



YOUSEJINSHU KUANGCHANZIYUAN
DE KAIFA JI JIAGONGJISHU

有色金属矿产资源的 开发及加工技术

编著

何 冯
蔼 桂
平 林

提取冶金部分

云南科技出版社



序

这本书的编著者是长期工作在有色金属工业生产、科研、教学或管理岗位上的专家，他们不仅有较高的学术水平，也有着十分丰富的经验，并占有大量的文献资料。他们工作在云南这片有色金属十分丰富的土地上，自然对有色金属多了一分感情。

编者中的大多数专家也是我的朋友，应他们之邀作这篇序使我感到十分为难，唯恐我学识浅、资历低，使这本内容丰富的著作失色。朋友们再三坚持，只好遵命，以表达对朋友们的真诚支持和衷心祝贺。

有色金属有着广泛的用途，在许多应用领域是不可取代的。它对人类社会的发展和现代文明的形成作出了不可磨灭的贡献。然而，环境污染、能耗增加、资源枯竭等问题也正在制约着有色金属工业的发展。近年来，国内外出现了不少高效、强化、节能和减轻环境污染的先进选冶工艺。有色金属材料的研制开发和加工技术的发展也十分迅速，其应用领域不断拓展。我们必须采用高新技术来改造传统工业，实施可持续发展战略，使中国有色金属工业继续保持蓬勃发展的局面，以我们的实际行动来证明那些称有色金属工业是“夕阳工业”的论断是错误的。

编者撰写了铝、铜、锌、铅四种有色金属和金、锗两种稀贵金属的选矿、提取冶金和深加工的基本原理、工艺及设备。介绍了国内外的新工艺、新技术及发展动态。编者之所以选择了这几种金属，不仅是因为铝、铜、锌、铅是生产和消费量最大的四种有色金属，金和锗又是与目前发展十分迅速的信息技术关系十分密切的稀贵金属，而且这些金属云南省都具有资源优势。

这本书内容丰富，信息较新。相信对许多从事有色金属生产、科研、教学和管理的人们会有用处。它是编者辛勤耕耘的果实，是他们在新世纪到来之际送给有色金属工业的一份厚礼。

中国工程院院士

邱定蕃

前 言

铝、铜、锌、铅用途十分广泛，在世界有色金属生产、消费量中排列前四位。锑和金的主要获取途径之一是从铜、铅、锌矿的冶炼过程中综合回收。这几种金属是现代材料工业发展的重要基础，与信息技术的关系十分密切，是现代文明社会不可或缺的重要原材料。我国这些金属的矿产资源储量丰富，特别是云南更具有资源优势，其中尤以锌、铅、锑为甚。

为贯彻实施可持续发展战略，适应我国采用高新技术改造传统产业、发展现代有色金属工业的需要和促进有色金属工业企业的技术进步，我们编写了本书，供有关同志参考。本书简明扼要地系统介绍了锌、铅、铜、铝、金和锑等几种金属矿石的选别、提取冶金及深加工的基本原理、工艺及装备，着重收集介绍了国内外冶金技术的发展动态和新技术、新工艺，读者可以从中获得相关工艺技术新成就方面的一些新信息。本书适合有色金属企业的领导和工程技术人员、冶金科研院所的科技人员阅读参考；也可作为高等院校有关专业学生的普通教材及教学参考书。

本书由云南冶金集团总公司和昆明理工大学等单位的多位学者、专家共同撰写。为方便读者查阅，分编为选矿、提取冶金和加工三个部分，其中选矿部分第一篇第二、七章、第三篇第二章由周廷熙高级工程师（云南冶金集团总公司）撰写，第一篇第一、三、四、五、六章由周庆华副教授（昆明理工大学）撰写。第二篇、第三篇第一章由李志章讲师（昆明冶金高等专科学校）撰写。第四篇第一章至第六章由徐晓军教授、博士生导师（昆明理工大学）和周廷熙共同撰写，第七、八两章由朱云副教授（昆明理工大学）撰写。选矿部分由徐晓军、周廷熙共同审改，周廷熙、徐晓军编著；提取冶金部分第一篇由魏昶教授（昆明理工大学）撰写，第二篇由冯桂林高级工程师（云南冶金集团总公司）、何蔼平教授（昆明理工大学）合撰，朱祖泽研究员（昆明理工大学）撰写第三篇，朱云撰写第四、五篇，第六篇由刘中华教授、博士生导师（昆明理工大学）撰写。冶金部分由冯桂林审改，其中徐晓军参与了第五篇的审改工作。本部分由冯桂林、何蔼平共同编著；加工部分由左孝青副教授（昆明理工大学）、王吉坤正高级工程师（云南冶金集团总公司）和孙加林教授、博士生导师（昆明贵金属研究所）共同编著。其中，左孝青执笔撰写，王吉坤、孙加林共同审改。全书由王吉坤、冯桂林、徐晓军总编著。

本书编撰过程中承蒙何志远教授级高级工程师（原昆明冶炼厂）、严小陵高级工程师（昆明冶金研究院）和胡大禄教授（昆明理工大学）分别审阅了有关部分的初稿并给予指教，谨致谢意。

