

高等学校教学用书

# 重金属冶金学

(下册)

冶金工业出版社

TF81

3  
3:2

高等学校教学用书

# 重 金 属 冶 金 学

下 册

中南矿冶学院 赵天从 主编

6256/22

冶金工业出版社

---

高等学校教学用书  
**重 金 属 冶 金 学**  
下 册

中南矿冶学院 赵天从 主编

\*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

\*

787×1092 1/16 印张 18 1/2 字数 437 千字

1981年2月第一版 1981年2月第一次印刷

印数00,001~4,800册

统一书号: 15062·3757 定价1.90元

# 目 录

<b>第四篇 锌冶金</b> .....	1
<b>第二十二章 概论</b> .....	1
第一节 锌及其主要化合物的性质和用途 .....	1
第二节 炼锌原料 .....	2
第三节 锌的生产方法 .....	3
<b>第二十三章 硫化锌精矿的焙烧</b> .....	5
第一节 硫化锌焙烧的热力学 .....	5
第二节 硫化锌焙烧的动力学 .....	10
第三节 硫化锌精矿的沸腾焙烧 .....	13
<b>第二十四章 锌焙砂的浸出</b> .....	25
第一节 锌焙砂浸出的原则流程 .....	25
第二节 锌焙砂浸出过程的物理化学变化 .....	27
第三节 浸出过程的速度与原料准备 .....	41
第四节 锌焙砂浸出的主要设备与生产实践 .....	41
第五节 锌浸出渣的处理 .....	44
<b>第二十五章 硫酸锌溶液的净化</b> .....	46
第一节 硫酸锌溶液的净化方法 .....	46
第二节 锌粉置换法 .....	47
第三节 锌浸出液加特殊试剂净化法 .....	54
第四节 锌浸出液净化的设备及生产实践 .....	56
<b>第二十六章 硫酸锌水溶液的电积</b> .....	57
第一节 阳极过程 .....	57
第二节 阴极过程 .....	58
第三节 电锌质量 .....	67
第四节 电能消耗、电流效率及槽电压 .....	68
第五节 锌电解车间的主要设备及实践 .....	72
<b>第二十七章 火法炼锌</b> .....	76
第一节 火法炼锌过程的理论分析 .....	77
第二节 蒸馏法炼锌 .....	81
第三节 鼓风炉炼锌 .....	85
第四节 粗锌的火法精炼 .....	100
<b>第二十八章 锌冶金的发展动态</b> .....	106
<b>第五篇 铅冶金</b> .....	109
<b>第二十九章 概论</b> .....	109
第一节 铅及其主要化合物的性质和用途 .....	109
第二节 炼铅原料 .....	111
第三节 铅的生产方法 .....	112

第三十章 硫化铅精矿的烧结焙烧 .....	112
第一节 概述 .....	112
第二节 硫化铅精矿烧结焙烧的理论基础 .....	113
第三节 铅烧结炉料的准备 .....	119
第四节 铅烧结焙烧的实践 .....	122
第五节 铅烧结焙烧的强化 .....	127
第三十一章 铅烧结块的鼓风炉还原熔炼 .....	129
第一节 概述 .....	129
第二节 铅鼓风炉还原熔炼的理论基础 .....	129
第三节 铅鼓风炉及主要附属设备 .....	139
第四节 铅鼓风炉熔炼的实践 .....	142
第五节 铅鼓风炉熔炼的产物 .....	144
第六节 铅鼓风炉熔炼的强化 .....	148
第七节 铅炉渣的处理 .....	149
第三十二章 粗铅的精炼 .....	154
第一节 概述 .....	154
第二节 粗铅的火法精炼 .....	155
第三节 铅的电解精炼 .....	166
第三十三章 湿法炼铅 .....	174
第一节 氯化物浸出法 .....	174
第二节 碱浸出法 .....	176
第三节 胺浸出法 .....	176
第四节 含氮硫酸铵浸出法 .....	177
第三十四章 铅冶金的新发展 .....	178
第一节 铅的直接熔炼法 .....	178
第二节 铅的直接电解 .....	183
第六篇 锡冶金 .....	184
第三十五章 概论 .....	184
第一节 锡及其主要化合物的性质和用途 .....	184
第二节 炼锡原料 .....	187
第三节 锡的生产方法 .....	189
第三十六章 锡精矿的炼前处理 .....	190
第一节 锡精矿的精选 .....	190
第二节 锡精矿的焙烧 .....	193
第三节 锡精矿的浸出 .....	196
第三十七章 锡精矿的还原熔炼 .....	198
第一节 还原熔炼的理论基础 .....	198
第二节 锡精矿的反射炉熔炼 .....	205
第三节 锡精矿的电炉熔炼 .....	210
第三十八章 锡炉渣的熔炼 .....	212
第一节 加石灰石(或石灰)再熔炼法 .....	212
第二节 加硅铁(或硅)再熔炼法 .....	213

第三节 烟化炉硫化挥发法 .....	214
<b>第三十九章 粗锡的精炼 .....</b>	<b>217</b>
第一节 粗锡的火法精炼 .....	217
第二节 粗锡的电解精炼 .....	226
第三节 焊锡的电解 .....	229
<b>第四十章 副产品的处理及伴生金属的综合回收 .....</b>	<b>231</b>
第一节 硬头的处理 .....	231
第二节 火法精炼浮渣的处理 .....	232
第三节 阳极泥的处理 .....	233
第四节 铟的回收 .....	233
第五节 白砷的回收 .....	234
第六节 从炉渣回收铊、铌、钨 .....	235
<b>第四十一章 锡冶金的发展动态 .....</b>	<b>237</b>
第一节 锡的湿法冶金 .....	237
第二节 低品位锡精矿和中矿的硫化挥发法 .....	239
第三节 低品位锡精矿和中矿的氯化挥发法 .....	240
<b>第七篇 镉、铋、锑、汞冶金 .....</b>	<b>244</b>
<b>第四十二章 镉冶金 .....</b>	<b>244</b>
第一节 概论 .....	244
第二节 从铜镉渣提镉 .....	245
第三节 从含镉烟尘提镉 .....	249
<b>第四十三章 铋冶金 .....</b>	<b>251</b>
第一节 概论 .....	251
第二节 从铋矿原料提取铋 .....	253
第三节 从冶金副产品回收铋 .....	256
第四节 粗铋的精炼 .....	258
<b>第四十四章 锑冶金 .....</b>	<b>259</b>
第一节 概论 .....	259
第二节 火法炼锑 .....	263
第三节 湿法炼锑 .....	267
第四节 粗锑的精炼 .....	269
第五节 锑冶金技术发展动态 .....	271
<b>第四十五章 汞冶金 .....</b>	<b>272</b>
第一节 概论 .....	272
第二节 汞的火法冶金 .....	274
第三节 汞的湿法冶金 .....	282
第四节 汞的精炼 .....	285
第五节 汞毒预防及汞冶金技术发展动态 .....	286

