

祁丽之 王才楚 編著

重金屬冶煉工人  
技術學習叢書

# 濕法煉鋅

冶金工業出版社

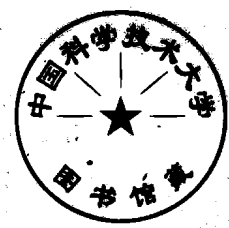
76.118.  
242  
c2

重金屬冶煉工人技術學習叢書

# 濕法煉鋅

邢麗之 編著  
王才楚

310514/18



冶金出版社 1960年4月

本書系統地敘述了濕法煉鋅的生產過程、設備與操作，着重論述了浸出、淨化和電解三個工序的生產實踐。作者在編寫本書時，比較密切地結合了我國生產實際，對理論作了基本的論述。

本書適于用作工段長、技術工人的技術學習資料，也可供一般技術人員參考。

### 濕法煉鋅

郝麗之 王才楚 編著

冶金工業出版社出版（地址：北京市燈市口甲45號）

北京市書刊出版業營業許可証出字第093號

冶金工業出版社印刷廠印 新華書店發行

1960年1月北京第一版

1960年1月北京第一次印刷

印數 2,020冊

開本 787 × 1092 · 1/32 · 78,000 字 · 印張 3  $\frac{28}{32}$

統一書號 15062 · 2020 定價 0,36 元

# 目 录

<b>第一章 緒論</b> .....	1
§1. 鋅的性質及主要用途.....	1
§2. 鋅化合物的主要性質及用途.....	2
§3. 鋅的冶煉方法.....	3
§4. 鋅的品位及規格.....	4
<b>第二章 硫化鋅精礦的焙燒</b> .....	6
§1. 焙燒的基本原理.....	6
§2. 焙燒過程中雜質的變化.....	7
§3. 焙燒操作.....	9
<b>第三章 鋅焙砂的浸出</b> .....	16
§1. 浸出方法.....	16
§2. 浸出時鋅焙砂中各組分的變化.....	17
§3. 浸出操作.....	21
§4. 浸出過程中的幾個問題.....	25
§5. 礦漿的過濾.....	29
§6. 浸出設備.....	33
<b>第四章 硫酸鋅溶液的淨化</b> .....	39
§1. 除去硫酸鋅溶液中銅、鎘的基本原理.....	40
§2. 淨化除銅、鎘的操作.....	43
§3. 除去硫酸鋅溶液中鉍的基本原理.....	46
§4. 除鉍操作.....	47
§5. 黃藥除鉍的幾個問題.....	48
§6. 除去硫酸鋅溶液中氯的幾種方法.....	50
§7. 除去硫酸鋅溶液中的砷銻.....	55
§8. 淨化設備.....	57

02709

<b>第五章 硫酸锌溶液的电解</b> .....	59
§1. 电解的基本原理.....	59
§2. 锌电解过程中的电流效率.....	63
§3. 锌电解过程中的槽电压.....	71
§4. 锌电解过程中的电力消耗和电力效率.....	78
§5. 电解中采用的主要设备.....	79
§6. 电解锌的操作.....	86
§7. 电的漏失及其测量方法.....	93
<b>第六章 阴极锌的熔化和锌粉制造</b> .....	97
§1. 阴极锌的熔化.....	97
§2. 浮渣处理.....	100
§3. 锌粉制造.....	101
<b>第七章 锌滤渣及铜镉渣的处理</b> .....	102
§1. 锌滤渣的处理.....	102
§2. 铜镉渣的处理.....	106
<b>第八章 湿法炼锌工厂中物料的快速分析</b> .....	110

## 第一章 緒 論

### § 1. 鋅的性質及主要用途

鋅在冷的狀態是脆的金屬，當加熱 $100-150^{\circ}\text{C}$ 左右時，鋅富有延展性，能壓延成薄板與金屬綫，超過 $250^{\circ}\text{C}$ 時鋅失去延展性。鋅的熔點是 $419.4^{\circ}\text{C}$ ，沸點是 $907^{\circ}\text{C}$ 。鋅在含有水蒸氣的空氣中，表面被氧化成致密的鹼性碳酸鋅的灰色薄膜，這個薄膜包蓋着金屬，使其不再繼續為空氣所氧化。利用鋅的這個性質，可將它鍍於其他金屬上做防腐之用，例如鐵片鍍鋅（馬口鐵），金屬銅綫鍍鋅等。