本书的编撰过程一直得到云南冶金集团总公司领导和有关部门、企业的积极支持和协助，同时也得到昆明理工大学领导和有关系部的大力支持。

由于水平有限，书中疏漏与错误在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

目 录

第一篇 锌的提取	(247)
第一章 概论	(247)
第二章 锌精矿的焙烧	(253)
第三章 湿法炼锌	(257)
第四章 火法炼锌	(274)
第二篇 铅的提取	(292)
第一章 概论	(292)
第二章 铅生产现状	(302)
第三章 直接炼铅新技术	(308)
第四章 湿法冶金流程的研究	(322)
第五章 再生铅的概况	(323)
第六章 粗铅的精炼	(328)
第七章 铅冶炼技术进步和发展的思考	(336)
第三篇 铜的提取	(340)
第一章 概论	(340)
第二章 铜的火法冶炼	(347)
第三章 粗铜的火法精炼	(377)
第四章 铜的电解精炼	(381)
第五章 湿法炼铜	(388)
第六章 离析法炼铜	(392)
第四篇 铝的提取	(396)
第一章 概论	(396)
第二章 氧化铝生产	(402)
第三章 金属铝生产	(414)
第四章 我国的铝工业	(422)
第五章 国内外炼铝新技术	(432)
第五篇 金的冶炼	(438)
第一章 概论	(438)
第二章 从有色金属生产副产品中回收金银	(445)
第六篇 锗的提取	(449)
第一章 概述	(449)
第二章 锗提取冶金的生产工艺	(460)

第一篇 锌的提取

第一章 概 论

第一节 锌的性质

物理性质：锌是银白色的金属，断面具有金属光泽。锌的熔点为 419.5°C ，沸点 906°C ，在不同温度下锌的蒸气压如下：

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	419.5	500	700	906	950
蒸气压 (帕斯卡)	18.53	169.32	7981.99	101325	166346.71

铸锌的比重为 7.13，压延后锌的比重为 7.25，液体锌的比重为 6.58。

在室温下锌很脆，布氏硬度为 7.5。加热到 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 时锌变为很柔软，可压成 0.05 毫米的薄片，或拉成细丝。

化学性质：锌的原子量是 65.37，干燥的空气在室温下对锌没有影响，潮湿而含有 CO_2 的空气，可使锌的表面氧化而生成一层 $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ 致密薄膜，此薄膜可以保护金属锌的内部不再被氧化。

锌易溶于盐酸、稀硫酸和碱性溶液中。锌的主要化合物为硫化锌、氧化锌、硫酸锌和氯化锌。

第二节 锌的用途、消费和价格

一、锌的用途

金属锌主要用于镀锌板和精密铸造。锌片和锌板用于制造干电池和印刷工业。由于锌能与许多有色金属组成合金，故广泛用于机械工业及国防工业上，其中最重要的是铜锌合金（黄铜）。

锌的氧化物多用于颜料工业和橡胶工业；氯化锌用作木材的防腐剂，硫酸锌用于制革、纺织和医药等工业。

我国工业用锌牌号、化学成分和用途列于表 2-1-1 中。

表 2-1-1

工业用锌的牌号、化学成分和用途 (GB470—83)

牌 号	化 学 成 分 (%)									用 途
	锌 不 少 于	杂 质 不 大 于								
		Sb	Fe	Cd	Cu	As	Pb	Sn	杂质 总和	
锌-10	99.995	—	0.001	0.001	0.001	—	0.003	—	0.005	高级合金及特殊用途
锌-1	99.99	—	0.003	0.002	0.001	—	0.005	—	0.01	压铸零件、电镀锌、医药、高级氧化锌、化学试剂
锌-2	99.95	—	0.01	0.02	0.001	—	0.020	—	0.05	电池锌片、黄铜、压铸零件、锌合金
锌-3	99.90	—	0.02	0.02	0.002	—	0.50	—	0.10	锌板、热镀锌、铜合金
锌-4	99.50	0.01	0.03	0.07	0.002	0.005	0.3	0.002	0.5	锌板、热镀锌、氧化锌和锌粉
锌-5	98.70	0.02	0.07	0.2	0.005	0.01	1.0	0.002	1.3	含锌、铜、铅合金。普通铸件、普通氧化锌

二、锌的消费

锌是国民经济的重要原材料，应用广泛，在有色金属中消费量仅次于铜和铝，表 2-1-2 所示为世界锌的生产和消费量。

表 2-1-2

世界锌的生产量和消费量

单位：万吨

项目		1990 年	1991 年	1992 年	1993 年	1994 年	1995 年	1996 年	1997 年	年均递增 (减) 率
世 界	矿产 锌量	696.5	720.4	725.4	675.8	680.6	698.1	729.5	733.6	1.23%
	锌锭 产量	669.1	688.9	704.1	720.9	713.1	732.4	742.5	773.4	1.41%
	锌锭 消费	666.6	662.7	655.3	660.5	698.2	751.3	753.9	777.5	1.42%
中 国	锌产 量	55.2	61.2	71.9	85.7	101.7	107.2	118.5	143.4	1.886%
	占世 界%	8.25	8.88	10.21	11.89	14.26	14.71	15.96	18.54	
	锌消 费量	36.9	39.2	52.3	64.9	75.6	86.0	97.7	79.71	1.812%
	占世 界%	5.53	5.91	7.98	9.83	10.83	11.47	12.96	10.25	

美国锌的消费结构 (按使用部门划分) 是：建材业占 46%，运输业占 21%，机器制造业占 12%，电器业占 10%，其他方面占 11%，按用途划分是：镀锌用 52%，合金用

21%，黄铜与青铜用12%，其他方面用15%，另有约24万吨氧化锌用于化工、橡胶、油漆涂料工业。锌的消费领域前景看好，不像铅那样暗淡，镀锌主要用于建筑业和汽车制造业，消费呈逐渐增长的势头。