# 第四篇 锌 冶 金

## 第二十二章 概 论

### 第一节 锌及其主要化合物的性质和用途

锌是化学元素周期表中第四周期第二副族的元素，与镉、汞同族，原子序数30，原子量为65.37，原子价为2。

锌是一种银白色金属，20°C时的比重为7.133克/厘米<sup>3</sup>。在500°C时液态锌的比重为6.58克/厘米<sup>3</sup>，温度升高到800°C时的比重为6.22克/厘米<sup>3</sup>。

锌的熔点为419.5050°C。20°C时的比热为0.0915卡/°C/克，熔化热为1765卡/克分子。锌的沸点为906°C，汽化热为27430卡/克分子。

锌的熵值 $S_{298}^{\circ} = 9.95 \pm 0.1$ 卡/克分子。

锌的热容随温度变化如下：

固体锌 (0~420°C) 的热容  $C_p = 5.25 + 2.70 \times 10^{-3}$  卡/克分子

液态锌 (419~850°C) 的热容  $C_p = 7.59 + 0.55 \times 10^{-3}$  卡/克分子

气态锌 (单元子) 的热容  $C_p = 4.969$  卡/克分子

锌在自然界主要是以闪锌矿ZnS的形态存在，但很少形成单一的锌矿床，多与其它有色金属（铅、铜等）矿物共生。

锌能与许多元素化合形成各种化合物。与冶炼关系最密切的有：ZnO、ZnS、ZnSO<sub>4</sub>与ZnCl<sub>2</sub>等。它们的某些重要性质列于表22-1。

表 22-1 某些锌化合物的性质

	ZnS	ZnO	ZnSO <sub>4</sub>	ZnCl <sub>2</sub>
比 重	4.0	5.68	3.474	2.91
熔点 (°C)	升华	约2000	分解	313
沸点 (°C)				732
熵, $S_{298}^{\circ}$ (卡/克分子·度)	13.8	10.45	30.6	25.9 ± 1
生成热, $\Delta H_{298}^{\circ}$ (卡/克分子)	-48495	-83260	-233450	-99550
热容, $C_{p,298}$ (卡/克分子·度)	11.32	9.2	28.19	18.3
生成自由焓 $\Delta G_{298}^{\circ}$ (卡/克分子)	-47300	-76100	-217900	-71900 <sup>①</sup>

① 为1000K温度下产生 ZnCl<sub>2</sub> 气体的 $\Delta G^{\circ}$ 。

金属锌在熔点附近的蒸汽压很小。但液态锌的蒸汽压随温度升高而迅速增加，在906°C时便达到1大气压。火法炼锌就利用了锌的这一特性。上述的锌化合物中只有ZnCl<sub>2</sub>具有容易挥发的特性，这便是氯化挥发锌的根据。

硫化锌容易被空气中的氧氧化产生ZnO，而ZnO既能在高温下被炭质还原剂还原为金属锌挥发出来，又能很好地溶解在稀硫酸水溶液中，得到的ZnSO<sub>4</sub>溶液再以电解法使锌从溶液中沉积出来。锌及其化合物的这些性质是火法炼锌及湿法炼锌的重要依据。

锌在潮湿空气中往往形成碱式碳酸锌 ( $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ )，可以防止锌继续被大气侵蚀。更为重要的是锌的电位较铁负，通过电化作用它能代替铁被腐蚀。所以锌被广泛用于镀复钢铁以防腐蚀。

锌能与许多金属形成性质优良的合金，其中对机械工业、国防工业与交通运输业作用最大的是黄铜（铜-锌合金）与青铜（铜-锌-铅-锡合金）。

高纯锌制造的Ag-Zn电池，具有体积小而能量大的特点，适用于飞机及宇宙飞船上仪表的电源。

锌的熔点低，熔化后流动性良好，适于浇铸精密铸件。

目前世界上锌的消费量为600万吨左右。主要用于镀锌及精密铸造。某资本主义国家锌用途的分配如下：38%镀锌，26%精密铸造，16%黄铜，7%板材，4%氧化物，9%其它。

世界上锌的生产在60年代后发展很快。1960年锌的世界生产量为308.1万吨，到1978年世界总产量约700万吨。

## 第二节 炼 锌 原 料

目前生产锌的原料大都是浮选硫化锌精矿。炼锌厂所采用的几种锌精矿的化学成分列于表22-2。

表 22-2 硫化锌精矿的化学成分 (%)

Zn	Fe	S	Pb	Cd	Cu	As	Sb	SiO <sub>2</sub>	CaO + MgO
44.57	10.92	32	1.80	0.19	—	0.39	0.037	4.96	—
48.87	10.3	31.21	1.84	0.23	—	0.24	0.023	6.24	1.37
53.45	3~5	28~30	0.4~1	0.11	0.3~0.5	0.09	0.01	3.59	1.05
57.2	4.3	30.8	1.87	0.11	0.02	—	—	0.30	—
58.9	2.7	29.2	1.14	0.39	0.07	—	—	0.77	—
59.4	3.35	32.55	0.27	0.34	0.16	—	0.0035	3.43	—

从表22-2看出，硫化锌精矿的主要组份为Zn、Fe和S，三者共占总量的90~95%。硫的含量变化不大，为30%左右，锌与铁的含量波动范围较大：40~60%Zn，2~12%Fe。但是锌含量增加时，铁含量就会降低，反之亦然。所以提高精矿品位主要在于降低其中的铁含量。从经济价值来考虑，处理锌精矿的目的，首先应该回收锌与硫，因为两者加起来约占精矿总量的80%。

锌精矿中的锌主要是以闪锌矿 ( $ZnS$ ) 的形态存在。含铁高的锌精矿，往往有一部分，甚至一大部分以铁闪锌矿 ( $nZnS \cdot mFeS$ ) 的形态存在。如果精矿中这种复杂的锌矿物较多，则选择冶炼方法时必须慎重。单独存在于锌精矿的铁矿物主要是黄铁矿。