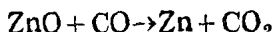
鋅在常溫下如不與空氣接觸，則與水沒有作用，但是如果鋅的溫度在 $700-800^{\circ}\text{C}$ 時，則能使水分解，並且本身變成氧化鋅。

一般純度的鋅易溶於各種無機酸中，惟特別純淨的鋅不易溶於鹽酸或硫酸內，但是易溶於硝酸中；鋅亦能與強鹼溶液相作用，但速度比與酸作用較小。鋅是一種負電性較大的金屬，因之它可以从溶液中使正電性較大的金屬從溶液中沉淀析出。

在工業中鋅的消耗量與銅、鉛的消耗量差不多。鋅消耗在鍍鐵方面的最多，其次是消耗於製造合金（黃銅等）方面。較少量的純鋅用於製造鋅板、作屋頂蓋及家庭用具等。鋅在化學工業中用於製造鋅白、鋅鋇白及防腐劑  $\text{ZnCl}_2$  之用。

## § 2. 鋅化合物的主要性質及用途

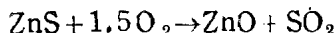
**氧化鋅 (ZnO)** 氧化鋅是无定形的粉末，热时顏色黃，冷时顏色白。氧化鋅的熔点至今尚未明确，有一些雜質特別是有鉄存在时，在1200—1400°C的范围内开始熔化。ZnO于1200°C时开始升华，到1300°C时揮发慢慢的加快，到1400°C时揮发則十分激烈。氧化鋅能被碳，一氧化碳及氫气所还原，鋅氧化物的这个性質被用于鋅的火法冶炼中。氧化鋅与一氧化碳的作用反应如下：



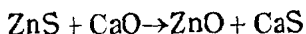
一氧化碳对鋅的还原作用进行得很緩慢，在600°C时方能观查到，超过800°C时則进行的十分激烈，氧化鋅不溶于水但易溶于无机酸及硷溶液中。

**硫化鋅 (ZnS)** 在自然界中硫化鋅以矿物（閃鋅矿）状态出現，在有硫或硫化氢存在下，当加热金屬鋅时亦可以得到硫化鋅。硫化鋅是难熔的化合物，其熔点約在1650°C，在1200°C时硫化鋅能大量揮发。

在有空气存在情况下加热硫化鋅，在480°C慢慢的氧化成ZnO，在600°C及其以上的溫度氧化反应剧烈进行，其反应如下：

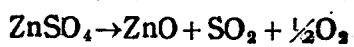


在1100°时硫化鋅可以与氧化鈣相互作用，反应如下：

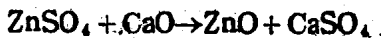


**硫酸鋅 (ZnSO<sub>4</sub>)** 在自然界中純的硫酸鋅很稀少，当焙烧閃鋅矿时能形成硫酸鋅。硫酸鋅有中性及硷性的分別，硷性硫酸鋅分子式为ZnSO<sub>4</sub> · nZnO；普通中性硫酸鋅中含

有7个结晶水（即  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ），当加热  $100^\circ C$  时可以失去6个结晶水（即  $ZnSO_4 \cdot H_2O$ ），再热至  $200-250^\circ C$  时，则变为没有结晶水的硫酸锌（即  $H_2SO_4$ ）。中性硫酸锌加热到  $600^\circ C$  时开始分解，在  $800-850^\circ C$  时分解作用进行激烈。其分解反应式如下：



