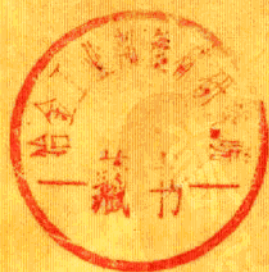


苏联高等学校教学用书

铅锌冶金学

下 册

Ф.М.罗斯库托夫 著



冶金工业出版社

446/16-c
9

0

苏联高等学校教学用书

鉛 鋅 冶 金 学

下 册

Ф. М. 罗斯庫托夫 著

曾广誥 刘崇志 譯

刘崇志 校

冶金工业出版社

12614

本書根据苏联冶金科技書籍出版社出版的博士 Ф. М. 罗斯庫托夫教授著“鉛鋅冶金学”1953年版譯出。原書經苏联高等教育部審定为高等冶金学校教科書。

書中系統論述了鉛鋅冶金的理論与实践，包括鉛鋅生产的各种方法和工艺流程，物料平衡与热平衡，主要冶金設備等等。

本書中譯本分上下兩册出版，上册为鉛冶金部分，下册为鋅冶金部分。

本書可作我国高等学校有色冶金系教学参考書，也可供有关生产、研究和設計部門工程技術人員参考。

Ф. М. Лоскутов

МЕТАЛЛУРГИЯ СВИНЦА И ЦИНКА

Металлургиядат (Москва 1956)

鉛鋅冶金学 下册

會广說 刘崇志 譯 刘崇志 校

冶金工业出版社出版 (地址: 北京市灯市口甲45号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第093号

冶金工业出版社印刷厂印 新华書店发行

1960年4月第一版

1960年4月北京第一次印刷

印数3,515册

开本 $850 \times 1168 \cdot \frac{1}{32}$ · 180000字 · 印张 $7 \frac{30}{32}$ ·

統一書号 15962 · 2724 定价 0.91 元

目 录

第二篇 鋅 冶 金

第十一章 煉鋅方法.....	5
1. 火法煉鋅.....	5
2. 濕法煉鋅.....	7
第十二章 鋅精礦的焙燒.....	10
1. 概論.....	10
2. 硫化精礦焙燒理論的補充資料.....	11
3. 精礦的乾燥.....	17
4. 在機械耙動的圓筒多層焙燒爐內焙燒.....	19
5. 懸浮焙燒.....	25
6. 加氧焙燒.....	30
7. 沸騰焙燒.....	32
8. 燒結焙燒.....	37
第十三章 鋅的蒸餾.....	43
1. 概論.....	43
2. 蒸餾時燒結礦各組分的性質.....	44
3. 鋅蒸氣冷凝的理論基礎.....	51
4. 蒸餾罐與冷凝器的製造。延伸器.....	53
5. 橫罐煉鋅.....	62
6. 豎罐煉鋅.....	71
7. 電爐煉鋅.....	77
第十四章 鋅的精煉.....	81
1. 概論.....	81
2. 熔析精煉法.....	81
3. 精餾精煉法.....	83
4. 光譜純鋅的制取.....	89
第十五章 浸出.....	90
1. 概論.....	90

2. 浸出的理論基础	91
3. 精矿中各组分在浸出时的性質	94
4. 电解炼鋅的流程	98
5. 浸出和淨液設備	100
6. 硫酸鋅溶液的淨化除雜質	118
第十六章 鋅的电解沉积	130
1. 概論	130
2. 阴极沉积鋅的理論	131
3. 电解槽設備	146
4. 电解沉积鋅的实践	158
5. 电解沉积鋅的技术指标	164
6. 制取鋅的其他方法	167
7. 阴极鋅的熔鑄	173
第十七章 鋅鋅生产中間产品的处理	179
1. 浮渣的处理	179
2. 炼鉛高鋅渣的处理	180
3. 鋅鋅生产的各种中間产品在管式迴轉窑中处理	186
4. 鋅滤渣和鋅鋅渣在鼓风爐中处理	193
5. 烟尘的处理	195
6. 銅鍋滤渣的处理	200
第十八章 收尘	212
1. 收尘的意义	212
2. 烟尘形成的原因	213
3. 降尘室	214
4. 旋风除尘器	215
5. 布袋收尘器	218
6. 电收尘器	223
7. 淨化各种爐气时收尘器的应用	227
附录	230
冶金計算	230
参考文献	252

