

XIN HUI SHOU YU ZAISHENG JISHU

锌回收 与再生技术

高 仑 编著



化学工业出版社

，为伊美国做教育，木其陈等课果如说同的以信陈等不供食品
这多美国中时封等商高最人聚聚同而时上北转州更非本

本书阐述了锌回收、再生利用的意义,废锌和含锌废电池处理不当的危害,以及国内外锌回收再生利用的情况,同时对废锌料、渣、泥,钢铁及有色冶金企业含锌尘、泥,含锌废干电池的回收管理及再生利用处理技术进行了全面的介绍。本书既有实际生产实践的资料,也有处于实验阶段的研究成果和专利技术,有较强的实用性。

本书可供锌生产和应用领域人员及高等院校师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

锌回收与再生技术/高仑编著. —北京:化学工业出版社, 2013. 4

ISBN 978-7-122-16520-6

I. ① 锌… II. ① 高… III. ① 锌-再生资源-回收
IV. ① TG146.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 027756 号

责任编辑:邢 涛

文字编辑:冯国庆

责任校对:边 涛

装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装厂

710mm×1000mm 1/16 印张12 字数247千字 2013年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:58.00 元

版权所有 违者必究

前 言

2010 年全世界锌的总产量和总消费量分别为 1199.18 万吨和 1234.56 万吨, 同年我国的锌产量和锌消费量为 516.42 万吨和 536.56 万吨, 分别占全世界产量和消费量的 43%, 是名副其实的锌产销大国。2010 年我国查明的锌储量为 4200 万吨, 静态保障年限仅 8 年。节约用锌、降低锌资源的消耗, 在我国已是一个迫切的问题。节约锌资源消耗的一个最有效途径就是废锌的回收、再生与利用, 把这项工作做好了, 还能大量地节约能源、水和减少对环境的污染, 可谓利莫大焉。但是我国废锌的回收、再生与利用长期以来水平很低, 回收锌产量仅占精炼锌产量的 2%~3%, 大大低于西方国家 8%~10% 的水平, 造成此种状况的原因很多, 但重要的是锌回收和再生技术不过关。有鉴于此, 本书全面介绍了国内外在锌回收、再生方面的政策、措施、机构及回收再生技术, 包括国内外成熟的生产工艺及近期在这方面的研究成果, 意图对促进我国锌回收事业的发展有所裨益。

书中不足之处在所难免, 敬请读者指正。

高 仑

2013 年 1 月

目 录

第1章 概论

1

1.1 锌回收再生的意义	1
1.1.1 缓解有限锌资源和无限需求的矛盾	1
1.1.2 降低锌生产的消耗及成本	2
1.1.3 减少生产过程中对环境的污染	2
1.2 国内外锌回收、再生的情况	4
1.2.1 国外锌回收、再生的情况	4
1.2.2 我国锌回收、再生的情况	5
1.3 再生锌原料的来源	7
1.4 锌废料的分类	8

第2章 锌废料的再生处理

11

2.1 废锌料的分选、除杂	11
2.2 一类废料的熔炼再生	11
2.2.1 再生锌合金熔炼设备的选择	11
2.2.2 锌再生的熔炼工艺	29
2.2.3 再生锌合金锭	33
2.3 二、三类废锌料的冶金再生	33
2.3.1 废锌料的火法冶金再生	33
2.3.2 废锌料的湿法冶金再生	55
2.3.3 用锌废料生产锌化工产品	68
2.3.4 用真空冶金法处理含锌废料提取锌	76

第3章 钢铁及有色冶金企业含锌尘、泥的回收、再生与利用

88

3.1 我国钢铁及有色冶金企业含锌尘泥的情况	88
3.1.1 我国钢铁及有色冶金企业含锌尘泥的来源与特性	88
3.1.2 处理含锌烟尘的各种方法概要	94

3.2 冶金含锌烟尘的回收处理方法	95
3.2.1 高炉瓦斯泥的预处理——水力旋流分离技术	95
3.2.2 火法处理含锌烟尘回收锌	96
3.2.3 湿法处理含锌烟尘回收锌	118
3.2.4 用火法-湿法联合工艺回收处理含锌烟尘	124

第4章 废旧干电池的回收管理与再生处理

132

4.1 有关废干电池的情况简介	132
4.1.1 废干电池的组成	132
4.1.2 废干电池组成物中可利用的金属及处理不当的危害	132
4.1.3 国外有关干电池的生产、销售及回收利用管理的规定	134
4.1.4 我国有关干电池的生产及废电池的回收情况	136
4.2 废干电池的再生处理及利用	137
4.2.1 锌锰废旧干电池再生处理技术综述	137
4.2.2 废旧干电池的破碎装置	137
4.2.3 火法再生处理锌锰废干电池	138
4.2.4 湿法再生处理锌锰废干电池	154
4.2.5 回收处理锌锰废干电池生产含锌物料	167
4.2.6 用真空冶金回收废旧锌锰电池的汞和镉	180

