

火法炼锌技术

HUOFA LIANXIN JISHU

徐宏凯 张少广 张国华 王利飞 普正忠 著



冶金工业出版社

www.cnmp.com

火法炼锌技术

徐宏凯 张少广 张国华 王利飞 普正忠 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2019

内 容 提 要

本书以电炉炼锌—常压精馏—真空蒸馏—浸出—置换—电解全火法流程工艺处理云南文山都龙高钢高铁闪锌矿，回收金属锌和钢的生产实践为基础，介绍了锌冶金基础知识及硫化锌精矿流态化焙烧、烟气制酸、粗炼、粗锌精炼、火法炼锌清洁生产与物料综合利用基本原理、工艺流程、生产设备、生产操作、技术经济指标。

本书可供火法炼锌、电炉炼锌及钢回收企业技术人员使用，也可供相关领域的科技人员及大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

火法炼锌技术/徐宏凯等著. —北京: 冶金工业出版社,
2019. 2

ISBN 978-7-5024-8041-7

I. ①火… II. ①徐… III. ①炼锌—火法冶炼

IV. ①TF813. 031

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 033312 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 宋 良 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 郑 娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-8041-7

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 固安华明印业有限公司印刷

2019 年 2 月第 1 版, 2019 年 2 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 18.5 印张; 363 千字; 288 页

60.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

前 言

锌的冶炼方法分为火法炼锌与湿法炼锌两大类。火法炼锌有蒸馏法、鼓风炉法和电热法。电炉炼锌由于电耗高、单炉处理量小、作业成本较高等原因，国外几乎没有规模化的电炉炼锌企业。20世纪80年代开始，经过相关企业和设计部门的不断探索、研究和实践，我国电炉炼锌技术在设计、装备、操作等方面均获得了巨大发展，特别是双转子锌雨冷凝器的成功应用，使得电炉炼锌技术日益趋于成熟，粗锌的直收率可达90%，电耗接近湿法炼锌工艺。在生产实践中，韶冶对锌精馏炉燃烧室进行了改进，采用喷枪将灰浆高速喷射至塔盘漏锌处，使灰浆通过覆盖并经高温烧结，堵塞漏锌点，成功地解决了蒸发盘漏锌的问题，大大延长了蒸发盘的寿命。葫芦岛有色金属集团有限公司研究了锌精馏塔冷凝器压力过大的原因及其危害，设计了合适的锌封高度，有效地解决了锌精馏塔冷凝器压力过大的问题。这些努力使得火法炼锌技术有了进一步的提升和改进，技术经济指标得到优化。

电炉炼锌由于设备简单、占地面积小、投资少、适宜小规模生产，因此在电力资源相对丰富的云南、山西、贵州等地得到迅速发展。

国际市场对镉需求的急剧上升，使得铁闪锌矿逐渐成为炼锌的重要原料。云南文山都龙高镉高铁闪锌矿铁含量一般大于10%，含镉500~800g/t，采用电炉炼锌—常压精馏—真空蒸馏—浸出—置换—电解全火法流程工艺进行处理，可以高效回收金属锌和镉。生产实践证明：

(1) 电炉炼锌有利于高铁闪锌矿资源的综合利用，可提高金属的回收率和综合利用水平，降低能耗。

(2) 整套技术可生产出 0 号锌及 4 N 精钢产品，整个流程锌回收率高于 95%，钢系统钢回收率高于 90%。

(3) 整个生产过程中污染物的排放量大幅降低，属清洁冶金技术。

该工艺也存在一些有待改进的问题：

(1) 精馏塔最核心的部位为塔体，塔体由碳化硅材质的塔盘砌筑而成，其分为蒸发部与回流部。生产中，由于原料含铁较高，对塔盘腐蚀严重，塔盘的寿命受到影响，铅塔塔盘的寿命小于国内同行的正常使用期限。

(2) 卧式真空炉试生产过程中，出现了渣含锌过高的状况。

(3) 在设备节能降耗方面，采用了新型的节能技术。该技术在真空蒸馏的过程中，能够降低能耗 15% 左右；但在冷却的过程中，降温困难，延长了物料的处理周期。要进一步提高真空炉的生产效率，则须解决新型节能技术与生产效率之间的平衡问题，以及降温过程中的强冷却问题。