第二篇 鋅 冶 金

第十一章 煉鋅的方法

鋅是由浮選過的硫化精礦中提煉出的，浮選出的硫化精礦是細磨過的產物，其中粒度為 0.074 毫米的顆粒有時含到 90%。鋅精礦的成分變化範圍很大，最常用的鋅精礦含有：50~55%Zn，30~32% S，1~3%Pb，5~10%Fe，達 2%Cu，0.25%Cd 和少量的 CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃、As、Co、Sb、Ag 等等。

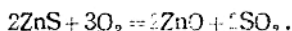
在現代冶金中提煉鋅有兩種方法：火冶法（蒸餾法）和濕冶法（電解法）。蒸餾法又稱為干法，以與第二種方法即濕法相區別。

1. 火法煉鋅

在精礦中鋅主要呈 ZnS 形態。

金屬鋅可借任何還原劑還原 ZnS 而從鋅的硫化物中直接制得。但是，還原反應實際上只在 1200~1300° 時才開始，而這時大部分硫化精礦都被熔化。假如預先使 ZnS 轉變成 ZnO，也就是說預先將硫化鋅精礦焙燒，那末還原鋅的任務便容易完成（圖 79）。

焙燒時發生的反應：



由於有空氣中的氮與過剩的氧存在，焙燒爐氣中一般只含有

5~6%SO₂。这种焙烧爐气可用来制造硫酸。

在蒸馏工厂中，鋅精矿的焙烧通常不进行完全，而使粉状焙砂內留有約 10% 的硫化物。为了除去剩余的硫并使精矿烧結

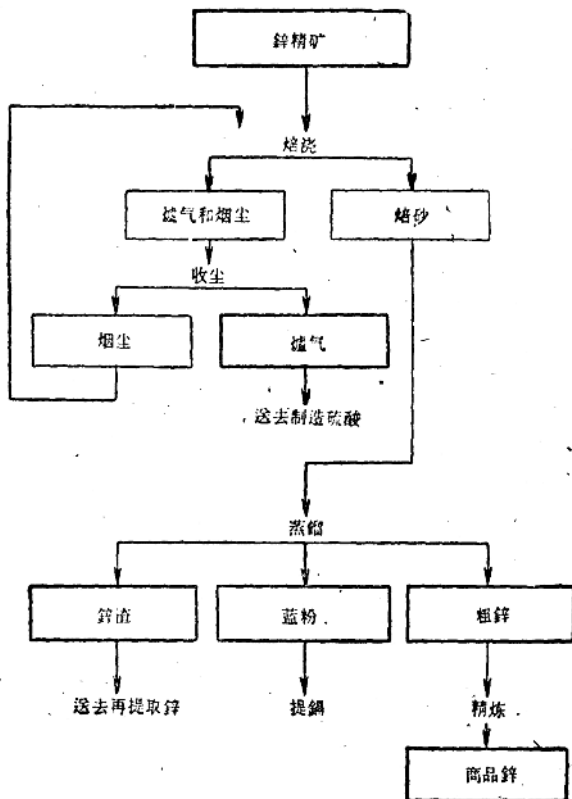


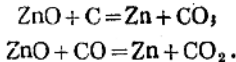
图 79 火法炼鋅的流程

而应用燒結焙烧，从燒結焙烧得出的气体有时也用来制造硫酸。

將鋅燒結矿与煤（还原剂）混合，再把配得的爐料装入安在

蒸馏爐上的特种陶瓷質容器（蒸馏罐）內处理。

爐料在蒸馏罐內逐漸加热到高温（1250~1350°），这时氧化鋅按下列反应还原：



第二反应产生的二氧化碳按反应 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ 还原，因此在整个蒸馏过程中，蒸馏罐內总是保持着还原气氛。