我国锌的主要消费领域是：干电池、冶金产品镀锌、氧化锌、黄铜材、机械制造用锌合金及建筑五金制品等。从国内发展趋势看，镀锌板和压铸合金需求上升，特别是因为建筑、汽车、机械制造业发展，带动了镀锌板和压铸合金需求增加。干电池、氧化锌、立德粉消费比较平稳，但也有一定的增长。轻工业是耗锌大户，以干电池行业耗锌最多，约占轻工业耗锌量的80%，干电池产量经久不衰，主要受农村市场和出口需求旺盛影响。除了干电池大量耗锌外，日用五金（制锁、炊具、包装容器）日用机械（自行车、钟表）、家用电器耗锌量也不少，约占轻工业耗锌量15%。

“七五”期间轻工业耗锌量为71.27万吨，占全国锌消费总量的30.12%。根据轻工行业今后发展规划设想1995年、2000年、2005年和2010年需要锌20万吨、28万吨、32万吨和38万吨，保持强劲的增长势头。

冶金产品镀锌包括镀锌钢板、镀锌金属制品及镀锌金属结构材料。镀锌钢板分热镀锌钢板和电镀锌钢板两种，目前我国已形成年产55万吨热镀锌板和15万吨电镀锌板的生产能力，但镀锌钢板供不应求。冶金部为减少镀锌钢板进口量，从1990年起宝钢将陆续投产35万吨热镀锌板和15万吨电镀锌板生产线，武钢现有的15万吨热镀锌板生产线已扩大到22万吨以上，本钢也在建一条20万吨连续热镀锌板生产线，这些项目投产以后锌量将明显增加。

“七五”期间年均消费镀锌板52万吨，年消耗锌10万吨，按钢铁工业的发展规划设想，预计1995年、2000年、2005年和2010年需要锌15万吨、20万吨、23万吨和27万吨。

氧化锌主要用于生产化工原料、颜料、涂料、催化剂和化学助剂。立德粉主要用于油漆（50%）和橡胶工业（占12%）。目前生产氧化锌和立德粉，折合耗锌量10万吨左右，大体上各占一半。我国立德粉出口量逐年增加，由1983年出口3.3万吨增加到1989年11万吨（含锌量近3万吨），约占世界贸易量的50%。由于立德粉属廉价制油漆原料，仅为钛白粉售价的1/2~1/3，深受发展中国家欢迎，这是一种很有出口前景的产品，氧化锌和立德粉国内需求量也将会有适度增加。预计1995年、2000年、2005年和2010年需要锌15万吨、18万吨、21万吨和24万吨。

锌与铜、锡、铅等制成黄铜，黄铜导电性和导热性较高，在大气、淡水、海水中耐腐蚀、易切削和抛光，焊接性好且价格便宜，常用于制作导电、导热元件，耐蚀结构件、弹性元件、日用五金及装饰材料。我国目前黄铜耗锌量近10万吨，今后黄铜用锌还会有适度发展。预计1995年、2000年、2005年和2010年需要锌13万吨、15万吨、17万吨和19万吨。

其他行业用锌：锌与铝、镁、铜等制成的压铸合金，广泛用于机械制造及汽车、摩托车生产，还有胶印印刷板、建筑用屋面板、日用五金等，这部分年耗锌约5万吨。

历史上我国锌消耗量的年均递增速度是：1960~1970年为8.9%，1970~1980年为6.1%，1980~1990年为5.6%。预测结果，1995年、2000年、2005年、2010年分别为8.1%，5.2%，3.1%和2.7%（表2-1-3）。2000年以前增长速度符合实际情况和发展规

律,2000 年以后增长速度偏低,这是正常的。我国锌消费饱和点约在 2000 年前后,比铅要晚,目前铅几乎快要接近饱和点,因此锌尚是我国重点发展的一种产品。

表 2-1-3

我国锌需求量预测值

使用部门	“七五”期间平均消费量(万吨)	1995 年		2000 年		2005 年		2010 年	
		需求量(万吨)	平均递增(%)	需求量(万吨)	年均递增(%)	需求量(万吨)	年均递增(%)	需求量(万吨)	年均递增(%)
全国合计	47.32	70	8.1	90	5.2	105	3.1	120	2.7
轻工业	14.25	20	7.0	28	7.0	32	2.7	38	3.5
冶金产品镀锌	10.0	15	8.4	20	6.0	23	2.8	27	3.3
氧化锌	8.0	15	13.4	18	3.7	21	3.1	24	2.7
铜材用锌	9.7	13	6.0	15	2.9	17	2.5	19	2.2
其他行业	5.37	7	5.4	9	5.2	12	5.9	12	—

综观锌的消费结构,尽管近年来用于生产结构材料(包括黄铜、青铜、压铸件及其他锌合金)耗用锌量所占的比重有所增加,但金属锌及锌制品更主要的是用作功能材料、作为一种“牺牲物质”来提高其他材料的使用性能,如钢材镀锌、油漆涂料以及橡胶填充剂等。另外锌的二次回收的比率比其他金属低得多,由此决定了锌的消费更依赖于锌矿资源开发和锌金属的提取冶金。

三、锌的价格

1988 年至 1997 年 LME(伦敦金属交易所)锌价如表 2-1-4 所示。

表 2-1-4

伦敦金属交易所锌现货牌价

单位:美元/吨

年份	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
价格	1498.36	1659.52	1520.27	1115.67	1239.39	1010	1019.38		1069	1375