参考文献

184

1. 王德成, 王德成, 王德成. 废旧干电池的回收与再生. 1.1.2
2. 王德成, 王德成, 王德成. 废旧干电池的回收与再生. 1.1.2
3. 王德成, 王德成, 王德成. 废旧干电池的回收与再生. 1.1.2
4. 王德成, 王德成, 王德成. 废旧干电池的回收与再生. 1.1.2
5. 王德成, 王德成, 王德成. 废旧干电池的回收与再生. 1.1.2
6. 王德成, 王德成, 王德成. 废旧干电池的回收与再生. 1.1.2
7. 王德成, 王德成, 王德成. 废旧干电池的回收与再生. 1.1.2
8. 王德成, 王德成, 王德成. 废旧干电池的回收与再生. 1.1.2
9. 王德成, 王德成, 王德成. 废旧干电池的回收与再生. 1.1.2
10. 王德成, 王德成, 王德成. 废旧干电池的回收与再生. 1.1.2



第1章

概 论

1.1 锌回收再生的意义

锌作为一种重要的有色金属在社会生活的各个领域得到了广泛的应用, 锌的社会消费量在有色金属中仅次于铝、铜, 居第三位。随着技术的进步, 它的应用领域及消费量不断地扩大, 2000 年全世界锌的总产量和总消费量分别为 879.78 万吨和 872.90 万吨, 到 2010 年总产量和总消费量分别增长至 1199.18 万吨和 1234.56 万吨, 年均递增分别为 3.1% 和 3.6%。同期内中国锌的总产量和总消费量更以年均两位数的速度迅速增长, 总产量和总消费量从 2000 年的 178.03 万吨和 140.20 万吨增长到 2010 年的 516.42 万吨和 536.56 万吨, 年均递增分别为 11.2% 和 14.3%。锌产量和消费量的增加, 不仅促进了社会的发展和生活质量的提高, 同时也带来了自然资源可持续供应的忧虑, 能源及水资源的大量消耗, 生产过程及废旧锌产品对环境的污染等一系列问题, 这就促使社会对锌的回收、再生和利用给予更多的关注。中国锌的生产和消费在全世界排名第一, 2010 年中国锌的产量和消费量均占全世界锌产量和消费量的 43%, 是名副其实的产、销大国。但中国锌的回收、再生和利用水平却大大落后于世界先进国家的水平, 造成了资源、能源、水源的浪费和环境的污染, 因此, 提高我国锌的回收、再生和利用水平具有重要的意义。

1.1.1 缓解有限锌资源和无限需求的矛盾

根据 Mineral Commodity Summaries 2000~2011 年的数据, 2010 年世界锌矿储量(按金属计)为 25000 万吨, 该年的矿山锌产量为 1211.49 万吨, 世界锌储量的静态保证年限为 21 年。日本“石油、天然气与金属国家协会”(JOG-MEC)组织多名科学家对世界范围内的自然资源及年消耗量进行了调查、统计与预测, 于 2005 年公布的结果表明, 到 2050 年 Au、Ag、Cu、Ni、Sn、Zn、Pb 和 Sb 的总消费量将分别比它们的资源量大数倍, 锌的资源量在 2030 年将消耗殆尽, 这与 Mineral Commodity Summaries 公布的数据基本吻合。尽管由于勘探技术的发展, 各种金属矿的储量还会不断地、不同程度地有所增加, 但自然资源毕竟是有限的, 而人类的需求却总是在增加, 这个矛盾将长期存在, 而在中国此矛盾尤为突出, 2010 年我国查明的锌储量为 4200 万吨, 当年的锌消费量为 536.56 万吨, 静态保障年限仅 8 年。缓解此矛盾的一个重要方法就是提高再生锌在总产量中的比例, 尽量减少自然资源的消耗。

1.1.2 降低锌生产的消耗及成本

锌开采、选矿、冶炼耗能巨大,耗水很多,污染严重,而再生金属的生产其消耗和污染则要小得多。据有关资料显示,生产每吨再生铅、锌比原生铅、锌分别节能 1.36t 和 2.632t 标准煤。锌矿开采后在选矿过程中每选出 1t 金属锌平均耗水 18t,生产再生锌,这部分水耗可完全节约。2010 年我国产锌 516.42 万吨,如果其中 20% 为再生锌,则可节能 272 万吨标准煤,节水 1859 万吨,这对能源和水资源都紧缺的我国是一笔不小的数目。据美国的统计资料显示,再生金属与原生金属生产费用的比例 (%) 为: Cu 35%~40%, Al 40%~50%, Zn 25%~30%, 即再生锌的生产费用不到原生锌的 30%, 而且基建费用也要低很多。