鋅生成的瞬間是呈气体状态（鋅在 906° 时沸騰）。含有鋅蒸气的蒸馏罐气体进入另一个容器（冷凝器），在其中鋅被冷凝。

液态鋅定期从冷凝器中舀出。部分鋅蒸气在冷凝器內来不及冷凝而逸入銑容器（延伸器）中。在延伸器內鋅呈細尘状（藍粉）由气体中分出。

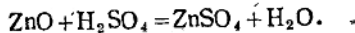
因为在蒸馏时不仅氧化鋅被还原，而且有些其他金属氧化物（ PbO ， CdO 等）也被还原，这些金属的蒸气也进入冷凝器內，所以制出的鋅不純（粗鋅）需要进行精炼。精炼后得出的金属鋅是蒸馏冶炼的最終产物。

2. 湿法煉鋅

按照这个方法，鋅是借硫酸溶液从預先焙烧过的精矿中浸取出来的（图 50）。由于硫化鋅比氧化鋅更难浸出，硫化鋅精矿有必要进行焙烧。

焙烧爐气用于制造硫酸。用湿冶法提取鋅时烧結作业不必进行，因为細顆粒的精矿比粗粒的烧結块更易于浸出。

在浸出时鋅按下列反应成为硫酸鋅而溶于溶液中：



浸出时除鋅溶解以外，精矿中含的一些杂质（銅、錳、鈷等）也部分溶解。因此，需要净化溶液除去杂质。

获得的銅錳渣渣送去提炼錳。如果溶液净化除鈷，那末这种有价值的金属以后也可以被提取出来。

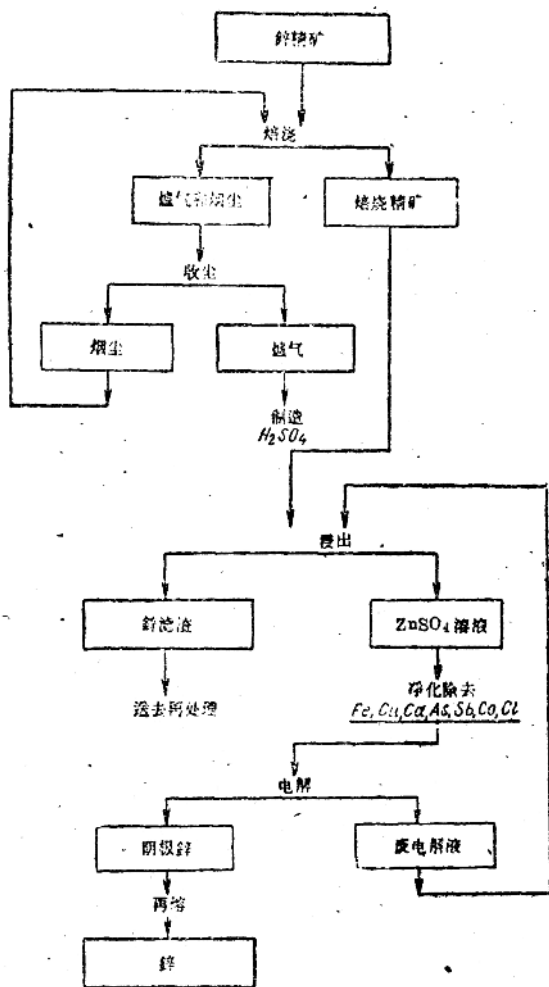
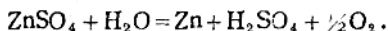