现在开采的锌矿床，许多是铅锌复合矿。所采矿石照例经优先浮选，分别得到铅精矿和锌精矿。锌精矿中一般含铅为0.5~2%，对锌的冶炼影响不大，也比较容易在冶炼过程中回收。但也有些铅锌复合矿难于分选，以选一种铅锌混合精矿较为合适，这种混合精矿可采用密闭鼓风炉炼铅锌。也有更为复杂的铜铅锌矿，选出的锌精矿可能含铅高，但只要含铜不太高，也可以采用鼓风炉处理。

到现在为止还没有发现单独的镉矿床，硫镉矿主要伴生在锌矿石中，因此镉是炼锌的



副产品。表22-2中未列出的精矿中的微量元素In、Ge、Ga、Re、Hg等，在选择冶炼方法时，则必须考虑加以综合回收。

硫化锌精矿的粒度细小，小于0.07毫米粒级的占50%以上。精矿的粒度对选择工艺条件也是重要的。采用沸腾焙烧处理粒度较小的精矿时便应选择较小的鼓风直线速度。

锌精矿的堆比重为1.7~2。送到冶炼厂的浮选锌精矿一般含水份10~15%，冶炼前大都要进行干燥。

炼锌的主要原料除了硫化锌精矿以外，还有氧化矿。在氧化矿中锌主要以菱锌矿( $ZnCO_3$ )存在。这种矿石尚无完善的选矿富集方法，往往以原矿的形式送到冶炼厂。这种矿石含 $SiO_2$ 很高，无论采用现行的哪一种方法进行冶炼，都存在一定的困难。而且这种原料往往含有较多的锗、氟和氯，对冶炼过程也有不利影响，有待研究出合理的冶炼方法。

随着冶金技术的不断发展，以前作为废料处理的含锌物料（如含锌5~6%的炉渣），现在大都采用烟化法处理，得到大量的氧化锌粉，给锌冶炼开辟了一个重要原料来源。如澳大利亚皮里港铅锌冶炼厂年产电锌4.5万吨，完全是处理本厂铅炉渣烟化所得的氧化锌物料。表22-3列出几种氧化锌物料的化学成分。

表 22-3 氧化锌物料的化学成分 (%)

Zn	Pb	$SiO_2$	As	Sb	Cl	F
55~60	8~12	2.2~3.2	0.2~0.3	0.08~0.12	0.2	1.0~1.5
58~60	9~12	—	0.3~0.4	0.06~0.09	0.01~0.15	0.8~1.4
61.9	9.8	2.3	—	—	—	—

氧化锌粉物料的堆比重较小为0.6~0.7，同时含有较多的挥发性杂质As、Sb、F、Cl等，还含有一些还原剂（燃料中的有机物）。这种氧化锌粉直接进行湿法冶金是不利的。我国炼锌厂是将这种氧化锌粉预先在多膛炉里进行中温焙烧（最高温度为650~700°C），脱除这些杂质，然后再送往湿法处理。皮里港铅锌冶炼厂，是将烟化炉氧化锌粉（堆比重为0.7吨/米<sup>3</sup>），在回转窑中进行焙烧脱氟脱氯，氧化锌粉的堆比重也提高到3.0吨/米<sup>3</sup>。焙烧前后的氧化锌成分（%）如下：

	Zn	Pb	F	Cl
焙烧前	66.0	12.5	0.25	0.20
焙烧后	68.0	12.0	0.005	0.02

氧化锌粉物料中往往富集有In、Ge、Cd、Tl等稀有元素，必须注意综合回收。近年来国外许多鼓风炉炼锌厂也大量处理各种氧化锌物料，包括炼钢厂的含锌烟尘。

### 第三节 锌的生产方法

锌的冶炼方法较其它重金属多，仍可分为火法与湿法两大类。各种炼锌方法在工业上采用的状况列于表22-4。

从表22-4可以看出，平罐炼锌在工业上采用得最早，但由于缺点太多，现已几乎完全被淘汰。竖罐炼锌在技术上虽有许多优点，但需要优质冶金焦并且未能完全克服环境污染问题，日益无法与湿法炼锌相竞争。鼓风炉炼锌到1950年才在工业上采用，在60年代曾经

得到一定的发展。但此后由于湿法炼锌的迅速进展，鼓风炉炼锌除能处理铅锌混合矿及含锌氧化物直接生产金属铅锌这一突出优点以外，并无其他优于湿法炼锌之处。电炉炼锌始终只在少数工厂采用，由于受电源及技术上的缺点所限制，今后也不会得到推广。

表 22-4 各种炼锌方法的发展

炼 锌 方 法	投入工业生产的 年 份	各种炼锌方法的产量占总产量的比例 (%)				
		1960	1965	1970	1975	1980预计
湿法炼锌	1916	40	49	62.8	70.0	79
鼓风炉炼锌	1950	2.0	6	11.0	11.4	9
竖罐炼锌	1930	11.0	11	8.2	7.2	5
电炉炼锌	1936	7.5	8	7.5	6.3	6
平罐炼锌	1800	34.5	26	10.5	5.1	1

在表22-4所列的炼锌方法中，后四种火法炼锌的区别在于加热方式与冶炼设备不同。但无论采用哪一种火法炼锌，其基本原理都是：氧化锌在高温下能被炭质还原剂还原挥发出来，而与原料中其它组份分离，然后冷凝得液体锌。因此硫化锌精矿在火法冶炼时，需要预先经过氧化焙烧，将ZnS氧化为ZnO，然后将这种含ZnO的焙烧产物，配以适当的炭质还原剂，在高温(>1100°C)下进行还原蒸馏或还原挥发熔炼，使以气态挥发的锌进入冷凝器得到液体锌。这种金属锌往往含有较易挥发的杂质，如铅和镉，需要进一步精炼提纯。火法炼锌的原则工艺流程如图22-1所示。