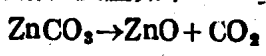
当有氧化钙存在时，硫酸锌与其相互作用而形成氧化锌及  $CaSO_4$ ：



当焙烧闪锌矿时或多或少会有硫酸锌生成，如果能够严格的控制焙烧时的温度，则硫酸锌的生成可按需要量加以调节，以满足湿法炼锌的需要。

**氯化锌** ( $ZnCl_2$ ) 在低温下将氯作用于金属锌， $ZnO$  及  $ZnS$  上皆可以生成氯化锌，它是一种很好的防腐剂。

**碳酸锌** ( $ZnCO_3$ ) 天然产出之碳酸锌称为菱锌矿，碳酸锌分中性碳酸锌及硷性碳酸锌两种。硫酸锌易溶于水，遇热时亦易起分解，反应如下：



### § 3. 锌的冶炼方法

**火法冶炼** 一般通用的方法是用蒸馏罐炼锌，即将锌精矿与煤一起置于密闭的蒸馏罐内加热到  $1200^\circ C$ ，则从氧化锌中还原出来的锌气化，锌蒸气经过冷凝即得粗锌。如愈获得高品位的金属锌，可将所得之粗锌再做二次蒸馏即可获得。蒸馏法冶炼制取金属锌在纪元前的远古时代就已经被人们所采用了，工业上采用火法冶炼制取金属锌是开始在数世纪前。



虽然蒸馏法炼锌的历史悠久，然而该法需要消耗大量的燃料，并且所用锌矿的品位较高，而获得锌的品位又较低，故近年来有被湿法代替的趋势。

另外，近年来不少国家在研究用鼓风炉炼锌，这种方法生产效率将比蒸馏法大大提高，但目前还在试验研究阶段，我们不拟在此论述。

**湿法冶炼** 此种炼锌的方法是先焙烧锌精矿，然后用稀硫酸溶液浸出，所得之硫酸锌溶液经过除去杂质之后，进行电解，再将电解得出的阴极锌熔化，铸成一定形状的锌锭。湿法炼锌工业出现于1915年，当时由于第一次世界大战的爆发，火法冶炼的金属锌已满足不了客观的需要，于是战后在欧洲就建立了大规模的湿法炼锌工厂。

湿法炼锌有下面的几个优点：（1）锌的实收率较高；（2）工厂内的工作人员较少；（3）浸出和电解作业皆在温度 $100^{\circ}\text{C}$ 以下进行，劳动条件好；（4）如果电力便宜时锌的成本比较低；此外，更主要的是湿法炼锌可以获得高纯度的电锌（99.999%）。因此，近年来湿法炼锌有很大的发展。

#### § 4. 锌的品位及规格

锌的品位及规格各个国家采用的皆不一致。我国和目前采用的锌的规格如表1所示。

湿法炼锌的生产过程主要由以下几个步骤组成。

- 1) 锌精矿的焙烧；
- 2) 焙砂的浸出；
- 3) 溶液的净化；
- 4) 硫酸锌溶液的电解；

表1

我国锌的规格

规格	化 学 成 份 %								
	Zn%	杂 质 %							杂质总量 不大于
	不少于	Pb	Fe	Cd	Cu	As	Sb	Sn	
特号锌	99.99	0.005	0.003	0.002	0.001				0.01
一号 "	99.96	0.015	0.010	0.010	0.001				0.04
二号 "	99.94	0.024	0.015	0.014	0.002				0.06
三号 "	99.90	0.05	0.03	0.02	0.002				0.1
四号 "	99.5	0.2	0.03	0.1	0.002	0.005	0.01	0.002	0.5
五号 "	98.7	1.0	0.07	0.2	0.005	0.01	0.02	0.002	1.3
六号 "	97.5	2.0	0.15	0.2	0.05	0.01	0.02	0.05	2.5

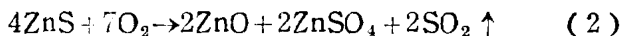
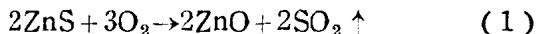
## 5) 阴极锌的熔化。