1.1.3 减少生产过程中对环境的污染

铅、锌在生产过程中产生的环境污染甚为严重。我国铅锌矿床的综合品位为 6.48%。其中铅品位为 1.99%, 锌品位为 4%, 在开矿过程中要开采出大量的废石, 以我国 2010 年的锌产出量计, 要开采出矿石 1.3 亿吨, 选矿后废石的堆放是一个很大的问题, 不但占地很多, 而且其中往往还含有各种重金属元素。选矿后的大量污水, 它的 pH 高, 内含多种有机及无机药剂和铅、锌、镉等重金属, 直接排放对环境污染很严重。铅、锌在焙烧、冶炼过程中要产生大量的废气、二氧化硫、粉尘及废水。据统计, 我国铅、锌冶炼企业吨产品的排放量为工业废气 $4.91 \times 10^4 \text{ m}^3$; 二氧化硫 28.68kg, 工业粉尘 2.3kg, 工业废水 14.99t, 废渣 0.86t。这些废物均对环境有污染, 以有色金属生产中各个环节均存在的 Cd、Pb、Zn 而论, 如下所示。

(1) 镉 金属镉及其化合物均有毒性, Cd 不是农作物生长的必需元素, 而是危害农作物生长的有毒元素, 且属于蓄积型, 引起慢性中毒的潜伏期可达 10~30 年之久。Cd 对作物的危害, 在较低浓度时, 虽在外观上无明显的症状, 但通过食物链可危及人类健康。当土壤中 Cd 浓度达到一定含量时, 不仅能在农作物体内残留, 而且也对农作物的生长发育产生明显的危害。

(2) 铅 铅不是农作物生长发育的必需元素。Pb 在环境中比较稳定, 低浓度的 Pb 对作物生长不会产生危害, 超过一定浓度后, 就会对植物产生一定的毒害作用, 轻则使植物体内的代谢过程发生紊乱, 生长发育受到抑制, 重则导致植物死亡。铅对植物幼苗有明显的抑制作用, 在 Pb 浓度高时, 干物质有明显的下降。Pb 对幼苗生长的影响至少有两个原因: 抑制了根的生长, 从而抑制了其营养的吸收; 使叶绿素含量减少, 光合作用受阻, 产量下降。

(3) 锌 与上述铅、镉不同, 锌是农作物生长的必需元素, 锌肥可明显改善缺锌土壤中作物的生长状况和产量, 增产幅度达 5.8%~33%。锌参与多种酶的合成, 与疾病防治和碳水化合物及蛋白质的新陈代谢作用有关。

但过量的锌对农作物具有危害, 主要是使根的生长受到障碍。水稻受害后, 幼苗长势不良, 叶片逐渐萎黄, 植株矮小, 分蘖减少, 根系短而粗; 小麦受害

后,叶间出现褐色条纹,生长缓慢,产量降低。一般在灌溉水含锌高于 5mg/kg 时,农作物生长就受到阻碍;含锌量高于 10mg/kg 时,产量明显降低;土壤含锌量超过 200mg/kg 时便可造成污染。过量的锌可致植物中毒,也可间接影响植物对必需元素 Fe 的吸收,造成缺 Fe 失绿和生长障碍,甚至导致死亡。锌能使根膜透性增加,引起营养物质从根中向外渗透。研究表明, Zn 浓度为 $65\sim 6500\mu\text{g/L}$ 时,即可引起谷物根中 K^+ 的渗出,从而影响植物的正常代谢,使糖的转移和碳水化合物的积累受到影响。过量锌可严重影响几种酶的活性和基础代谢作用。例如,豌豆在 Zn 浓度为 $650\mu\text{g/L}$ 时,体内酸性磷酸酶的活性即受到明显抑制。

孙健教授对位于湖南郴州市苏仙区东河流域附近的农田土壤进行了调查,由于长期受上游有色金属矿区的水污染,土壤中 Pb、Zn、Cd 和 Cu 含量分别达 764.74mg/kg 、 372.75mg/kg 、 4.10mg/kg 和 95.57mg/kg ,均超过我国土壤环境质量标准值的二、三级标准。特别是 1985 年特大山洪将东坡 120 万吨的尾砂原砂坝冲垮,尾矿砂覆盖在该区域的农田上,造成农田土壤被重金属严重污染,其上生长的粮食作物和其他农作物的产量明显下降,并不同程度地存在品质问题。而此种原砂坝冲垮事故,在我国有色金属矿区发生过不止一次,有的危害程度更为严重。