湿法炼锌的原理如下：氧化锌能溶解于稀硫酸溶液中，而与其它不溶的脉石成份等分离，然后从硫酸锌溶液中用电积法把锌提取出来，其原则工艺流程如图22-2。

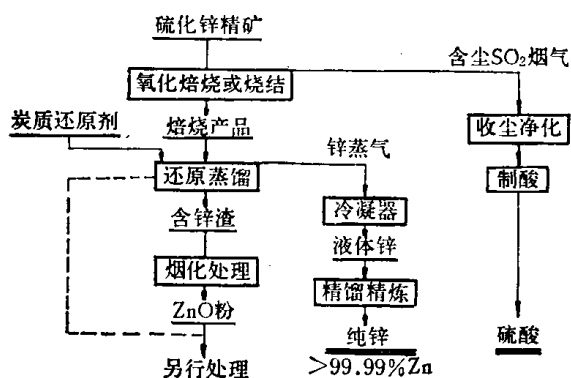


图 22-1 火法炼锌原则工艺流程

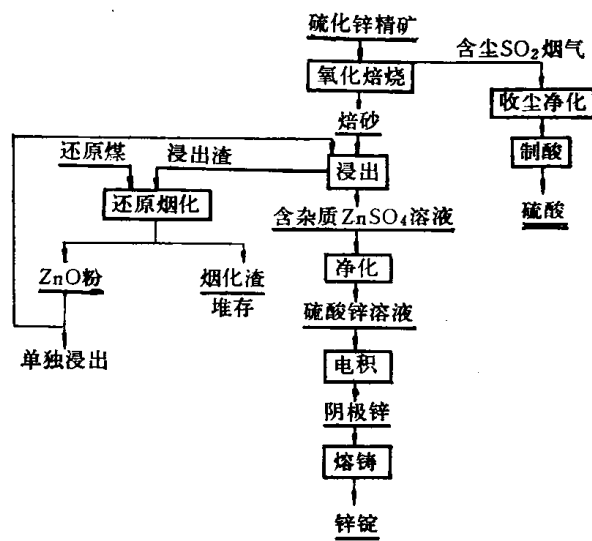


图 22-2 湿法炼锌原则工艺流程

究竟选用哪一种炼锌方法，除其本身的优缺点外，还要考虑原料的特性与建厂地区的具体条件。例如前述含铅较高的锌精矿采用鼓风炉熔炼较为适当。又如建厂地区缺乏矿物燃料，则不宜采用火法炼锌，因为蒸馏法炼锌，生产一吨锌需要消耗2~3吨煤；而湿法炼锌生产一吨锌大约消耗4000度电，显然缺电地区是不宜选用湿法炼锌的。对于一种具体原料和具体地区，选择一种合理的冶炼流程，是一项颇为细致复杂的工作，需要作出详细的调查研究和方案对比，甚至要预先进行实验，才能作出正确的结论来。

从上述两种冶炼方法的工艺流程可以看出，无论采用哪一种冶炼方法，硫化锌精矿都要先进行焙烧，使其中两种主要元素（锌与硫）达到较完全的分离。然后从焙烧产品中用火法或湿法提取锌，从烟气中回收硫以生产 $H_2SO_4$ 或元素硫。

## 第二十三章 硫化锌精矿的焙烧

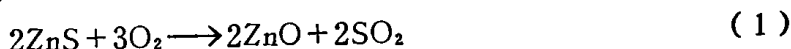
硫化锌精矿中的锌与硫在精矿中的含量约占总量的80%以上，锌约占50~60%，硫约占30%。所以冶炼厂处理这种精矿的目的，主要是提取锌和硫。目前提取锌与硫的方法，首先是将硫化锌精矿进行焙烧，使硫以 $SO_2$ 的形态进入气相，而锌主要以 $ZnO$ 的形态留在焙砂中。

硫化锌精矿的焙烧过程是在高温下借助空气中的氧进行的，参与化学反应的主要是 $Zn$ 、 $S$ 和 $O_2$ ，当处理含铁高（例如10%±）的精矿时，铁也是参与反应的主要元素。为了弄清锌在焙烧产品中的形态，下面讨论 $Zn-S-O$ 系和 $Zn-Fe-S-O$ 系的热力学性质，硫化锌氧化的动力学，以及硫化锌精矿的沸腾焙烧。

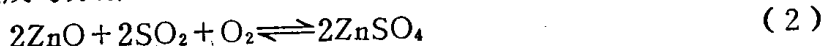
### 第一节 硫化锌焙烧的热力学

硫化锌焙烧发生的重要反应与一般硫化物的焙烧反应相类似，可分为以下几类：

(1) 硫化锌氧化生成 $ZnO$



(2) 硫酸锌和 $SO_3$ 的生成与分解



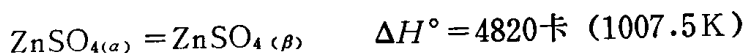
(3)  $ZnO$ 与 $Fe_2O_3$ 形成铁酸盐



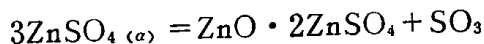
在实际的焙烧温度下，反应(1)只会向右进行，基本上为不可逆过程，同时放出大量热。1克分子的 $ZnS$ 按反应(1)完全氧化，可放出108千卡热。第二类中硫酸锌的生成反应是复杂的，最终的反应可能是： $ZnO + SO_3 \rightleftharpoons ZnSO_4$ ，但有许多研究者提出，这类反应还会产出一定组成的碱式硫酸锌。

#### 一、锌的硫酸盐及其性质

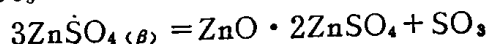
用热重分析与X射线分析法进行试验，已确定碱式硫酸锌的组成为 $ZnO \cdot 2ZnSO_4$ 。同时对 $ZnSO_4$ 及 $ZnO \cdot 2ZnSO_4$ 的分解压进行了测定，在1007K时 $ZnSO_4$ 有晶格转变发生，估计为：



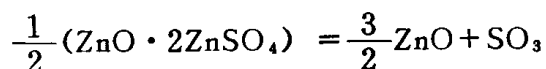
因此确认有三种无水硫酸锌存在。即低于1007K时稳定的是 $\alpha-ZnSO_4$ ，高于1007K时稳定的是 $\beta-ZnSO_4$ 和 $ZnO \cdot 2ZnSO_4$ 。测定这三种硫酸盐的分解压得到下列关系式：



$$-R \ln P_{s_{O_3}} = 53733/T - 45.21 \quad (298 \sim 1007.5 \text{K})$$



$$-R \ln P_{\text{SO}_3} = 39281/T - 30.866 \quad (1007.5 \sim 1122\text{K})$$



$$-R \ln P_{\text{SO}_3} = 57189/T + 3.3 \ln T - 65.629 \quad (298 \sim 1208\text{K})$$