第三节 锌的矿物资源

锌在地壳中的平均含量为 0.005%。锌矿石按其所含矿物不同而分为硫化矿和氧化矿。在硫化矿石中,锌主要以闪锌矿(ZnS)的形态存在;在氧化矿石中,锌主要以菱锌矿($ZnCO_3$)、异极矿($ZnSiO_4 \cdot H_2O$)存在。氧化矿是次生的,它是在硫化矿床上部由于硫化物长期风化结果而形成的。目前炼锌的主要原料是硫化矿,氧化矿仅有次要的意义。

单一的锌矿床在自然界中很少见,一般多与其他金属共生,构成复合矿床。最常见的为铅锌矿,次为铜锌矿、铜锌铅矿。各种多金属矿的成分不一,含锌的范围约为 8.8%~16%。

含锌的多金属硫化矿一般采用优先浮选法进行选矿,以获得各金属的精矿。炼锌厂的

硫化锌精矿成分列表 2-1-5 中。

表 2-1-5 我国几个矿山锌精矿主要成分

成分 (%)	Zn	Pb	Fe	S	Cu	Cd	SiO ₂
大厂	42.14	0.088	18.54	32.29	0.65	0.32	3.82
凡口	44.79	3.00	11.34	33.71	0.037	0.11	3.22
会泽	50	0.74	4.48	30	0.41	0.064	0.74
西北 I	49.06	2.41	7~9	31.92	0.095	0.11	5~6
桃林	54	1.00	6.59	30	0.45	0.15	1.095
会东	56~57	<1.2	3.50	29.5	—	0.5	4.5

由于锌的氧化矿石选矿困难，故常常用回转窑或烟化炉挥发处理，以得到富集的氧化锌物料。表 2-1-6 为我国一些矿山的氧化矿及工厂的富集氧化锌成分。

表 2-1-6 我国氧化锌矿及氧化锌烟尘主要化学成分

成分 (%)	Zn	Pb	Fe	As	Sb	F	Cl	SiO ₂	Ge
兰坪氧化矿	29~37	1~4	5~10	-0.14	-0.024	-0.1	-0.07	13~28	0.003
凡口锌精矿	46.9	2.5	14.5	0.15	0.018	0.02	0.03	7.2	0.07
会泽锌烟尘	65.87	11.36	1.44	0.59	0.062	0.15	0.47	1.35	0.017
赫章锌烟尘	45.0	25.0	2.0	1.0	1.0	0.3	0.09	5.0	0.05

第四节 锌的生产方法

现代锌的生产方法可分为火法和湿法两大类。图 2-1-1 和图 2-1-2 是火法和湿法炼锌的原则流程。火法炼锌包括焙烧，还原、蒸馏三个主要过程。在本世纪 50 年代以前，还原蒸馏虽然经历了平罐—竖罐很大的发展变化，但由于对原料的适应性不强，能耗高等原因，故现今世界上平罐炼锌几乎被淘汰，而竖罐炼锌也只被为数很少的 3~5 家工厂采用。50 年代出现的密闭鼓风炉炼锌，使火法炼锌获得了新的发展，其优点是能处理铅锌复含精矿及含锌氧化物料，在同一座鼓风炉中可生产出铅、锌两种不同的金属。但目前也只占锌产量的 10% 左右。

湿法炼锌包括焙烧、浸出、净化和电积四个主要过程，它是 20 世纪初期出现的炼锌方法。它的生产历史虽然不长，但其发展却非常迅速，到 60 年代中期其产量就超过了火法炼锌，70 年代中期约占总产量的 70%，80 年代初达到了 80%。