除了上述锌的生产工序以外，在湿法炼锌工厂内还附设有半成品的处理工序，如锌过滤渣和铜镉渣的处理等。

## 第二章 硫化鋅精矿的焙烧

### § 1. 焙烧的基本原理

焙烧的目的是把难溶于稀硫酸的硫化鋅变成可溶的氧化鋅，同时根据要求有少量易溶于水的硫酸鋅生成。其基本化学反应如下：



在焙烧过程中，当硫化鋅精矿的温度达到着火点时，即行燃烧化学反应（1）便开始进行。由于这种反应属于放热反应，因此能产生大量热使焙烧爐內繼續維持燃烧而达到完成。当有过量的空气时，化学反应（2）也能进行，同时生成一部分硫酸鋅。

硫化鋅矿中如含有硫化鐵，則硫化鋅精矿着火温度降低，硫化鐵优先燃烧生成硫酸鐵。但硫酸鐵在較高的温度下分解为氧化鐵和三氧化硫。同时硫化鋅精矿燃烧发生的二氧化硫，在十分过量的空气中借助于氧化鐵（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）触媒的作用，能吸收氧变为三氧化硫，其化学反应如（3）。三氧化硫在較低的温度下（ $600^\circ\text{C}$ ），能与氧化鋅化合成硫酸鋅如反应式（4）。已生成的硫酸鋅在温度达到  $700^\circ\text{C}$  时开始分解，到  $800^\circ\text{C}$  时剧烈分解。

在湿法炼锌过程中，要求含有少量的硫酸锌以补偿过程中硫酸的损失。因此湿法炼锌中对杂质含量和焙烧技术条件的要求，具有特别重要的现实意义。

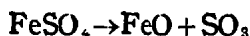
## § 2. 焙烧过程中杂质的变化

硫化锌精矿中含有的主要杂质为：铅、铜、铁、镉，等硫化物，二氧化硅及钙镁等。这些杂质在焙烧过程中大部分能生成各种不同程度的副反应，兹分别介绍如下：

**铁** 普通硫化锌精矿中含有少量硫化铁，焙烧当中温度较低时，硫化铁即发生如下的反应。



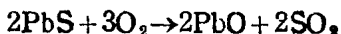
但焙烧温度升高到 590°C 左右时，所生成的硫酸铁即行分解：



若锌精矿中含有硫化铁在焙烧中与硫酸锌同时氧化，能生成极为有害的铁酸锌（ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ），特别是当温度高于 700°C 的条件下，对铁酸锌的生成极为有利。

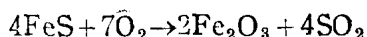
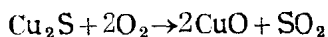
当锌精矿中含有硫化锌与硫化铁的固溶体时更易生成铁酸锌。由于铁酸锌极难溶解于 7—11% 的热稀硫酸中（在 250—300 克/升硫酸浓度下溶解），严重造成湿法炼锌过程中实收率的降低。因此必须根据原料组成给予适当的焙烧条件，以保证铁酸锌最低限度的生成。

**铅** 硫化锌精矿中如含有硫化铅，在焙烧时亦能氧化成氧化铅：



同时生成部分硫酸鉛。但如果硫化鋅精矿中同时有硅質組分存在时，硫酸鉛易分解而生成熔点較低的硅酸鉛。此种物質熔化后包围硫化鋅精矿使焙烧脫硫率降低，从而造成湿法煉鋅过程中鋅的損失。

**銅** 硫化鋅精矿如含有硫化銅（或以  $\text{CuFeS}_2$  形式存在），則在焙烧中有少部分变为硫酸銅，絕大部分生成氧化銅，其反应如下式：



值得提出的是，氧化銅在  $700^\circ\text{C}$  以上时能部分形成难溶于酸的鉄酸銅（ $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ）。由此可見在  $700^\circ\text{C}$  以上溫度焙烧时，鋅焙砂中含銅鉄是較少的。

**錳** 鋅精矿中含有錳时氧化生成氧化錳和部分硫酸錳。

**鈣鎂** 在鋅精矿中含有鈣鎂时，一部分变为氧化物，另一部分变成硫酸盐。

在硫化鋅精矿中，除了上述雜質之外，还有少量的鈷、砷、銻、鉍以及其它雜質。此等雜質在焙烧过程中，能生成氧化物，砷、銻等除了生成氧化物之外，并可揮发大部分。

鋅精矿中含有的硅質組分，在焙烧时部分形成可溶性硅酸鹽（ $\text{ZnSiO}_3$  及  $\text{PbSiO}_3$ ）和硅酸，而造成湿法煉鋅操作中的困难，如沉淀不良，不好過濾等。