应用这些测量的数据与已知的ZnS、ZnO、Zn、SO<sub>2</sub>和SO<sub>3</sub>的热力学数据，便可作出Zn-S-O系的等温平衡状态图。

## 二、Zn-S-O系等温平衡状态图

Zn-S-O系基本反应的平衡常数列于表23-1中。

表 23-1 Zn-S-O系中各反应的平衡常数 (lgK)

反 应	lg K				
	900K	1000K	1100K	1200K	1300K
1. $\text{ZnS} + 2\text{O}_2 = \text{ZnSO}_4 (\alpha, \beta)$	26.6069	22.1580	18.6139	15.6730	13.2063
2. $3\text{ZnSO}_4 (\alpha, \beta) = \text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	-3.9775	-2.1197	-0.8686	0.1507	1.0080
3. $3\text{ZnS} + \frac{11}{2}\text{O}_2 = \text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2$	75.8431	64.3544	54.9731	47.1697	40.6271
4. $\frac{1}{2} (\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4) = \frac{3}{2} \text{ZnO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	-5.2601	-3.3944	-1.8799	-0.6267	0.4237
5. $\text{ZnS} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{ZnO} + \text{SO}_2$	21.7743	19.1885	17.0711	15.3054	13.8248
6. $\text{Zn} (\text{气、液}) + \text{SO}_2 = \text{ZnS} + \text{O}_2$	-6.8524	-6.3161	-5.8755	-5.5891	-5.6713
7. $2\text{Zn} (\text{气、液}) + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$	29.8438	25.7448	22.3912	19.4326	16.3070

表23-1中所列平衡常数的温度区间为900~1300K，间隔为100K。利用这些平衡常数便可作出在这些温度下的  $\lg P_{\text{SO}_2}$ 、 $-\lg P_{\text{O}_2}$  的等温平衡状态图 (图23-1)。

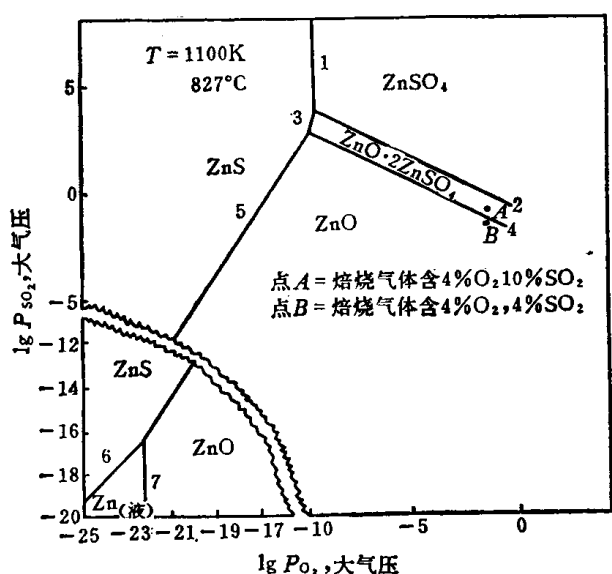


图 23-1 Zn-S-O系等温平衡状态图

图 23-1 所示是在 1100 K (827°C) 时 Zn-S-O 系的平衡状态图。关于这个图的重要特性叙述如下：

(1) 金属锌的稳定区被限制在特别低的  $P_{\text{O}_2}$  及  $P_{\text{SO}_2}$  的数值范围内。这就说明要从 ZnS 直接获得金属锌是比较困难的，即很难象铅冶金那样直接熔炼得金属铅或象铜冶金那样从冰铜吹炼得金属铜。

(2) 硫酸锌的稳定性比铅的硫酸盐小得多。硫酸锌的分解反应不能错误地写成： $\text{ZnSO}_4 = \text{ZnO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$ 。从图 23-1 确定，ZnSO<sub>4</sub> 的分解经过一个中间产物——碱式硫酸锌，要在 ZnO 和 ZnSO<sub>4</sub> 之间形成一稳定平衡是不可能的，它一定是按表中

物——碱式硫酸锌，要在 ZnO 和 ZnSO<sub>4</sub> 之间形成一稳定平衡是不可能的，它一定是按表中

的反应 2 和反应 4 进行两段分解。如果控制焙烧条件，在产物中只保持少量硫酸盐时，应该得到碱式硫酸盐而不是正硫酸盐。例如图 23-1 中的 A 点焙烧条件（烟气中有 4%O<sub>2</sub> 和 10%SO<sub>2</sub>），就是这样。

(3) 温度升高时，反应 2 和 4 的 lgK 是增大的，即图中的线 2 和 4 相应向上移动，那么硫酸锌的稳定区便会缩小。如果气相中 SO<sub>2</sub> 的浓度降低到图中的 B 点，即气相中含有 4%O<sub>2</sub> 和 4%SO<sub>2</sub>，则焙烧产物中的锌应该完全以 ZnO 形态存在。这就是在锌精矿沸腾焙烧时，焙砂产物中的硫酸盐较烟尘中为少的原因。同样，降低气相中 O<sub>2</sub> 的浓度也能达到不产生硫酸锌的目的。

但是应该指出，用降低 P<sub>SO<sub>2</sub></sub> 及 P<sub>O<sub>2</sub></sub> 来保证获得高 ZnO 焙烧产物，是生产中不能采用的，因为这样会降低焙烧设备和硫酸生产设备的能力。所以在生产实践中生产高 ZnO 焙砂的主要措施是提高温度。现在许多湿法炼锌厂已将锌精矿沸腾焙烧的温度，从 850°C 左右提高到 950°C 以上，甚至达到 1150°C，以保证硫酸盐更彻底分解。下面进一步分析在更高的温度下 ZnS 的氧化过程。

### 三、硫化锌在高温下的氧化

这里是指发生在高温下的氧化熔炼过程，例如铜的造锍熔炼，铅锌精矿和铜锌精矿的 Kivcet 熔炼。这些过程进行的温度都在 1200°C 以上。需要了解在这样的高温下，ZnS 氧化反应的热力学性质，以便更好地提取锌。

为了说明 1200°C 以上高温中 ZnS 的氧化反应，可进行 Zn-S-O 系热力学计算。在 1200°C 时锌的硫酸盐应该全部分解，所以只考虑 ZnS 和 ZnO 与气相的平衡。有关物质的生成自由焓列于表 23-2。