锌及其他有色金属在生产过程中产生的废气、废水及废渣对环境均有不同程度的污染、要彻底治理有的难度很大,有的花钱很多,而再生锌在生产过程中对环境的污染则要小得多,治理起来要简便很多。

我国土壤环境质量标准 (GB 15618—1995) 见表 1-1。

表 1-1 我国土壤环境质量标准 (GB 15618—1995) 标准值

单位 (除 pH 值): mg/kg

项 目		一级	二级			三级
pH 值		自然背景	<6.5	6.5~7.5	>7.5	>6.5
镉	≤	0.20	0.30	0.30	0.60	1.0
汞(水田)	≤	0.15	0.30	0.50	1.0	1.5
砷						
旱田	≤	15	30	20	20	30
旱田	≤	15	40	30	25	40
铜						
水田等	≤	35	50	100	100	400
旱田	≤	—	150	200	200	400
铅	≤	35	230	300	350	500
铬						
水田	≤	90	230	350	350	400
旱田	≤	90	150	200	250	300
锌	≤	100	200	250	300	500
镍	≤	40	40	50	60	200

1.2 国内外锌回收、再生的情况

1.2.1 国外锌回收、再生的情况

西方国家早在 20 世纪 40 年代就重视有色金属废料的再生利用, 它们的有色金属产量中有很很大一部分是由废料生产的, 再生锌工业已成为整个锌工业的重要组成部分。据美国锌贸易公司估计, 目前西方国家每年消费的锌中(包括锌金属和化合物)原生锌占 70%, 再生锌占 30%。据国际锌协会统计, 目前西方世界每年消费的锌锭、氧化锌、锌粉和锌尘总计约在 650 万吨以上, 其中 200 万吨来自废料。国际铅锌研究组织(ICZSG)对部分西方国家 2000 年、2002~2004 年金属锌总产量和再生锌产量的统计结果见表 1-2。

表 1-2 部分西方国家 2000 年、2002~2004 年金属锌总产量和再生锌产量

项 目	年份				总和与份额
	2000 年	2002 年	2003 年	2004 年	
精炼锌金属总产量(A)/万吨	616.7	679.8	666.8	658	2621.3
再生精炼锌金属产量(B)/万吨	60	62.8	55.2	52.1	230.1
再生锌在总产量中所占份额/%	9.7	9.2	8.3	7.9	8.8
重熔金属锌占锌合金量(D)/万吨	29.6	28.2	28.1	28.5	114.4
二次原料的直接利用量(E)/万吨	110.8	117.9	117.9	117.9	464.5
锌循环利用总量(B+D+E)/万吨	200.4	208.9	201.2	198.5	809
循环利用量占精炼锌总量份额 ^① /%	32.5	30.72	30.2	30.2	30.9
金属锌使用总量(A+D+E) ^②	737.1	825.9	812.8	804.4	3180.2
循环利用量占金属使用总量份额 ^③ /%	27	25	25	25	25.5

美国是再生金属资源利用较好的国家, 2004 年美国从废料和新碎料中回收再生锌约 40 万吨, 其中从新碎料中回收 34.5 万吨, 从旧料中回收 5.5 万吨。而当年美国的矿山锌产量才 36 万吨, 再生锌占美国精炼锌可供量(矿山锌产量+再生锌产量+纯进口量+储备量)约 25%(注意: 与表 1-2 中的数据统计方法不同), 目前全世界有 129 家大、中型锌冶炼厂, 其中原生锌厂 79 家, 再生锌厂 50 家, 美国就有大、中型再生锌冶炼厂 12 家。表 1-3 为西方国家部分锌回收大型联合公司实例。

在亚洲二次锌资源回收利用较好的国家有日本和印度。日本由于资源的匮乏, 从 20 世纪 70 年代就开始二次锌资源的回收利用。1999 年日本电炉炼钢能产出含锌烟尘 52 万吨/年, 其中的 70% 得到了回收, 28% 经无害化处理, 5% 用作水泥原料。参与回收利用的公司有专业的锌生产企业、专业的烟尘回收利用企业及相关钢铁企业等。