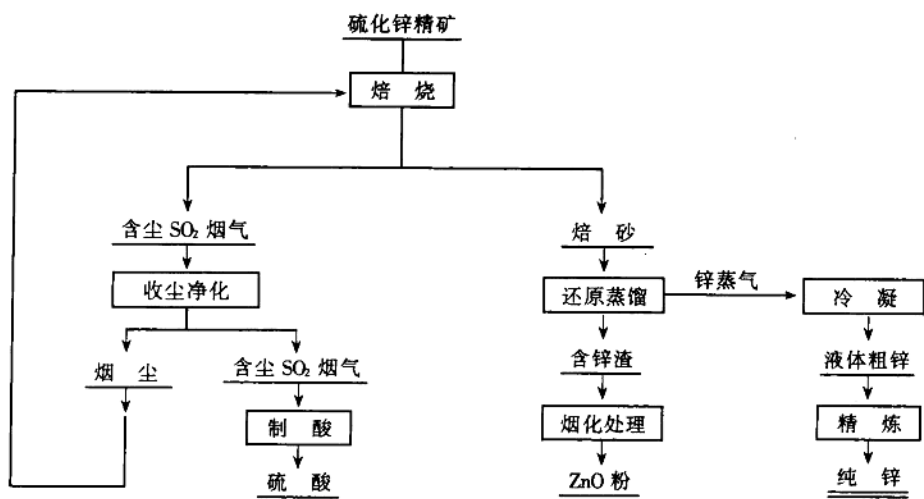


图 2-1-1 火法炼锌的原则流程

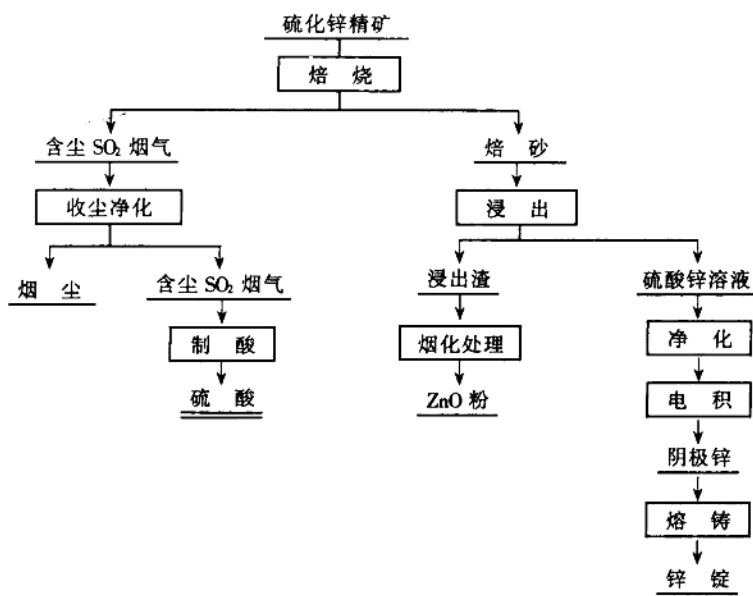


图 2-1-2 湿法炼锌的原则流程

第二章 锌精矿的焙烧

第一节 焙烧的目的与要求

由图 2-1-1、图 2-1-2 可见, 无论采用火法还是湿法流程, 硫化锌精矿都要先进行焙烧。

硫化锌精矿焙烧过程是在高温下借助于空气中的氧进行的氧化焙烧过程。焙烧的目的与要求决定于下一步的冶金处理方法。

火法炼锌厂焙烧硫化锌精矿的目的, 是将其中所含的硫完全除去, 得到主要由金属氧化物组成的焙烧矿。这样可使蒸馏得到的锌较纯, 也可避免蒸馏过程中锌成为硫化锌而带来锌的损失。

湿法炼锌厂焙烧硫化锌精矿, 并不要求全部脱硫, 为了使焙砂中形成少量硫酸盐以补偿电解与浸出循环系统中硫酸的损失, 焙砂中须要保留 3% ~ 4% 硫酸盐形态的硫。所以湿法炼锌厂所进行的是氧化焙烧和部分硫酸化焙烧。

第二节 焙烧时锌精矿中各种成分的行为

(1) 硫化锌 (ZnS)。它以闪锌矿或铁闪锌矿 ($m\text{ZnS} \cdot n\text{FeS}$) 的形式存在于锌精矿中。焙烧时硫化锌进行下列反应:



焙烧开始时, 进行反应 (2-1-1) 与反应 (2-1-2), 反应产生二氧化硫之后, 在有氧的条件下它又氧化成三氧化硫。反应 (2-1-3) 是可逆的, 低温时 (500℃) 由左向右进行, 即二氧化硫氧化为三氧化硫; 在较高温度 (600℃以上) 时, 该反应由右向左进行, 即三氧化硫分解为二氧化硫与氧。反应 (2-1-4) 表明, 在有 SO_3 存在时氧化锌可以形成硫酸锌, 此反应也是可逆的。综上所述可知, 硫化锌焙烧的结果可形成氧化锌或硫酸锌。

反应 (2-1-3) 的平衡常数为:

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2} \quad \text{移项得 } P_{\text{SO}_3} = P_{\text{SO}_2} \cdot \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{K_p} \right)^{\frac{1}{2}}$$

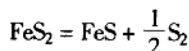
反应 (2-1-4) 的平衡常数就是硫酸锌的分解压: $K'_p = P'_{\text{SO}_3}$

当 $P_{\text{SO}_3} > P'_{\text{SO}_3}$, 即气相中 SO_3 的分压大于硫酸锌在该温度下的分解压时, 则形成硫酸

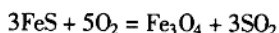
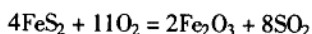
锌,反之,当 $P_{\text{SO}_3} < P'_{\text{SO}_3}$ 时,则形成氧化锌。可见,调节焙烧温度和气相成分,就可以在焙砂中获得所需要的氧化物或硫酸盐。

需要指出, ZnS 在焙烧过程中受热时不分解,仍保持紧密状态,使气体透过困难,同时,焙烧所得氧化锌,其密度较硫化锌小,所占体积较大,完全地包裹硫化锌核心,使氧扩散到硫化锌表面也很困难。因此,硫化锌是较难焙烧的一种硫化物。

(2) 硫化铁 (FeS_2), 通称为黄铁矿。它是锌精矿中常有的成分。焙烧时在较低的温度下即发生热分解:



亦按下列反应生成氧化物:

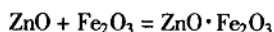


焙烧结果,得到 Fe_3O_4 与 Fe_2O_3 , 两者数量之比随温度改变而有所不同。由于 FeO 在焙烧条件下继续被氧化以及硫酸铁很容易分解,故可以认为焙烧产物中没有或极少有 FeO 与 FeSO_4 存在。

(3) 硅酸盐的生成。锌精矿中脉石常含有游离状态的二氧化硅和各种结合状态的硅酸盐,二氧化硅量有时达到 5%。二氧化硅与氧化铅接触时,形成低熔点的硅酸铅 ($2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$),促使精矿熔结,妨碍焙烧进行。二氧化硅还易与氧化锌生成硅酸锌 ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$),硅酸锌和其他硅酸盐在浸出时虽容易溶解,使二氧化硅变成胶体状态,对沉清和过滤不利。

为了减少焙烧时硅酸盐的形成,除注意操作外,还应从配料方面使各种不同精矿按比例混合,得到含铅与二氧化硅尽可能少的焙烧物料。

(4) 铁酸锌的生成。当温度在 600°C 以上时,焙烧锌精矿所生成的 ZnO 与 Fe_2O_3 按以下反应形成铁酸锌:

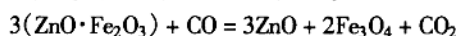


铁酸锌不溶于稀硫酸,在浸出时,铁酸锌留在残渣中而造成锌的损失。因此,对于湿法炼锌厂来说,力求在焙烧中避免铁酸锌的生成,尽量提高焙烧产物中的可溶锌率,是一个重要的问题。一般可采用下列措施:

①加速焙烧作业,以减少在焙烧温度下 ZnO 与 Fe_2O_3 颗粒的接触时间;另外,炉料的颗粒要大一些,使其接触的表面减少,亦可降低铁酸锌的生成。

②升高焙烧温度能有效的限制铁酸锌生成。秘鲁一家工厂曾采用 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) 和高温沸腾焙烧试验,也证实了这一点。

③用 CO 去还原铁酸锌 (将焙砂进行还原沸腾焙烧),由于其中的 Fe_2O_3 被还原,破坏了铁酸锌的结构而将 ZnO 析出。铁酸锌还原反应如下:



第三节 硫化锌精矿的沸腾焙烧

焙烧硫化锌精矿的设备现在广泛采用沸腾焙烧炉,沸腾炉的横断面有圆形与矩形两

种。国内多数工厂采用带有加料前室的圆形沸腾炉，这种炉子的结构如图 2-1-3 和图 2-1-4 所示，主要包括：内衬耐火材料的钢壳炉身、装有风帽的炉床（底）、炉顶、下面的钢壳风箱及加料前室。

在沸腾焙烧实践中，根据下一步工序对焙砂的要求不同，采用不同的操作。

一、高温氧化焙烧

主要是获得适于还原蒸馏炼锌的焙砂。对于这种焙烧，除了把精矿含硫除至最低限度外，还要求把精矿中的铅、镉等杂质脱除大部分。高温焙烧主要是利用铅、镉的氧化物和硫化物的挥发性大，以及硫酸锌的分解的特性来除去杂质，生产实践指出，在过剩空气量为 20% 的条件下，温度越高，焙砂含硫、铅、镉越低，如表 2-1-7 所示。

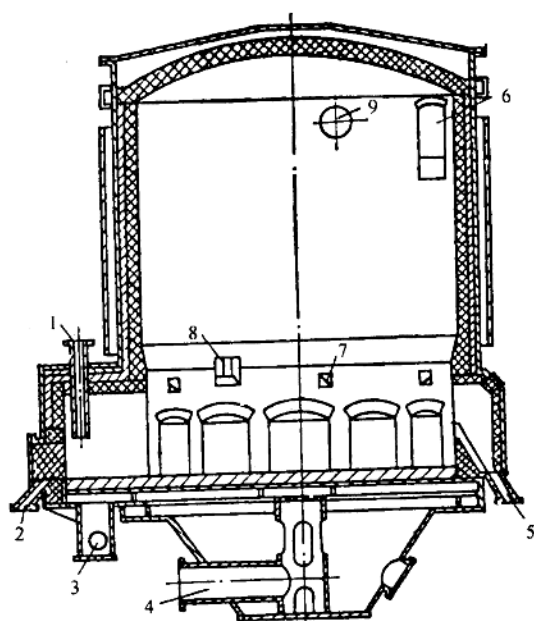


图 2-1-3 42 平方米锌精矿沸腾焙烧炉

1—加料机；2—事故排出口；3—前室进风口；
4—炉底进风口；5—排料口；6—排烟口；
7—点火孔；8—操作门；9—开炉用排烟口

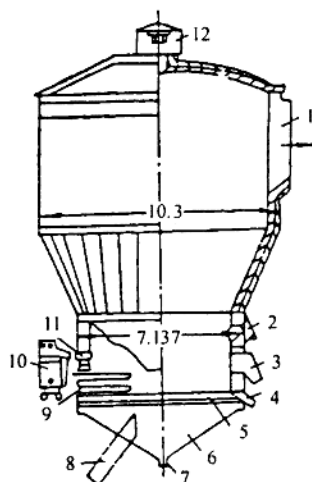


图 2-1-4 鲁奇扩大型沸腾炉

1—排气道；2—烧油嘴；3—焙砂溢流口；
4—底卸料口；5—空气分布板；6—风箱；
7—风箱排放口；8—进风管；9—冷却管；
10—高速皮带；11—加料孔；12—安全罩

表 2-1-7

沸腾层温度对焙砂含铅、镉、硫的影响

沸腾层温度 (°C)	950	1000	1050	1070	1100	1150
焙砂含铅 (%)	0.85	0.71	0.61	0.47	0.36	0.16
焙砂含镉 (%)	0.25	0.22	0.08	0.04	0.02	0.006
焙砂含硫 (%)	1.5	1.3	0.95	0.45	0.21	0.16

实践证明, 固定温度 1090°C 的条件下, 减少过剩空气量, 也可以提高铅、镉的脱除率, 而且对硫的脱除率没有很大的影响, 如表 2-1-8 所示。这是由于在沸腾层内激烈搅拌, 造成良好的脱硫条件, 同时硫化铅和硫化镉较其氧化物容易挥发的缘故。

表 2-1-8

沸腾焙烧时过剩空气量对焙砂含铅、镉、硫的影响

过剩空气量 (%)	20	14	9	6	2
焙砂含铅 (%)	0.42	0.22	0.12	0.077	0.052
焙砂含镉 (%)	0.026	0.012	0.0089	0.0071	0.0065
焙砂含硫 (%)	0.30	0.24	0.22	0.32	0.72