表 23-2 1200°C 时的生成自由焓

生 成 物	$\Delta G^\circ$ , (卡/克分子)	lg K
ZnO	-40282	5.987
ZnS	-22586	3.351
SO <sub>2</sub>	-61320	9.05

利用表 23-2 的数据计算出各反应式的等温平衡条件列于表 23-3。将表 23-3 中所列反应 1、2、3 的平衡条件，在假定 P<sub>Zn</sub> 为 10、1、0.1 及 0.01 大气压时，便可以作出 1200°C 时的 Zn-S-O 系等温平衡状态图（图 23-2）。在 1200°C 时熔体金属锌的蒸汽压为 10 大气压。图 23-2 中也绘出了等锌蒸气压线。如果假定气相中的 SO<sub>2</sub> 分压，也可根据表 23-3 中的反应 4 的平衡条件，将等 SO<sub>2</sub> 压力线绘在图 23-2 中。

表 23-3 1473K (1200°C) 下反应的等温平衡条件

反 应	平 衡 条 件
1. $2Zn(\text{气}) + S_2(\text{气}) = 2ZnS$	$\lg K = -2 \lg P_{Zn} - \lg P_{S_2} = 6.722$
2. $2Zn(\text{气}) + O_2 = 2ZnO$	$\lg K = -2 \lg P_{Zn} - \lg P_{O_2} = 11.974$
3. $2ZnS + O_2 = 2ZnO + S_2$	$\lg K = \lg P_{O_2} - \lg P_{S_2} = 5.272$
4. $S_2 + 2O_2 = 2SO_2$	$\lg K = 2 \lg P_{SO_2} - \lg P_{S_2} - 2 \lg P_{O_2} = 18.1$

将一定量的空气鼓入有大量ZnS存在的场合进行氧化反应,在气固相间建立平衡,这时的平衡固相为ZnS与ZnO共存。在现有一般冶炼过程中,气相中的SO<sub>2</sub>浓度约为10%,那么这种平衡体系便处在A点附近。从等锌蒸气压线判断,在A点平衡条件下,可以知道约有2%的锌以气体锌存在。因此ZnS在1200°C的高温下氧化时,其氧化产物主要为ZnO,只是有可能产生锌蒸气。

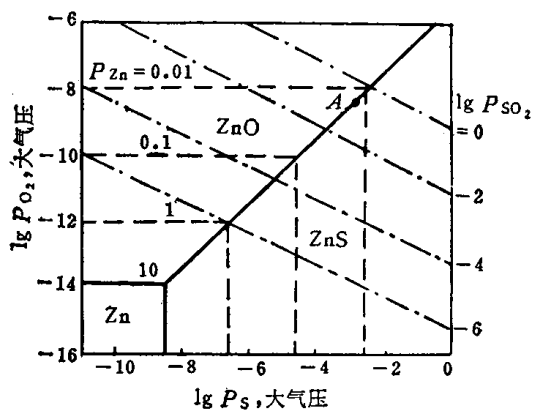
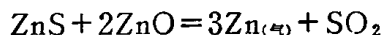
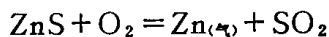


图 23-2 1200°C时Zn-S-O系平衡状态图

就Zn-S-O三元系进行化学量计算,可以确认ZnS是依下列氧化反应产生气体锌的:

就Zn-S-O三元系进行化学量计算,可以确认ZnS是依下列氧化反应产生气体锌的:



温度升高,进入气相中的锌量就急剧增加。计算结果表明,在1360°C以上,参加反应的锌

100%进入气相。但是温度一降低便会发生锌蒸气重被氧化的逆反应。所以要使ZnS在高温下直接氧化生产金属锌,以现有技术水平来说有难以克服的困难。

#### 四、关于铁酸锌的生成

对于湿法炼锌厂来说,硫化锌精矿特别是含铁高的精矿在焙烧过程中,如何避免铁酸盐的生成,尽量提高焙烧产物中的可溶锌率,是一个重要的问题。虽然采用黄钾铁矾法与针铁矿法等湿法炼锌新工艺后,可以将溶液中的铁很好地沉淀下来,避免铁酸锌生成的重要性似乎小多了,但如果能在锌精矿焙烧时解决这个问题,对简化整个生产仍具有一定意义。

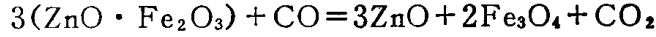
近来已经开始注意Zn-Fe-O系或Zn-Fe-S-O系的研究工作,但尚无较大的进展。有人将Zn-S-O系和Fe-S-O系的lg P<sub>SO<sub>2</sub></sub>, -lg P<sub>O<sub>2</sub></sub>状态图加以重合(图23-3)来研究Zn-Fe-S-O系。这种方法也曾用于其它系统,如将Pb-S-O系与Sb-S-O系重合来说明Pb-Sb复杂原料的处理。

根据从重合的Zn-Fe-S-O系状态图,可以应用于指出阻止铁酸锌生成所要求的热力学条件。很明显,如果能限制Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的生成,也就可以限制铁酸锌的生成。例如,在1000K的平衡条件下,当氧的压力降到lg P<sub>O<sub>2</sub></sub> < -11大气压时,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>便不稳定而分解为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,这样焙烧产物中的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量便减少了,从而产生的铁酸锌也就减少了。这就说明,要在焙烧过程中避免铁酸锌的生成,维持焙烧气相中低的氧分压是需要的。图23-3中的阴影线部分便表明避免铁酸锌所要求的O<sub>2</sub>和SO<sub>2</sub>的分压范围。需要着重指出,升高温度将是最有效地限制铁酸锌生成的条件。秘鲁一工厂曾采用1150°C的高温沸腾焙烧,证明铁酸锌生成的数量较原950°C焙烧减少了14%。高铁锌精矿(50%Zn, 11.3%Fe)的高温沸腾焙烧试验,也证明了这一点。

最近用电动势法及ZrO<sub>2</sub>(CaO)固体电解质研究了Zn-Fe-S-O系,作出了组成氧位图。认为在1164、1210、1260K温度下,随着P<sub>O<sub>2</sub></sub>的增加,ZnS氧化为ZnO。在一定的温度下P<sub>O<sub>2</sub></sub>较大时,随着铁含量的增加,产生的锌尖晶石相(Zn<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>(2+x)</sub>O<sub>4</sub>)也将增加。