表 1-3 西方国家部分锌回收大型联合公司实例

公司名称	企 业	国 家	处理能力 /万吨	方 法	后续工序	原 料
德国的 Berzelius Unrweit Service AG C. B. US	BVS Metal Buisburg	德国	6	威尔兹法	无	电炉烟尘
	BU. S FreBerg GmbH	德国	5	威尔兹法	—	电炉烟尘
	Recytech S. A.	法国	8	威尔兹法	无	电炉烟尘
	Pontenossa S. P. A.	意大利	9	威尔兹法	洗涤净化	电炉烟尘
	Aser S. A.	西班牙	10	威尔兹法	洗涤净化	电炉烟尘
欧洲金属公司	Recytech S. A.	法国	8			电炉烟尘
	Harz Metal	—	5			电炉烟尘
联合矿业公司	Oerpelt	比利时				电炉烟尘
	Normanday Mining	—				各种废锌和烟尘
	Larritpigment	澳大利亚	13	蒸馏法		各种含锌废料
不列颠尼亚 锌公司 Britannia Zink		英国	8	密闭鼓风机 (ISF)		火法炼铜烟尘
			22			废弃锌锰电池
Befesa 公司		葡萄牙	23			电炉烟尘占 1/2 以上
HRD(Horsehead Resources Development) 美国公司		美国	38	威尔兹法		电炉烟尘
IMCO		美国 US Zink Corp				
ZCA	伊利诺伊、得克萨 斯和田纳西州的 5 个二次锌资源生 产厂 ZCA(Zink Corp of America)	美国 US Zink Corp	10			电炉烟尘

注：北美、欧洲有专业的从事二次锌资源回收的企业，也有原生锌矿大型锌冶炼企业从事二次锌资源的回收和处理。开始时仅仅处理热镀锌厂的浮渣、锅底渣、废旧锌、锌基合金的零件以及化工厂的含锌废料和次产品，次的氧化锌，但随着钢铁工业的发展，热镀锌钢板产量的增加，各国的“资源保护与再生法”的修订和重新颁布及电弧炉烟尘废弃成本的大幅提高，顺应这种形势产生了一些大型联合公司或跨国公司。

印度锌的循环利用起始于 20 世纪 70 年代，循环利用产锌占锌总产量的 15%~20%。原料主要依靠进口锌浮渣、黄铜渣和热镀锌渣等二次资源。1996~1999 年间印度政府曾一度禁止锌废料进口，使得 35% 的企业倒闭，之后不得不解除禁令。目前印度锌循环利用再度活跃。

1.2.2 我国锌回收、再生的情况

自改革开放以来，我国有色金属的生产和消费大幅度增长，废料也相应增多，为再生有色金属产业的发展提供了机遇。铜、铝及铅的再生产业发展较快，唯独再生锌的发展速度很慢。据统计，1953~2005 年我国累计生产锌 3000 多万

吨,其中再生锌约 90 万吨,占总产量的 3%,2000~2008 年我国锌产量及再生锌产量见表 1-4。

表 1-4 2000~2008 年我国锌产量及再生锌产量

项目	年 份									累计	平均 百分比
	2000 年	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年	2007 年	2008 年		
锌总产量/万吨	195.7	207.8	215.5	222.7	252	277.61	316.27	347.26	391.31	2426.58	
再生锌产量/万吨	3.8	3.1	4.2	5.5	8.0	8.5	11.0	9.7	8	61.8	
再生锌产量/锌总 产量/%	1.95	1.50	1.95	2.47	3.17	3.06	3.48	2.79	2.04		2.49

从上述数据可见,几十年来,我国再生锌产量在锌总产量中的比重始终在 1.50%~3.50% 间波动,应该指出的是再生锌产量中还包括 50% 左右的进口废锌,与我国的再生铝、铜、铅产业相比有较大的差距,与国外的再生锌产业相比,差距则更大,这给我国的能源、水资源造成了巨大的浪费,也给环境污染增加了压力。

下面对我国锌回收再生行业的现状进行具体分析。

(1) 锌在钢材镀锌领域的消费量最大,约为锌消费总量的 50%,目前仅镀锌过程中产生的锌渣和锌灰得到回收,而这部分只占镀锌用量的 30%,其余 70% 镀在钢材上的锌在废钢材进入二次熔炼时则成为烟尘白白浪费掉。国外对电弧炉炼钢烟尘的回收利用很重视,技术和工艺都很成熟。根据 1995 年的统计资料,日本、西欧和美国处理钢铁厂含锌烟尘的能力分别为 36.5 万吨/年、40.5 万吨/年和 53.3 万吨/年,分别占所产烟尘量的 73%、87% 和 97%。十几年过去了,现在的处理能力应更强。对这样一笔巨大的财富,我国长期以来一直没有给予关注,50t 以上的电炉虽有收尘系统,但也只是收集,并不处理;50t 以下的小型电炉连收尘系统都没有,既浪费了资源,又污染了环境。20 世纪 80~90 年代生产的镀锌钢材目前已陆续进入了报废的高峰期,进入 21 世纪生产的镀锌钢材更多。钢铁企业的锌回收再生是我国锌回收面临的首要任务。