但是, 沸腾焙烧温度升高受到精矿烧结的限制, 因此高温氧化焙烧时以采用 1070 ~ 1100°C 温度为适宜。

二、低温部分硫酸化焙烧

主要是为了得到适合湿法炼锌的焙砂。这种焙砂要求含一定数量的硫酸盐形态的硫 ($S_{SO_4}\%$), 为了保证在脱除大部分硫的同时又能获得一定数量的硫酸盐形态的硫 ($S_{SO_4}\%$, 又称可溶性硫), 沸腾层焙烧温度一般采用 850 ~ 900°C。温度对焙砂质量的影响如表 2-1-9 所示。可见低温焙烧对于保存一些硫酸盐形态的硫是有利的, 但这时焙砂含硫化物形态的硫 ($S_s\%$, 又称不溶硫) 也增加了。

为比较起见, 现将高温氧化焙烧和低温部分硫酸化焙烧的主要技术经济指标列于表 2-1-10 中。

表 2-1-9

温度对部分硫酸盐化焙烧质量的影响

沸腾层温度 (°C)	830	870	900	950	1000
焙砂含锌 (%)	55.14	53.0	56.7	53.6	54.5
可溶锌率 (%)	90.2	93.0	93.8	94.0	94.0
焙砂含 S 全 (%)	3.11	2.19	1.74	1.46	1.30
焙砂含 S_{SO_4} (%)	1.66	1.35	1.21	1.06	0.94
焙砂含 S_s (%)	1.45	0.74	0.53	0.40	0.36

表 2-1-10 高温氧化焙烧和低温部分硫酸化焙烧的主要技术经济指标

指 标	高温氧化焙烧	低温部分硫酸化焙烧
炉子处理能力 (吨/米 ² ·日)	6.44 ~ 7.5	4.8 ~ 5.9
过剩空气量 (%)	5 ~ 10	20 ~ 30
沸腾层直线速度 (米/秒)	0.55 ~ 0.70	0.5 ~ 0.6
温度: 沸腾层 (°C)	1070 ~ 1100	850 ~ 900
炉顶部 (°C)	1030 ~ 1050	820 ~ 870
烟尘率 (%)	20 ~ 25	45 ~ 55
脱硫率 (%)	98 ~ 99	89 ~ 92
炉气含 SO ₂ (%)	10 ~ 12	9 ~ 9.5
脱铅率 (%)	60 ~ 75	—
脱镉率 (%)	90 ~ 95	—

第三章 湿法炼锌

第一节 锌焙砂的浸出

一、锌焙砂浸出的原则流程

锌焙砂浸出是以稀硫酸溶液去溶解焙砂中的氧化锌。图 2-1-5 为锌焙砂浸出的一般工艺流程。

锌焙砂浸出分中性浸出和酸性浸出两个阶段。中性浸出的实质是用稀硫酸去溶解锌焙砂中的可溶锌，并控制一定的终点酸度 ($\text{pH} = 5 \sim 5.4$)，用水解除去一部分溶解的杂质 (主要是铁、砷、锑等)，得到中性溶液经净化后送电积提取锌。

中性浸出残渣中还含有大量锌，须再用含酸浓度较大的废电解液 (含 100 克/升左右游离酸) 进行酸性浸出。酸性浸出的目的是使浸出渣中的锌尽可能完全溶解，为避免大量杂质同时溶解，所以终点酸度一般控制在 1 ~ 5 克/升 H_2SO_4 。

酸性浸出渣含锌约 20%，必须再处理，一般用烟化法将其中的锌挥发出来，得到的 ZnO 粉再用废电解液浸出。这一阶段称为浸出渣的处理。

1970 年以来，各国相继研究开发了一系列湿法渣处理工艺。这些工艺共同的特点是采用高温高酸浸出处理浸出渣，在接近沸腾的温度、始酸大于 150g/L、终酸 40 ~ 60g/L 条件下，可使锌总浸出率提高到 96% ~ 98%。但是由于高温高酸浸出的结果，焙砂中的铁也大量进入溶液 (达 20 ~ 40g/L)，尽管采用了不同的除铁工艺，实践中仍不能使沉铁渣

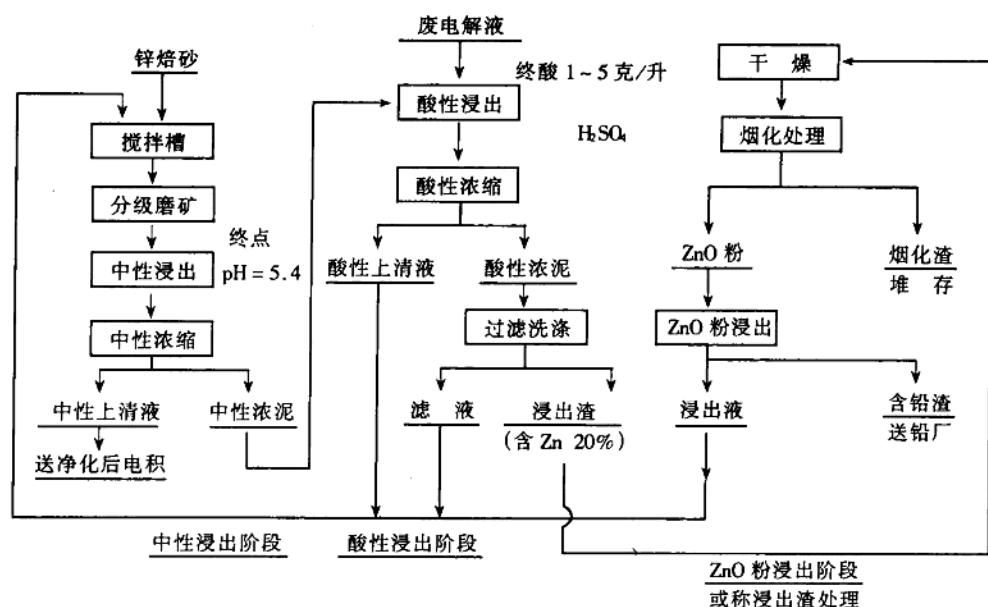
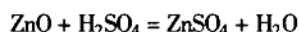