为了使铁酸锌转变为锌和铁的游离化合物,可将锌焙砂(59.2%Zn, 11.3%Fe)在700°C下进行还原沸腾焙烧,还原气体含6~8%CO, 15~17%CO<sub>2</sub>,余为N<sub>2</sub>。结果铁酸

锌发生如下的还原反应：



锌的可溶率从89%提高到98%。

如果精矿中的铁与锌呈各自的矿物形态存在，用降低焙烧温度的办法也能阻碍铁酸锌的生成。但是这样会降低设备生产率或增加产物中的硫含量，所以在生产上不能采用。另一个降低铁酸锌生成的途径，是采用硫酸化焙烧条件。挪威一工厂曾采用硫酸化焙烧处理浸出渣，铁酸锌有效分解温度为650°C，在此温度下硫酸铁也被分解。进一步用水浸出硫酸锌而氧化铁则不溶解。硫酸化焙烧可作为复杂原料处理方法之一。下面叙述锌的优先硫酸化。

### 五、关于锌的硫酸化焙烧

日本一工厂采用硫酸化焙烧处理锌浸出渣，得到较满意的结果，锌的酸化率达到86.53%，而铁的酸化率只有1.05%。也有工厂采用硫酸化焙烧处理铜锌精矿。为了做到选择硫酸化，就必须掌握各种硫酸盐的稳定条件。在硫酸化反应中，气相中的SO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>是影响很大的因素。现以lgP<sub>SO<sub>2</sub></sub>-lgP<sub>O<sub>2</sub></sub>图示法来表示各种硫酸盐的稳定性。平衡条件是按下列反应进行计算：

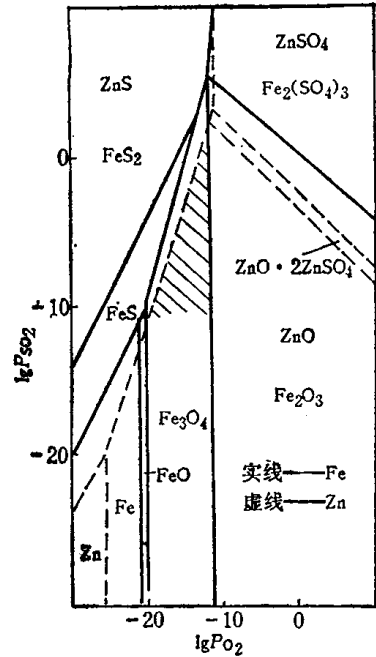


图 23-3 Zn-Fe-S-O系状态图 (1000K)

计算结果绘如图23-4。

图23-4中实线是680°C的计算结果。这个温度是Cu、Zn、Ni、Co共存的复杂硫化矿进行选择硫酸化焙烧工业实践所采用的温度。图23-4中的点划线为630°C，而虚线则表示730°C的计算结果。这些线是表示反应(1)的平衡关系。线上的任一点即表示MeSO<sub>4</sub>与MeO共存。假如炉气的组成位于直线的左下侧(即SO<sub>2</sub>分压较低的一侧)，硫酸盐便分解为稳定的MeO。反之如炉气组成位于直线的右上侧，硫酸盐便是稳定的。

在空气流中进行选择性硫酸化焙烧时，由于O<sub>2</sub>的作用产生的气体总压P<sub>ΣO</sub> = P<sub>SO<sub>2</sub></sub> + P<sub>SO<sub>3</sub></sub> + P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.1大气压左右。图23-4中绘有630°C、680°C及730°C时的0.1大气压的等

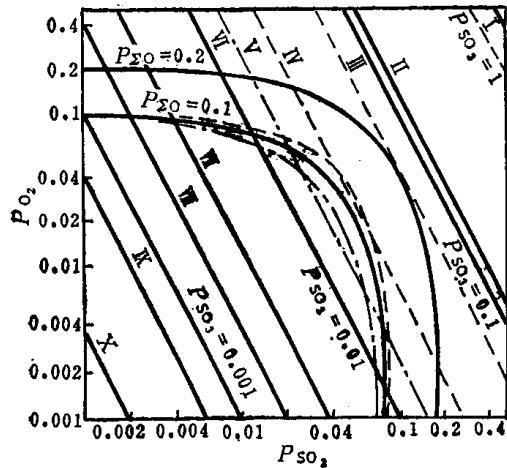


图 23-4 硫酸化焙烧的等温平衡图

I—Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>； II—Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>； III—CuSO<sub>4</sub>-CuO·CuSO<sub>4</sub>； IV—ZnSO<sub>4</sub>-ZnO·2ZnSO<sub>4</sub>； V—Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>； VI—CuSO<sub>4</sub>-CuO·CuSO<sub>4</sub>； VII—ZnSO<sub>4</sub>-ZnO·2ZnSO<sub>4</sub>； VIII—CuO·CuSO<sub>4</sub>-CuO； IX—NiSO<sub>4</sub>·NiO； X—ZnO·2ZnSO<sub>4</sub>-ZnO

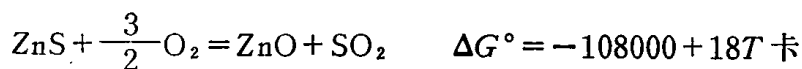
$P_{\text{SO}_2}$ 线。680°C下的 $P_{\text{SO}_2}=0.2$ 大气压的等压线也绘在图中作比较。而生产实际较接近 $P_{\text{SO}_2}=0.1$ 大气压。所以(1)式的直线位于 $P_{\text{SO}_2}$ 线的上右侧或左下侧,便可用来判断 $\text{MeSO}_4$ 的稳定性。例如680°C时, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 线位于 $P_{\text{SO}_2}$ 线的右上方, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 便是稳定的生成物;铜、锌等的直线位于 $P_{\text{SO}_2}$ 线的左下侧,则表示它们的硫酸盐是稳定的。也就是说复杂的原料在适当的气氛和680°C时进行焙烧,铁便转变为 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,而锌、铜等金属则转变为硫酸盐。从图中也可判断,当过剩空气太多,使炉气中的 $\text{SO}_2$ 浓度降到1%以下,铜、锌的硫酸盐也会发生分解。

当温度降到630°C时, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 线向图的左下方移动,如果在 $P_{\text{SO}_2}=0.1$ 大气压, $\text{SO}_2$ 浓度为2.2~6.2%的一般炉气中, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 也就成为稳定的生成物。所以在630°C下进行焙烧便达不到选择硫酸化的目的。温度升高到730°C时的虚线表明,原料中的铁无疑将变为 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,但铜、锌的硫酸盐也变得不稳定而分解,它们的浸出率也就会降低。