(2) 用锌较大的行业还有干电池领域。长期以来我国的电池生产位居世界第一,出口量很大,随着各种家用电器、电子器械及电动玩具的迅速增长,国内的干电池消耗量也很大。目前我国的干电池仍然以锌锰电池为主,锌、锰用量均很多。我国这几年用于电池生产的锌占锌总消费量的比例大约为 10%。废干电池的回收再生不仅可回收众多有色金属,如锌、锰、铜、镉、汞等,而且关系到有害元素污染的治理。近十几年来,各方都在呼吁回收、治理,综合回收的方案也提出了不少,但真正落到实处形成产业规模的却罕见,其主要原因是对环境无害,而又能盈利的回收工艺还不成熟,众多方案都是实验室水平,真正投产还有不少问题。更为重要的是,废旧干电池虽多,却回收不上来,使一些刚刚筹建起来的厂,常停产待料,更谈不上完善、改进、发展,形不成有生存能力的产业规模。这就需要政府出面,像日本、德国、美国那样,建立起废旧干电池的回收制

度和渠道,集中智力和财力,办好一批综合回收干电池的骨干再生企业,起示范引领作用,使干电池的回收产业尽快成长起来。

(3) 目前中国再生锌行业处理的主要是汽车、摩托车、家用电器、五金和玩具等行业产生的废旧压铸锌合金及在镀锌过程中产生的锌渣、锌泥等。这些产品比较分散,部分由生产厂自行回用处理,大部分交地方锌回收厂处理,如上海锌厂、北京冶炼厂、天津冶炼厂、南京冶炼厂、西安炼锌厂等。回收方法大都是落后的平罐蒸馏和塔式精馏,能耗高,回收率低,过程污染严重,竞争力不强,已大都被淘汰、停产。

(4) 目前我国在各地出现了一批再生锌生产厂家,见表 1-5。

表 1-5 我国部分再生锌生产厂家

厂 名	生产能力/万吨	处理原料	备 注
广钢集团广州金邦有限金属有限公司	6	电炉烟尘	新建
常州华扬锌业有限公司	10	电炉烟尘	新建
爱励美锌业金属有限公司(常熟)	3.4	废旧锌基合金	
保定鑫昌锌业有限公司	2.0	废旧锌基合金	
宁波香毫莱宝金属有限公司	0.6	烟尘(ZnO)	
上海新格金属有限公司	3.0	废旧锌基合金	
江西弋阳宏业有色金属有限公司	0.6	废旧锌基合金	
安阳岷山有色金属有限公司	0.8	各种含锌渣	
	0.6	各种含锌渣	

寄希望于这些新成立的锌回收企业,希望它们采用先进技术,完善工艺,降低能耗,提高回收率,逐步壮大我国的锌回收再生产业。

1.3 再生锌原料的来源

再生锌的原料来源很广、很杂,大体上可归为以下几类。

(1) 热镀锌产业的锌渣、锌灰。钢材热镀锌是锌的最主要消费部门,占锌总消费量的 45%~55%,但热镀锌的锌利用率仅 70%左右,大量的锌进入锌渣(熔锌锅底的含 Fe 锌渣)和锌灰(熔锌锅表面撇出的锌灰)。锌灰主要是锌的氧化物,也含少量的锌、铝、铁及氯。

(2) 铸造行业的废旧压铸铸件。压铸铸件占压铸件总量的 25%,数量很大,压铸铸件的正常使用年限为 10~20 年,加上使用中的损坏、型号的变更、产品的更新换代等因素,每年都有大量的压铸铸件要报废。压铸铸件多作为耐磨件使用,也有一定的使用年限,超期要报废。

(3) 锌加工行业的废料、边角料,加工锌合金制品的废旧件、切屑等碎散料。

(4) 报废干电池,包括锌锰电池、碱性锌锰电池、锌空气电池等。随着电子器件、电器产品、电动玩具的迅猛增多,干电池用量也急剧增加,绝大多数干电池寿命不长,社会上废弃的干电池需要回收、再生、利用。锌是干电池中的主要

元素，回收意义很大。

(5) 钢铁厂烟尘，在高炉炼铁和废钢铁冶炼过程中，铁精矿和钢铁镀锌层中的锌将以烟气的形式进入收尘系统被收集下来，根据原料不同，其含锌量也不同，达 15%~40%。由于镀锌钢材的数量越来越多，国外对这部分锌的回收、再生很重视，建有很多大型的回收公司。我国在这方面的的工作较差，刚刚起步，今后应大力加强。

(6) 熔炼锌与锌合金过程中产生的浮渣，浇注过程中的飞溅、浮灰，黄铜熔炼过程中产生的炉灰、烟尘等。

(7) 化工及化学品生产过程中的废料。化工行业在生产保险粉和吊白块过程中会产生一些氢氧化锌渣泥，在石油加工和化肥生产过程中使用的脱硫催化剂和低温变换催化剂中都含有锌，报废之后可作为提取锌和其他有价金属的原料。