图 50 湿法炼锌的流程

除去雜質的硫酸鋅水溶液送入挂有鉛陽極和鋁陰極的電解槽進行電解。電解過程按下列反應進行：



鋅在陰極沉積，而在陽極周圍硫酸又重新形成。將剝下的陰極鋅沉澱再熔化並鑄成鋅錠。廢硫酸電解液返回作業系統用於浸出焙砂。

濕法煉鋅是一個新的較完善的工藝過程。正確地說來，濕法煉鋅起源於俄羅斯，因為遠在 1909 年俄國工程師拉申斯基便在開爾茨城附近建立了一個小型鋅電解工廠。在那個時候德國人（吉普聶耳）和英國人（阿師克洛特）作過氯化物電解的研究，並掌握了其工業上的應用，然而這個方法往後未獲得工業上的發展。

拉申斯基將氧化鋅礦進行硫酸浸出，得出的溶液便是電解溶液。拉申斯基的裝置順利地工作到 1911 年，只是由於資金上困難和完全沒有得到沙皇政府的支持，天才的俄國研究者被迫關閉了自己的工廠。

美國第一座鋅電解工廠是在拉申斯基裝置建立後 6 年才建成的（在 1915 年）。

在短時間內濕冶法獲得了廣泛推廣，由於此法有許多優點：鋅提取率好，制出的金屬鋅純度高，勞動過程機械化，精礦的有價成分可以綜合利用，等等。

在資本主義國家中不重視工作人員繁重而有害的勞動條件，所以到目前多半仍採用陳舊的火法煉鋅。

在蘇聯，差不多全部鋅都是用比較完善的濕冶法制出的。

第十二章 鋅精矿的焙烧

1. 概 論

焙烧是用任何方法从精矿中提取鋅的第一道冶金作业。

在火法冶金工厂中，焙烧是純氧化过程，这时力求尽可能完全地除去硫、砷和銻（成为揮发性氧化物除去）而获得主要由金屬氧化物組成的焙砂。

此外，在鋅精矿焙烧时往往还获得很浓的二氧化硫爐气，这种爐气适于制造硫酸。

某些工厂尽量在焙烧时使鉛和錳蒸发从精矿中分出，使它們成为富烟尘而收集起来，后者送去再行处理。

焙砂需要在焙烧过程中燒結，以使送去蒸餾的燒結块粒度为1~5毫米。这种大小的顆粒能使蒸餾爐料具有很大的孔隙度，因此能加速鋅的还原并改善过程的技术指标（減少燃料和蒸餾罐的消耗，提高鋅的提取率，等等）。

湿法冶金工厂也进行氧化焙烧，但发生部分硫酸化作用，这样生成少量的硫酸盐便可以补偿浸出和电解閉路循环中硫酸的损失。实践确定出，为此目的有3% S_{SO_4} 就完全够用。

对于湿法冶金过程的焙烧需要做到：1) 尽可能使金屬硫化物氧化并获得由氧化物和少量硫酸盐組成的焙砂；2) 使砷与銻氧化，并使它們成为揮发性化合物从精矿中除去；3) 焙烧时尽量少产生在弱硫酸溶液中不溶解的鉄酸鋅；4) 产出富含 SO_2 的焙烧爐气，以便用来制造硫酸；5) 产出粉状焙砂以利于浸出。

按照焙砂的物理状态可分为：

- 1) 粉末焙烧，在 $800\sim 900^{\circ}C$ （很少是 $1000^{\circ}C$ ）下焙烧；
- 2) 燒結焙烧，在 $1200\sim 1300^{\circ}C$ 下焙烧。

一段焙烧法不常使用，用此法焙烧时，按照爐料中含6%硫化物硫的比例将原精矿和磨碎的燒結块混合。为此，每份原精矿需要4~5份回爐燒結块；把这种爐料仔細混合、潤湿并进行燒結焙烧。制出的燒結块只有小部分（ $\frac{1}{4}$ 或 $\frac{1}{5}$ ）送去蒸餾，而将其余燒結块破碎并送回配料場准备新爐料。因此，一段焙烧实际上就是多段焙烧，因为在这种过程中同一批精矿就要多次进行燒結焙烧。

在現代煉鋅工厂中，精矿的粉末焙烧用下列方法进行：

- 1) 在机械耙动的圆柱形多层焙烧爐内焙烧；
- 2) 悬浮焙烧；
- 3) 沸騰焙烧。

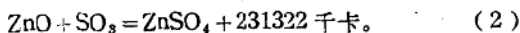
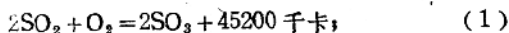
燒結焙烧应用带式燒結机（直綫式燒結机）或环式燒結机。

2. 硫化精矿焙烧理論的补充資料

硫化鋅精矿在高温和氧化气氛中进行焙烧。在爐气中总含有过剩的氧。

硫化物精矿的焙烧理論和焙烧时硫化物的性質在以前焙烧鉛精矿一节討論过，那些完全适用于鋅精矿的焙烧。这里只需对有关硫酸盐、鉄酸盐和硅酸盐的形成过程作一些补充叙述。

硫酸盐的形成 在焙烧时硫酸鋅按下列反应形成：



反应1的平衡常数：

$$K = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 \times P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2},$$

由此得出

$$P_{\text{SO}_3} = P_{\text{SO}_2} \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{K}}.$$

亚硫酸酐的平衡常数曾仔細研究过。这个反应的平衡常数列

于表 33 中。

表 33

反应 $2.5O_3 \rightleftharpoons 2.5O_2 + O_3$ 的平衡常数

温 度		lgK	K	爐气的平衡成分(%) (根据 X.K. 阿維齐的計算)		
°C	*K			SO ₂	O ₂	SO ₃
528	801	-3.99	0.00102	2.7	1.3	96.0
627	900	-1.63	—	—	—	—
727	1000	-0.532	—	—	—	—
832	1105	+0.405	2.54	—	—	—
897	1170	+0.895	7.85	34	17	49

反应 2 的平衡常数等于爐气中 SO₃ 蒸气的分压:

$$K' = P'_{SO_3}$$

当 $P_{SO_3} > P'_{SO_3}$ 时便生成硫酸鋅, 当 $P_{SO_3} < P'_{SO_3}$ 时硫酸鋅則分解。这些数值的关系决定于温度。

P_{SO_3} 和 P'_{SO_3} 与温度的关系在 81 图中用曲线表明^①。 P_{SO_3} 以数根曲线表示, 这些曲线相当于焙烧爐气中 SO₂ 和 O₂ 的各种含量。

列出硫酸鋁、硫酸銅、硫酸鎳、硫酸鋅、硫酸鉄和硫酸鋅的 P'_{SO_3} 与温度的关系。两种曲线的交点相当于 $P_{SO_3} = P'_{SO_3}$ 时的温度, 也就是硫酸盐和一定爐气成分的平衡状态。如果这些条件有一些变化, 則硫酸盐或是生成或是分解。

在焙烧精矿时, 调节焙烧温度和气相成分能使焙砂中含有所需的硫酸盐硫。

B. A. 万紐可夫, Г. 哥夫曼, K. 弗里特里赫曾研究过金属硫酸盐的分解, 研究结果列于表 34 中。

焙烧得到金属硫酸盐在高温下分解。根据不同作者的資料, ZnSO₄ 的分解压用下列数字表示:

温度(t), °C	675	700	720	750	775	800
压力(P), 毫米水銀柱	5	6	24	61	112	189

① H. H. 謝夫留可夫等著: 冶金概論 (中册), 冶金工业出版社, 1958。

ZnSO₄ 分解的完备性不仅取决于温度，而且还取决于加热的時間和分解生成的气体逸去的速度（爐子通风速度）。

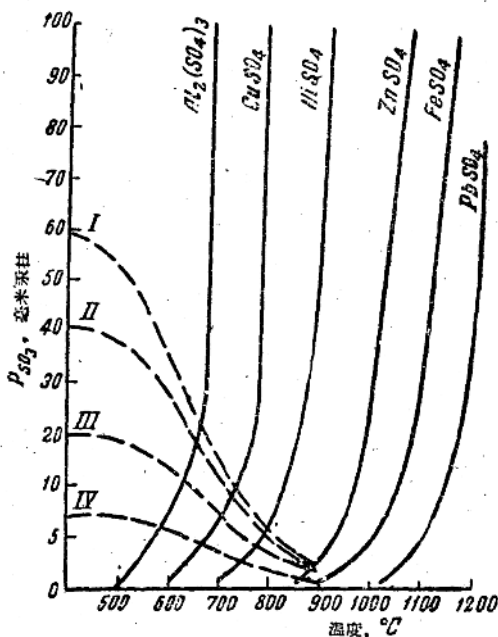
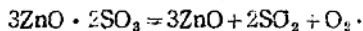


图 51 硫酸盐生成与分解的条件曲线图

I—10.1%SO₂ 与 5.05%O₂; II—7.0%SO₂ 与 10.0%O₂;

III—4.0%SO₂ 与 14.6%O₂; IV—2.0%SO₂ 与 18.0%O₂

硫酸鋅分解时生成中間产物——碱性盐 $3ZnO \cdot 2SO_3$ ，它按下列反应分解：



如果焙烧过程在高温下（850°以上）結束，那末焙砂中剩下的硫酸鋅很少。

金屬硫酸盐的分解

硫酸盐	开始分解的温度	强分解的温度	分解的产物
	°C	°C	
FeSO ₄	167	480	Fe ₂ O ₃ · 2SO ₃
Fe ₂ O ₃ · 2SO ₃	492	560(703)	Fe ₂ O ₃
Al ₂ (SO ₄) ₃	590	639	Al ₂ O ₃
ZnSO ₄	702	720	3ZnO · 2SO ₃
3ZnO · 2SO ₃	755	767(845)	ZnO
CuSO ₄	653	670(740)	2CuO · SO ₃
2CuO · SO ₃	702	736	CuO
PbSO ₄	637	705	6PbO · 5SO ₃
6PbO · 5SO ₃	952	962	2PbO · SO ₃
MgSO ₄	890	972	MgO
MnSO ₄	699	790	Mn ₂ O ₄
CaSO ₄	1200	—	CaO
5CdO · SO ₃	827	—	5CdO · SO ₃
	878	—	CdO

注：括弧中列出的 K. 弗里特里赫的数值较高，这是由于研究方法不同。

含硫多而且能形成易分解的硫酸盐 [Fe₂(SO₄)₃, CuSO₄] 的金属硫化物 (FeS₂, CuFeS₂) 若在精矿中的含量增高，则焙烧时能促使硫酸锌与硫酸铝的生成。

焙烧炉气中 SO₃ 的浓度也取决于过剩的空气。空气量少时 (鼓入炉内空气少) 焙烧过程慢，但硫酸盐的生成加快。

生成的硫酸盐量取决于所要焙烧精矿颗粒的大小，精矿颗粒愈小，硫酸盐生成的过程则进行得愈完全。

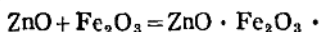
焙烧时耙动精矿能改善精矿组份和气体的接触情况，从而促进硫化物氧化成氧化物并促进硫酸盐的生成。

同所有其他过程一样，硫酸盐的生成与时间有关。焙烧过程愈慢，ZnO 与 SO₃ 的接触便愈久，反应愈完全，因此生成的硫酸锌愈多。

生成硫酸盐时催化剂起非常重要的作用。催化剂有：氧化

鉄、氧化銅、氧化鋅、焙砂、熱爐牆等等。催化劑促使 SO_2 氧化成 SO_3 ，因此硫酸鹽的生成作用更完全。

鉄酸鹽的形成 溫度高於 600°C 時，氧化鋅和氧化鉄接觸按下列反應生成鉄酸鹽：



已經證明在這種情況下只有偏鉄酸鋅生成。

一些作者未考慮到 ZnO 和 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 可能生成固體，而認為有下列化合物存在： $2\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ； $4\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ； $5\text{ZnO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ ； $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ，等等。

在 650° 時鉄酸鋅形成得最快，以致不可能在焙燒時依靠過程的低溫來減少鉄酸鋅的形成。

偏鉄酸鋅中含有：27.13%Zn、46.35%Fe和26.52% O_2 。在鉄酸鹽中1份重的鉄要同 $27.13 : 46.35 = 0.58$ 份重的鋅結合。假如精礦中含50%Zn和12%Fe，鉄完全成為鉄酸鹽，那末鉄便要同 $12 \times 0.58 = 6.96$ 份重的鋅結合，這樣占精礦中鋅含量的13.92%。假如精礦中含鉄，那末浸出時就要損失大量鋅，因為以鉄酸鹽形態結合的鋅不溶於弱硫酸中。

鉄在精礦中以同晶硫化鉄和硫化鋅——鉄閃鋅礦——狀態存在，其中 ZnS 和 FeS 的比例從 2 : 1 到 5 : 1。因為焙燒時總要達到使鉄酸鹽迅速形成的溫度 (650°)，所以精礦中有鉄閃鋅礦存在時，很難減少鉄酸鋅的形成。

如果鉄在精礦中不與鋅結合而以黃鉄礦、磁黃鉄礦、黃銅礦等形態存在，那就可以局部地防止鉄酸鋅形成。

迅速焙燒能縮短 ZnO 和 Fe_2O_3 接觸的時間，因而減少鉄酸鹽的形成。

焙砂的粒度影響反應組分之間 (ZnO 和 Fe_2O_3) 的接觸程度，因而對鉄酸鹽的形成有影響： ZnO 和 Fe_2O_3 的顆粒愈小，它們的反應表面愈大，所以形成的鉄酸鋅愈多。

用二氧化硫處理時，以鉄酸鹽形式結合的鋅變成 ZnSO_4 。焙

烧时往焙砂中掺入少量原精矿，在浸出时能使锌大量溶入溶液中，这可能是由于二氧化硫对铁酸锌发生了作用。

假如在高温时一氧化碳和铁酸盐作用，则由于 Fe_2O_3 的还原铁酸盐被分解，分出的 ZnO 在弱硫酸中能溶解。

有些研究者认为，假如在焙烧过程末期往焙砂中加入 CaO 或 MgO ，那末在 $700^{\circ}C$ 左右能生成这两种金属的铁酸盐，而部分地分解铁酸锌。

从上述可以看出，在焙烧铁锌精矿时生成铁酸锌是不可避免的。减少生成铁酸铁的可能性很有限，效果也很小。采用低温焙烧会降低渣子的生产率，增加燃料消耗并降低脱硫率，而铁酸盐的形成却降低很少。因此，焙烧铁锌精矿同焙烧其他精矿一样，应当在最高的容许温度下进行，而只需注意到精矿的软化和结块，以及结瘤的形成。

硅酸盐的生成 在锌精矿中常含有大量二氧化硅（达5%以上）。在焙烧过程中会生成硅酸锌和其他金属的硅酸盐。作者和P.Я.波多尔斯卡娅等的研究工作曾经确定，浸出时硅酸锌甚至在稀硫酸溶液中也很容易溶解。但二氧化硅这时呈胶状溶于溶液中，而对矿浆的沉淀和过滤发生不良的影响。因此，焙烧时硅酸盐的生成和它在浸出时的性质，在理论和实践上有很大的意义。

A.Д.馬揚茲（国立有色金属科学研究所）曾研究这些问题，并且查明：焙烧锌精矿时，由于含硅非金属矿物与重金属氧化物（硫化物氧化时得出）相互作用而生成硅酸盐。在焙烧时生成下列硅酸盐：

- 1) 正硅酸锌，铝的化合物能大大地促使它生成；
- 2) 简单硅酸铝；
- 3) 锌铝复合硅酸盐；
- 4) 含非金属矿物成分的复式硅酸锌；
- 5) 含非金属矿物成分的复式硅酸铝。

随着温度的增高和反应物粒度的减小，硅酸盐的生成率急剧