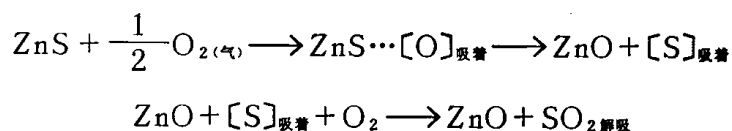
因此,判断硫酸盐稳定性的 $P_{\text{SO}_2}-P_{\text{O}_2}$ 图告诉我们,对于复杂原料(含Cu、Zn、Fe等)进行硫酸化焙烧时,希望Cu、Zn等有价金属变为硫酸盐,控制680°C的温度是最适当的。降低50°C,铁将被硫酸化随后会被大量浸出。相反,将温度升高50°C,铜与锌的硫酸盐发生分解。从计算判断,温度波动的容许范围是 $680\pm 30^\circ\text{C}$ 。这个数值与实验结果极为吻合。所以要实现选择性硫酸化,采用沸腾焙烧是可以很好地满足要求的。

## 第二节 硫化锌焙烧的动力学

从上面的热力学分析可知,硫化锌焙烧可能产出氧化锌、硫酸锌和碱式硫酸锌,或是它们的混合物。但是在硫化锌精矿的沸腾焙烧和烧结焙烧中,硫化锌氧化为氧化物的反应是最主要的反应,硫化锌的焙烧都是氧化焙烧过程,反应式如下:



而反应过程的机理可用下式表示:



这个式子具有如下特点:

(1) 这个反应是有气相与固相反应物和生成物的多相反应,类似于金属氧化物的还原过程,它包括有向反应界面和从反应界面的传热与传质过程,必须掌握完成界面反应的各个阶段的反应速度,才能明了反应的总速度。

(2) 决定焙烧反应速度的最慢过程,在低温下是界面发生的化学反应速度。而在高温下便是焙烧反应的气体通过反应产物层的扩散。这个转变的温度,可以从反应的活化能来判断。限速阶段为化学反应时,活化能为几十千卡/克分子。当温度升高后的反应活化能,可降到几千卡/克分子,这时扩散过程便成为限速阶段。

(3) 反应产物层中的 $\text{O}_2$ 和 $\text{SO}_2$ 不是等分子的逆流扩散,这一点与金属氧化物的还原反应不同。参与还原反应的气体分子数与产物气体分子数是相等的,而参与焙烧反应的 $\text{O}_2$ 分子要比产物 $\text{SO}_2$ 的分子数多,因此向反应界面的气流扩散是更为重要的。



(4) 不同的研究者测出的硫化锌离解压大体一致, 大约要到1200°C以上, 氧化反应才有可能在气相中进行。

(5) 焙烧反应是一个大的放热过程。故在粒子内部的反应界面与粒子的表面有一温度梯度, 并有热传递发生。由于ZnO的热传导性不好, 如果ZnO层的厚度又不均匀时, 其厚的部分向外的传热速度就降低了, 结果便会助长ZnO层的不均匀性。

(6) 在低温焙烧时, 可能生成硫酸锌或碱式硫酸锌, 这是处理复杂硫化矿进行硫酸化焙烧的重要问题。

硫化锌焙烧的这些特点表明, 不管焙烧反应是受化学反应过程限制, 还是受扩散过程限制, 影响反应速度的因素概括起来有: 温度、气流特性、反应物与生成物的特性。下面结合一般的资料及近来的研究工作进行叙述。

### 一、温度对反应速度的影响

硫化锌精矿中的闪锌矿结构致密, 与其它硫化矿物(黄铁矿、黄铜矿等)比较, 是不容易发生氧化反应的。但是只要掌握了焙烧反应的一般规律及闪锌矿焙烧的特点, 同样可以得到高的反应速度。

试验证明, 将0.1毫米大小的闪锌矿放在空气中加热到650°C左右, 它的氧化反应速度就相当大了, 反应进行时放出的热量, 不仅足以补偿散失于周围环境的热损失, 还能提高矿粒本身的温度, 从而加速反应的进行。所以在低温下改变其它条件对加速反应进行的意义不大, 只有把温度提高到着火点650°C以上, 化学反应才具有较大的速度。

由于许多研究者使用的试料不同和试验方法有差异硫化锌在这个转变温度所测出的活化能数值也就有较大的差别, 兹将某些测量结果列于表23-4。

表 23-4 在不同条件下测出的 ZnS 氧化的活化能及转变温度

温度范围 (°C)	气 体 组 成	活化能 (千卡/克分子)		转变温度 (°C)
		低 温	高 温	
700~870	N <sub>2</sub> 气中 P <sub>O<sub>2</sub></sub> = 6~640毫米汞柱	60.3	—	845
680~940	N <sub>2</sub> 气中, 1.4~50.0%O <sub>2</sub>	49.9	—	830
500~1440	空气 { 未烧结 烧结粒子	41.0	3.0	675
740~1020		20	—	—
640~830	N <sub>2</sub> 气中, 20~100%O <sub>2</sub>	—	7	—
640~830	空气	62.5	3.5	750

从表23-4中的转变温度可以看出, 硫化锌氧化为氧化锌的过程, 由化学反应的限速阶段转变为受扩散所限制的温度, 波动在675~845°C之间。在生产实践中, 锌精矿的沸腾焙烧温度大都控制在900~950°C, 烧结焙烧的最高温度在1000°C以上, 都已超过转变温度, 也就是说温度对反应速度的影响已不是决定因素。但是继续升高温度仍然有利于提高反应速度, 这是由于加速了气体分子的扩散。另外温度升高, 硫化锌的蒸气压是增加的:  $\lg P = -13980/T + 7.09$  (大气压)。所以, 在更高的温度下, ZnS蒸发后以气态发生的氧化反应便会增加。

例如, 在1120°C时,  $P_{ZnS} = 10^{-3}$ 大气压; 1350°C时,  $P_{ZnS}$ 便升高到 $3 \times 10^{-2}$ 大气压, 这时ZnS的气态氧化反应便占优势。还有人作出如此结论, 当 $P_{ZnS} > 10^{-2}$ 大气压时, 氧化反应完全以气相形态进行, 附着在ZnS粒子上的ZnO产物膜将停止发生, 那么扩散又不是主要