(8) 在冶炼环节，根据所采取的工艺（平罐、竖罐、电炉、ISP、湿法）会产生不同的废锌渣。竖罐法在国外已经淘汰，我国约 18% 的锌利用此法生产，锌回收率为 94%。竖罐渣再生工艺比较成熟，可用于生产粗氧化锌，但是经济效益较差，我国除葫芦岛锌厂对竖罐渣采取漩涡炉工艺回收锌金属外，其余基本堆存处理。鼓风炉（ISP）锌回收率大于 94%，国外约 15% 的锌利用此法生产，我国占 9%。鼓风炉废渣一般进入废铅的再生系统。电炉法炼锌回收率为 95%，国外约 5% 的锌利用此法生产，我国很少。湿法炼锌的浸出渣一般在冶炼企业内部经回收处理生产原生锌，总回收率提高到 95%~98%。

各类锌废料的含锌量范围及其状况特点见表 1-6。

表 1-6 各类锌废料的含锌量范围及其状况特点

废料类别	含锌量/%	状 况 特 点
热镀锌渣	85~97	含铁、铅较多，呈团块状
废旧压铸件	93~96	含 Al 4%、Cu 1% 及少量镁，往往与铜、铝、钢铁件组装在一起
锌加工、机加工废料	95~97	含 Al、Cu、Fe 及少量 Mg、Ti，薄料、废料、屑均有
废旧干电池	15~22	含 Pb、Cd、Al 及微量 Hg，有锌皮、锌粉，并与 MnO ₂ 、ZnCl ₂ 、炭棒、铜帽等混杂在一起
钢铁厂含锌烟尘	15~40	含 Fe、Pb、Cl 较多，并混有 CaO、SiO ₂ 等杂质，呈粉状，氧化严重
熔锌渣、灰	40~80	含 Al、Pb、Cu、Fe、Cl 等，氧化严重，呈细小颗粒及粉灰状
其他行业生产中的含锌泥渣	3~10	含 Pb、Fe、Cl、S 等，并夹杂有 CaO、SiO ₂ 等砂泥
冶金行业生产中所生渣、泥	3~70	含 Pb、Cd、Fe、Cl、S、C 等

1.4 锌废料的分类

2007 年我国公布了锌及锌合金废料的国家标准，将废锌按照其物理形态、存在方式分为三类。即Ⅰ类：锌及锌合金块状废料。Ⅱ类：锌及锌合金屑料。Ⅲ类：锌及锌合金灰渣。在每类中按锌的牌号、名称及化学成分分成不同级别，

见表 1-7。

表 1-7 废锌的分类 (GB/T 13589—2007)

类 别	废料名称	级 别
I 类: 锌及锌合金块状废料	纯锌及其合金旧废件	包括废照相制版用微晶锌板、电池锌板、电池锌饼、锌阳极板等 1 级: 同一牌号的金属锌, 无腐蚀、无夹杂 2 级: 同一牌号的金属锌, 夹杂率不大于 2% 3 级: 同一名称的金属锌, 无腐蚀、无夹杂 4 级: 同一名称的金属锌, 夹杂率不大于 1%
	废铸造锌合金	包括报废的废旧汽车仪表外壳及零部件、印刷字、煤气灶零部件、军械和航空用零部件等 1 级: 同一牌号的铸造锌合金, 无腐蚀、无夹杂 2 级: 同一牌号的铸造锌合金, 夹杂率不大于 2% 3 级: 同一名称的铸造锌合金, 无腐蚀、无夹杂 4 级: 同一名称的铸造锌合金, 夹杂率不大于 2%
	废混合锌及其锌合金废料	包括报废的锌及其锌合金废品、零部件、汽车化油器等 1 级: 锌含量不小于 98% 的金属锌, 无腐蚀 2 级: 锌含量不小于 85% 的锌合金 3 级: 锌含量不小于 75% 的锌合金 4 级: 锌含量不小于 60% 的锌合金 5 级: 不符合上述要求的混合锌及其合金废料
	锌及其合金新废料	包括锌及其合金在生产加工过程中产生的边角料、残次品等 1 级: 同一牌号的加工锌及其合金, 无腐蚀、无夹杂 2 级: 同一牌号的加工锌及其合金, 夹杂率不大于 2% 3 级: 同一名称的加工锌及其合金, 无腐蚀、无夹杂 4 级: 同一名称的加工锌及其合金, 夹杂率不大于 2% 5 级: 同一类的加工锌及其合金, 无腐蚀, 无夹杂 6 级: 同一类的加工锌及其合金, 夹杂率不大于 2%
	纯锌屑	包括纯锌在机械加工过程中产生的屑料 1 级: 同一牌号的金属锌, 无腐蚀、无夹杂 2 级: 同一牌号的金属锌, 夹杂率不大于 3% 3 级: 同一名称的金属锌, 无腐蚀、无夹杂 4 级: 同一名称的金属锌, 夹杂率不大于 3%
	铸造锌合金屑	包括在铸造过程中产生的锌合金屑 1 级: 同一牌号的铸造锌合金, 无腐蚀、无夹杂 2 级: 同一牌号的铸造锌合金, 夹杂率不大于 3% 3 级: 同一名称的铸造锌合金, 无腐蚀、无夹杂 4 级: 同一名称的铸造锌合金, 夹杂率不大于 3%
II 类: 锌及锌合金屑料	锌合金屑	包括锌合金在机械加工过程中产生的屑料 1 级: 同一牌号的加工锌合金, 无腐蚀、无夹杂 2 级: 同一牌号的加工锌合金, 夹杂率不大于 3% 3 级: 同一名称的加工锌合金, 无腐蚀、无夹杂 4 级: 同一名称的加工锌合金, 夹杂率不大于 3%