图 2-1-5 锌焙砂浸出的一般工艺流程

达到环境允许的程度。韩国锌公司近年采用奥斯麦特炉处理湿法炼锌的浸出渣和针铁矿渣，综合回收锌、铅、铜、镉和金、银，最终产出含锌3%~4%、铅0.3%的渣子，供水泥厂生产水泥，实现了无渣化生产。这是一条值得借鉴的工艺路线。

二、锌焙砂中各组分在浸出时的行为

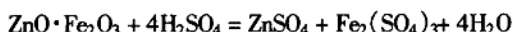
(1) 锌的化合物。氧化锌是锌焙砂的主要成分，浸出时与硫酸作用，按下式反应进入溶液：



它是浸出过程中的主要反应。

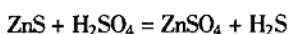
硫酸锌很容易溶于水，溶解时放出溶解热，溶解度随温度升高而增加。

铁酸锌 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 在通常的工业浸出条件下（温度 60~70℃ 终点酸度 1~5 克/升 H_2SO_4 ），浸出率一般只有 1%~3%，这就意味着，相当数量与铁结合着的锌仍将保留在残渣中。采用高温高酸浸出焙砂，铁酸锌可按以下反应溶解：



与此同时，大量的铁进入溶液。因此，采用此法时，必须首先解决溶液的除铁问题。

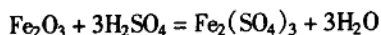
硫化锌仅在热浓硫酸中按以下反应溶解：



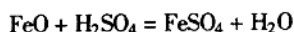
在浸出槽中由于游离酸首先与 ZnO 反应，故这个反应实际上意义很小。浸出过程中 ZnS 几乎全部进入浸出渣中。

(2) 铁的氧化物。铁在锌焙砂中主要呈高价氧化物 Fe_2O_3 状态存在，也有少量呈低价形态（ FeO 和 Fe_3O_4 ）。中性浸出时氧化铁不溶解，但在酸性浸出时，部分地按如下反应进

行溶解:

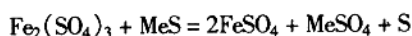


氧化亚铁甚至在极稀硫酸溶液中也溶解, 其反应为:



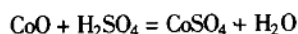
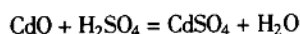
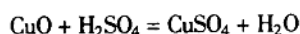
Fe_3O_4 不溶解于稀硫酸溶液中。

当浸出物料中有金属硫化物存在时, 硫酸高铁被还原为硫酸低铁:



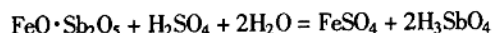
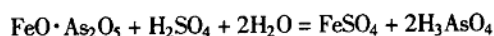
浸出时, 焙砂中的铁约有 10% ~ 20% 进入溶液。浸出液中存在两种铁离子, 即两价的亚铁离子和三价的高铁离子。

(3) 铜、镉、钴氧化物。铜、镉、钴常是锌精矿中的主要杂质。在焙砂中大多数呈氧化物形态存在, 酸性和中性浸出时都很容易按以下反应溶解:

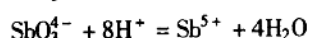
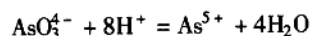


一般来说, 焙砂中铜、镉、钴的含量都不很高, 因而它们在浸出液中浓度也都比较低。在某些特殊情况下, 精矿含铜比较高时, 在酸性浸出时进入浸出液的铜, 到了中性浸出阶段又会部分水解析出, 并且浸出液的含铜量将由中浸终点 pH 值所规定, pH 值越高, 溶液含铜量就会越低。

(4) 砷和锑的化合物。焙烧时精矿中的砷锑将有部分呈低价氧化物 As_2O_3 和 Sb_2O_3 挥发, 高价氧化物 As_2O_5 和 Sb_2O_5 不挥发, 且具有较强的酸性, 因而它能与炉料中的各种碱性氧化物如 FeO 、 ZnO 、 PbO , 尤其是 CaO 结合, 形成相应的砷酸盐和锑酸盐而留在焙砂中。各种砷酸盐和锑酸盐都容易和硫酸发生反应, 如 $\text{FeO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ 和 $\text{FeO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 与硫酸按下式反应:



砷酸和锑酸在溶液中按以下反应发生离解:



只有当溶液中氢离子有较大的浓度时, 平衡才会自左推向右方。因此, 在工业浸出液中, 砷、锑都将主要以络阴离子存在, 而很少形成简单的高价阳离子。

(5) 金与银。金在浸出时不溶解, 完全留在浸出残渣中。银在锌焙砂中以硫化银 (Ag_2S) 与硫酸银 (Ag_2SO_4) 的形态存在, 硫化银不溶解, 硫酸银溶入溶液中。溶解的银与溶液中的氯离子结合为氯化银沉淀。

(6) 铅、钙的化合物。铅的化合物在浸出时呈硫酸铅 (PbSO_4) 和其他铅的化合物 (如 PbS) 留在浸出残渣中, 钙常以氧化物和碳酸盐含于焙砂中。浸出时按如下反应生成硫酸钙:

