面张力/ $\text{mN} \cdot \text{cm}^{-1}$			$7.58 \sim 0.0009$ ($t \sim 419.5$)
电阻率 / $\mu\Omega \cdot \text{cm}^{-3}$	多晶体 (0 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$)		$5.46(1+0.0042t)$
	20 $^{\circ}\text{C}$ 时 a 轴		5.83
	20 $^{\circ}\text{C}$ 时 c 轴		6.16
	液体 (423 $^{\circ}\text{C}$ 时)		39.955
磁化率 /mHs	多晶体 (20 $^{\circ}\text{C}$ 时)		-1.74×10^{-9}
	a 轴		-1.55×10^{-9}
	c 轴		-2.18×10^{-9}
弹性模量/MPa			80000 ~ 130000
剪切模量/MPa			8000

1.1.2 锌的主要化合物

1.1.2.1 硫化锌 (ZnS)

硫化锌 (ZnS): 纯硫化锌为白色物质, 但工业上用的硫化锌由于含有方铅矿、赤铁矿、黄铁矿等杂质常呈褐色、褐黑色、褐黄色、灰红色。硫化锌在自然界常以闪锌矿出现, 闪锌矿的密度为 4.083g/cm^3 。硫化锌在常压下不熔化, 在高温下经过液相阶段直接气化挥发。硫化锌在空气中加热易氧化生成氧化锌, 在温度为 600°C 时反应较剧烈; 在氮气流中 1200°C 即可显著挥发, 如在氧化气氛中加热时由于挥发后的硫化锌蒸气氧化生成氧化锌和二氧化硫, 更加速了硫化锌挥发的进行, 这对硫化锌精矿的沸腾焙烧有重要意义。

硫化锌可溶于盐酸和浓硫酸溶液中, 但不溶于稀硫酸, 可以采用各种氧化剂, 如高铁离子 Fe^{3+} 将溶液中的硫离子 S^{2-} 氧化成元素硫 (S) 即硫黄, 降低溶液中 S^{2-} 浓度, 使溶解过程加快进行, 硫化锌精矿直接酸浸的可能性就在于此。

1.1.2.2 氧化锌 (ZnO)

氧化锌 (ZnO) 俗称锌白, 为白色粉末, 但在加热时会发黄, 可溶解于酸和氨液中。氧化锌的密度为 5.78g/cm^3 , 熔点为 1973°C 。氧化锌在 1000°C 以上开始挥发, 1400°C 以上挥发激烈。法捷尔在氮气流中测得氧化锌在 1300°C 和 1400°C 下的蒸气压分别为 199Pa 和 399Pa 。

氧化锌为两性氧化物, 可与酸和强碱反应生成相应的盐类, 在高温下可与各种酸性氧化物、碱性氧化物, 如 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 等, 生成硅酸锌、铁酸锌、锌酸钠。氧化锌能被碳和一氧化碳还原成为金属锌。

1.1.2.3 碳酸锌 (ZnCO_3)

自然界中碳酸锌以菱锌矿状态存在 ($52.2\%\text{Zn}$), $350 \sim 400^\circ\text{C}$ 开始分解, 易溶于稀硫酸、碱和氨水中。

1.1.2.4 硫酸锌 (ZnSO_4)

硫酸锌 (ZnSO_4) 极易水化, 通常生成含有 7 个结晶水的水化合物——七水硫酸锌 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。锌矾、硫酸锌溶液蒸发结晶时或加热脱水时按控制的温度不同可形成一系列水化合物, 其中主要有 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等。全脱水和部分脱水后的硫酸锌吸水能力很强。

硫酸锌加热时最先生成碱式硫酸 $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{ZnO}$, 随后进一步分解成 ZnO 。硫酸锌约在 650°C 开始离解, 在 750°C 以上进行激烈离解。硫酸锌离解压和温度的关系如表 1-7 所示。

表 1-7 硫酸锌离解压和温度的关系

温度/ $^\circ\text{C}$	674	690	720	750	775	800
离解压/ kPa	0.71	0.81	3.24	8.11	15.20	252.3

1.2 锌资源及炼锌原料

1.2.1 锌资源概况

世界锌资源较多, 主要分布在中国、加拿大、美国、澳大利亚、秘鲁和墨西哥等国。据美国地调局统计, 2002 年世界已查明的锌储量有 $1.9 \times 10^8 \text{t}$, 锌储量基础为 $45000 \times 10^4 \text{t}$ 。世界锌储量和储量基础较多的国家有中国、澳大利亚、美国、加拿大、墨西哥、秘鲁、哈萨克斯坦、南非、摩洛哥和瑞典等, 它们合计占世界锌基础储量的 75% 左右。

我国的锌资源主要分布在云南、内蒙古、甘肃、四川、广东等省和自治区, 这五地的锌资源占全国锌资源总量的 59%, 其中云南锌矿资源储量共 $2028.93 \times 10^4 \text{t}$, 居全国第一。广西、湖南、贵州等地也有锌矿资源。中国在 1999 年底探明锌资源总量为 $9212 \times 10^4 \text{t}$, 资源量为 $6047 \times 10^4 \text{t}$, 基础储量为 $3165 \times 10^4 \text{t}$ 。2002 年探明锌储量 $3300 \times 10^4 \text{t}$, 锌基础储量为 $9200 \times 10^4 \text{t}$, 到 2003 年探明锌储量为 $3600 \times 10^4 \text{t}$, 基础储量仍然为 $9200 \times 10^4 \text{t}$ 。

1.2.2 炼锌原料

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。在硫化矿中锌呈闪锌矿 (ZnS) 或铁闪锌矿 ($n\text{ZnS} \cdot m\text{FeS}$) 状态。氧化矿中的锌多呈菱锌矿 (ZnCO_3) 和硅锌矿 ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 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 (Anquan) 等。

我国硫化锌精矿的化学成分见表 1-8。

由表 1-8 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锌含量一般在 40% ~ 60% 之间。我国的锌精矿质量标准 (YB114—82) 见表 1-9。

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 1-10。

氧化锌烟尘主要有烟化炉烟尘和回转窑还原挥发的烟尘。各种烟尘的化学成分见表 1-11。

表 1-8 我国硫化锌精矿的化学成分

名 称	矿 山														
	凡口	桓仁	天宝山	青城子	青源	柴河	小西林	大新	大厂	黄沙坪	桃林	八家子	厂坝	赤铁山	红透山
$w(\text{Zn})/\%$	43.0	55	44.5	53.5	45	48	48	58	46.5	44.24	51	46	55	44	52
$w(\text{Pb})/\%$	2.5	0.43	0.4	0.8	0.2	1.8	1.0	0.8	1.03	0.6	0.5	0.78	1.3~1.49	1.37	0.20
$w(\text{Cd})/\%$	0.1	0.22	0.28	0.35	0.17	0.38	0.4	0.4	0.35	0.21	0.15	0.24	0.27~0.31	0.32	0.18
$w(\text{S})/\%$	32.0	30.6	28	31.5	32.3	27	32	30.5	31.7		28	30	27~31	33	32
$w(\text{Fe})/\%$	10.5	7.1	11.6	7.5	19.5	5.0	14	4.5	12.3	15~17	6.0	4	4~5	15	12
$w(\text{Cu})/\%$	0.09	0.78	0.55	0.4	0.39	0.12	0.4	0.09	0.53	0.3~0.8	0.3	0.69	0.04~0.20	0.25	0.76
$w(\text{In})/\%$	<0.0003	0.0035	0.021	0.0065	0.0038	0.0003	0.014	0.0053	0.067	0.006		0.011	0.002	0.056	0.005
$w(\text{Ni})/\%$	<0.0005	0.0024	0.0014	0.0006	0.001	0.0005	<0.0005	0.0032	0.001	<0.001					
$w(\text{Sb})/\%$	<0.002	<0.002	0.0024	0.009	0.021	0.008	0.005	0.01	0.455		0.0071	0.015	0.011	0.014	0.013
$w(\text{Hg})/\%$	0.017	0.0006	0.001	0.001	0.0032	0.105	0.0007	0.02	0.0024	0.0003	0.0007	0.005	0.021	0.005	0.005
$w(\text{Bi})/\%$	0.005	0.016	0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.033	0.026					
$w(\text{Co})/\%$	0.0005	0.08	0.008	0.0015	0.005	0.0011	0.0008	0.0025	0.0015	0.0006	0.036				
$w(\text{Ga})/\%$	0.0146	0.0006	<0.0005	0.0041	<0.0005	<0.0013	<0.005	0.0032	0.0037	0.001	0.001	0.0032	<0.0005	0.0007	0.0005
$w(\text{Ge})/\%$	0.0061	0.0005	0.0005	0.0006	0.0005	0.0011	0.0005	0.006	0.0005	0.0001	0.0006	0.0009	<0.0005	<0.0005	<0.0005

续表 1-8

名 称		矿 山														
		凡口	桓仁	天宝山	青城子	青源	柴河	小西林	大新	大厂	黄沙坪	桃林	八家子	厂坝	赤铁山	红透山
$w(\text{Se})/\%$		<0.0005	0.0075	0.0071	0.0005	0.0029	0.0005	0.0005	0.0005	0.0027	0.0012					
$w(\text{Mn})/\%$		0.111	0.29	0.65	0.055	0.017	0.07	0.30	0.042	0.613	0.071					
$w(\text{Ti})/\%$		<0.0003	<0.0003	0.0003	<0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0004	<0.0002	0.001					
$w(\text{Te})/\%$		<0.0005	0.0006	0.0005	<0.0005		<0.0005	<0.0005	<0.001	<0.0005	0.00026		<0.0005	0.0007	0.0005	<0.005
$w(\text{Ag})$ / $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$		469	860	44	274	50	153	126	62	302			258	37	39	59
$w(\text{CaO})$ /%		0.74	1.76	2.9	0.91	<0.05	3.6	0.05	0.5	0.97	1.01	0.42	0.20			
$w(\text{MgO})$ /%		1.35	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	2.1	<0.5	0.5	<0.5		0.62	0.03			
$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ /%		0.42	0.12	0.45	0.2	0.26	0.07	0.093	0.68	0.13		1.02				
$w(\text{SiO}_2)$ /%		5.92	3.0	5.44	1.8	1.2	1.42	0.38	4.56	1.5	1.83	4.85	5.22			
$w(\text{As})$ /%		0.1	0.03	0.47	0.16	0.014	0.53	0.029	0.014	0.7	0.20	0.0032	0.045	0.057	0.069	0.01
$w(\text{F})$ /%		<0.01	0.015	0.05	0.011	0.001	<0.01	<0.01	0.005	0.021	0.063	0.46				
$w(\text{Sn})$ /%		0.0052	<0.005	0.008	0.03	<0.005	<0.005	0.008	<0.005	0.42		0.005	0.006	0.005	0.012	0.005
烧结温度 / $^{\circ}\text{C}$		1080 ~ 1120	1184	1140	1193	1199	1150 ~ 1170	1281	1178	1212		1177	>1250	>1250		1240
堆积密度 / $\text{t}\cdot\text{m}^{-3}$			1.84	1.79	1.85	1.7				1.74						