类 别	废料名称	级 别
Ⅱ类: 锌及锌合金屑料	混合屑	包括锌及其合金在加工和铸造过程中产生的混合屑料 1级: 锌含量不小于 90% 的锌及其合金屑 2级: 锌含量不小于 75% 的锌及其合金屑 3级: 锌含量不小于 60% 的锌及其合金屑 4级: 锌含量不小于 40% 的锌及其合金屑
Ⅲ类: 锌及锌合金灰渣	灰	包括冶炼、加工、压铸过程中产生的锌及其合金烟灰等 1级: 锌含量不小于 60% 的锌及其合金灰 2级: 锌含量不小于 40% 的锌及其合金灰 3级: 锌含量不小于 30% 的锌及其合金灰 4级: 锌含量不小于 20% 的锌及其合金灰 5级: 锌含量不小于 5% 的锌及其合金灰
	渣	包括冶炼、加工、压铸过程中产生的锌及其合金渣等 1级: 锌含量不小于 60% 的锌及其合金渣 2级: 锌含量不小于 40% 的锌及其合金渣 3级: 锌含量不小于 30% 的锌及其合金渣 4级: 锌含量不小于 20% 的锌及其合金渣 5级: 锌含量不小于 5% 的锌及其合金渣



第2章

锌废料的再生处理

2.1 废锌料的分选、除杂

废锌料的来源很广、很杂,做好原料的分选除杂,是回收工作的第一步,它包括以下5方面的工作。

(1) 将牌号明确的废零件、废型材、大边角料、块状料,即国标废锌分类中的第Ⅰ类料,拣选出来为第一类料,此类料可直接重熔成再生锌合金锭。

(2) 牌号混杂、成分不明的碎料、切屑、锌粒等,即国标废锌分类中的第Ⅱ类料,为第二类料,可用电炉回收,并进行精馏再生,生产金属锌锭。

(3) 含锌的熔渣、浮渣、锌灰等废料,即国标废锌分类中的第Ⅲ类料,为第三类料,送再生冶炼厂再生处理。

(4) 废料应分类堆放,仔细去除各种非金属杂物及钢铁、铜、铅、铝等金属杂物,组合件应拆开,不得有封闭容器。一、二类料入炉前应除油、除水。

(5) 废旧干电池及钢铁厂烟尘分别单独处理。

2.2 一类废料的重熔再生

成分明确的块状废料可直接重熔成再生金属锌锭,这是最简单实用的回收再生方法。

2.2.1 再生锌合金熔炼设备的选择

根据生产规模及企业的能源供应情况来选择熔炼设备。

2.2.1.1 坩埚炉

回收处理量少而又不定期作业的选用坩埚炉较为灵活、方便。加热方式用煤、油、气或电均可。电加热慢,燃料加热较快,适于再生熔炼。

(1) 固体燃料坩埚炉 最简单的焦炭坩埚炉是将坩埚直接放在炉栅上,下垫200mm左右的耐火砖,周围填满焦炭块,鼓风加热。优点是结构简单,投资小;缺点是火焰与锌液面接触,温度不易控制,烧损大,劳动条件差。

这种炉子适用于不同情况,有多种结构形式。为了便于操作,改善劳动条件,可把炉体作成回转式的。在缺少焦炭时,可使用烟煤等作燃料。

如图2-1所示为简易煤气坩埚炉,用烟煤作燃料,可熔炼锌、铝、铜合金。在装有烟煤的简易煤气发生室内把烟煤气化为煤气,然后经上方通入坩埚炉与引