总之，应当設法控制好鋅精矿焙烧的技术条件，使之得到的鋅焙砂含有高的可溶鋅及較少的雜質。

### § 3. 焙 燒 操 作

从前鋅精矿焙烧多采用机械耙动的多层焙烧爐。此种爐子生产能力低 (0.13~0.25 吨/米<sup>2</sup>·昼夜)；爐气二氧化硫的浓度低 (3~5%)，滿足不了制造硫酸的要求；尤其是焙烧产物 (焙砂) 有25%左右的粗粒，必須进行分級返回焙烧。除此之外检修頻繁，每停爐检修一次消耗大量的加热重油，从而提高了生产成本，降低了劳动生产率。为克服上述缺点，近年来多已改用沸騰焙烧爐。图 1 所示为沸騰焙烧爐的示意图。

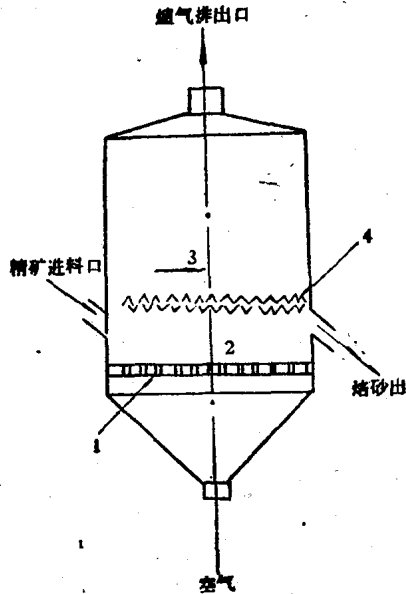


图 1 沸騰焙烧爐示意图

- 1—空气分布板；2—焙烧精矿层；3—爐内物料运动方向；
- 4—精矿粒的理想路径

精矿用火車运来，直接卸至規模巨大的料倉。以抓斗抓至料斗，并經圓盘配料由皮帶运输机运到矿斗，再經皮帶运输机运至鼠籠打矿机过篩，又以同样运输机运至爐頂矿斗，过秤后按时地均匀地送上圓盘給料机推入爐內。經焙烧后60%左右的焙砂由爐子挪料口挪出，并經迴轉冷却器將紅热焙砂冷却到100°C左右，送进貯料倉准备作浸出之用。

精矿在爐內以950°C左右的溫度燃烧以后，产生的SO<sub>2</sub>携带着40%左右的烟塵經爐頂(爐頂溫度850°C~1050°C)入冷却水套，冷至不高于500°C再进入旋渦收尘器降至400~450°C，經排气管到高温电收尘后产出10—11%二氧化硫送去制造硫酸。

图2所示为鋅精矿沸騰焙烧的簡易流程。

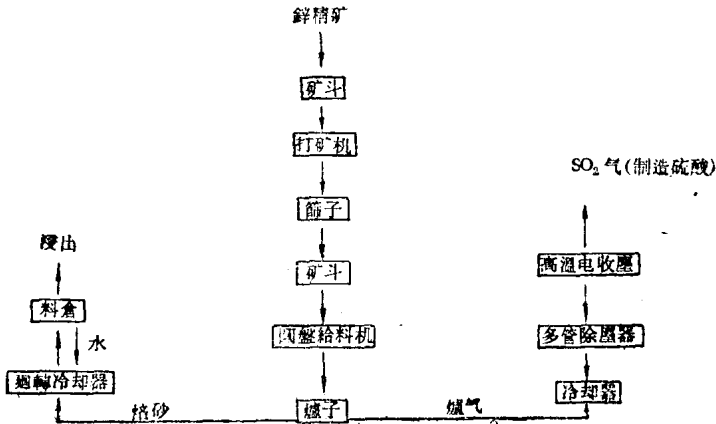


图2 鋅精矿沸騰焙烧的生产流程

### 1. 开爐与停爐

沸騰焙烧爐的开爐操作大致按下列步骤进行：全面檢

查，鋪料、冷試、点火升溫加料而达正常操作。

1) 全面检查：在开爐前对設備系統进行全面检查是不可缺少的。如鼓风机管道，閥門、放空管、水箱、水套及旋渦收尘器等是否正常，送料及排料裝置系統是否良好，压缩空气及爐气系統是否暢通，仪表及其綫路开关連接是否合格以及其他应准备的一切工作，經检查合乎标准后，便进行鋪料。

2) 鋪料：沸騰爐預热之先，常在爐底均匀鋪入含鋅精矿20%及焙烧矿80%的混合料。但这种配料比也不是絕对的，一般鋅精矿少于此数，甚至有时候不用鋅精矿而全用焙烧矿鋪入。因为鋅精矿比例較大时，預热到650°C左右，剧烈燃烧产生大量热，沸騰层溫度急速上升，致使局部物料过热而熔化，造成结块現象。配料和鋪料均用人工进行。鋪料的进行要求很严，一般先从排料口鋪，鋪时不能成团的倒入，应该均匀鋪撒。鋪好的料层达到平坦疏松（可用木板輕輕刮平）使整个床层孔隙度达到一致。鋪入料层的厚度大約500~600毫米，具体厚度随着风压而定。如风压小而料层鋪的过厚則影响操作，必須重鋪。經過用人工鋪好的料层，必須进行鼓风冷試，以确保孔隙度的均匀。

3) 冷試：在冷試前把加料門封閉，进行鼓风。风量最大是120—150米<sup>3</sup>/分，最小是7—9米<sup>3</sup>/分。在冷試鼓风的同时，将准备好的活动鉄管一端安上胶皮管，另一端連于压缩空气管上，必要时就将压缩空气管打开，使空气从管头噴出，吹起沸騰层內矿砂堆积之处。在爐子检查孔移动鉄管检查矿砂堆积情况，如有挡管現象便噴入压缩空气，将凸出部位强制吹散。如此輪迴检查数次，直到整个沸騰层沒有矿砂



堆的感觉便停止鼓风，整个鼓风时间约15分钟左右。使整个料层全面转入流动状态是很重要的，如有的地方不流动，当下步点火升温时，不流动的地方极易成结块现象。

4) 点火升温：冷试到合乎标准后，便点火升温。首先将准备好的粘付着重油的布团（4个）用支棍举起，点着放入炉体四个煤气管喷入口附近，然后打开准备好的煤气，使煤气从喷嘴喷出燃烧。同时煤气用量逐渐增大使每小时升温 $10-30^{\circ}\text{C}$ 。当用煤气加温满足不了升温速度时，可向炉内用特别的喷煤器喷入粉煤（应当注意，不能正对料层喷，以防局部过热结块）。此时沸腾层温度剧烈上升，待温度上升到 $830-900^{\circ}\text{C}$ 时开始向炉内加入锌精矿。加料约8小时后，烟气开始送到制酸车间，从此便转入正常操作。

总之，在整个开炉过程中，时间的长短决定于操作工人技术熟练程度及准备工作，一般要求在保证炉子安全的情况下，操作时间愈短愈好，这样可以避免锌精矿的损失和烟气最大限度的利用。

计划停炉按下列步骤操作：

- (1) 在停炉前一小时炉子圆盘给料机停止加料。
- (2) 通知制酸车间。
- (3) 当炉气二氧化硫的浓度由正常10%左右降到5%以下时，打开钟罩闸门开泡沫除尘塔。
- (4) 等炉温降到 $700^{\circ}\text{C}$ 停止鼓风机关闭风箱入口闸门。
- (5) 停止鼓风约五分钟后关闭冷却水管闸门。
- (6) 停止鼓风不再产生炉气时停泡沫塔的鼓风机关闭钟罩闸门，减少冷却水套的循环水量。