昆明冶金高等专科学校陈利生教授审阅了本书初稿，在此向陈利生教授给予我们的支持、指导和帮助致谢！

受作者水平所限，书中有不足之处，诚请读者批评指正。

作 者
2018 年 11 月
于云南文山

目 录

1 锌冶金基础知识	1
1.1 锌的主要性质	1
1.1.1 物理性质	1
1.1.2 化学性质	1
1.2 锌的主要用途	2
1.3 锌的主要化合物及其性质	2
1.3.1 硫化锌 (ZnS)	2
1.3.2 氧化锌 (ZnO)	3
1.3.3 硫酸锌 (ZnSO ₄)	3
1.3.4 氯化锌 (ZnCl ₂)	3
1.3.5 碳酸锌 (ZnCO ₃)	4
1.4 锌冶炼主要原料和资源情况	4
1.4.1 锌冶炼主要原料	4
1.4.2 锌资源情况	4
1.5 锌的生产与市场	6
1.6 锌冶炼主要方法	7
1.6.1 火法炼锌	7
1.6.2 火法炼锌原理	7
1.6.3 湿法炼锌	11
1.7 锌再生	12
1.8 锌产品品号分类	12
2 硫化锌精矿流态化焙烧	13
2.1 硫化锌精矿的沸腾焙烧原理	13
2.1.1 流化床的形成	14
2.1.2 流态化范围与操作速度	14
2.1.3 沸腾焙烧过程主要化学反应	14
2.2 沸腾焙烧工艺流程	15
2.3 沸腾焙烧炉及其附属设备	15

2.3.1	沸腾焙烧炉的结构	15
2.3.2	加料与排料系统	16
2.3.3	炉气及收尘系统	17
2.4	沸腾焙烧炉及其附属设备的正常操作	17
2.4.1	沸腾焙烧炉及其附属设备的开停车	18
2.4.2	沸腾焙烧炉及其附属设备的正常操作	21
2.5	沸腾炉生产故障及处理	23
2.5.1	系统停电	23
2.5.2	鼓风机停电	23
2.5.3	排风机停电	23
2.6	硫化锌精矿流态化焙烧的主要技术参数的确定	24
2.6.1	床能力的选择	24
2.6.2	沸腾层高度的选择	24
2.6.3	沸腾焙烧炉床面积	24
2.6.4	空气分布板的选择	25
2.6.5	沸腾焙烧炉的其他部件	25
2.6.6	沸腾焙烧的产物	26
2.7	硫化锌精矿流态化焙烧的主要技术经济指标	26
3	烟气制酸	28
3.1	烟气制酸原理	28
3.2	烟气制酸工艺流程	28
3.2.1	净化工序工艺流程	28
3.2.2	转化工序工艺流程	28
3.2.3	干吸工序工艺流程	28
3.3	烟气制酸设备	29
3.4	烟气制酸操作	29
3.4.1	安全操作规程	29
3.4.2	技术操作规程	40
3.4.3	设备操作规程	61
3.5	烟气制酸技术经济指标	82
4	粗炼	84
4.1	粗炼原理	84
4.1.1	平罐炼锌	84

4.1.2 竖罐炼锌	85
4.1.3 鼓风炉炼锌	86
4.1.4 电炉炼锌	88
4.2 粗炼工艺流程	89
4.3 粗炼设备	91
4.4 粗炼正常操作	91
4.4.1 安全操作规程	91
4.4.2 技术操作规程	108
4.4.3 设备操作规程	114
4.5 粗炼技术经济指标	134
4.5.1 工艺技术条件控制	134
4.5.2 原辅料进厂验收及标准	135
5 粗锌精炼	136
5.1 粗锌精炼原理	136
5.1.1 粗锌精炼目的	136
5.1.2 粗锌精炼原理	137
5.2 粗锌精炼工艺流程	142
5.3 粗锌精炼设备	144
5.3.1 精馏塔的构造	144
5.3.2 燃烧室和换热室	150
5.3.3 冷凝器	150
5.3.4 熔化炉	153
5.3.5 加料器	154
5.3.6 下延部	155
5.3.7 熔析炉	155
5.3.8 纯锌槽	156
5.4 粗锌精炼正常操作	156
5.4.1 安全操作规程	156
5.4.2 技术操作规程	173
5.4.3 设备操作规程	208
6 火法炼锌清洁生产与物料综合利用	236
6.1 火法炼锌清洁生产技术标准体系	236
6.2 火法锌冶金新方法新技术	238

6.3 火法炼锌物料综合回收	238
6.3.1 从锌精矿焙烧或烧结烟气中回收汞	238
6.3.2 从锌浸出渣或铁矾渣中回收铜、锗、镓	239
6.4 从硬锌中综合回收铜、锡、铅、银	241
6.4.1 从硬锌中综合回收铜、锡、铅、银原理	241
6.4.2 从硬锌中综合回收铜、锡、铅、银流程	245
6.4.3 从硬锌中综合回收铜、锡、铅、银所用设备	245
6.4.4 从硬锌中综合回收铜、锡、铅、银操作	246
6.4.5 从硬锌中综合回收铜、锡、铅、银技术经济指标	285
参考文献	288

1 锌冶金基础知识

1.1 锌的主要性质

1.1.1 物理性质

锌为银白略带蓝灰色的金属，六方体晶体，新鲜断面具有金属光泽。锌是元素周期表中第ⅢB族元素，原子序数30，相对原子质量为65.39，锌的原子外层电子排列为 $3d^{10}4s^2$ ，正常价态是Zn(0)和Zn(Ⅱ)，熔点 419.58°C ，沸点 906.97°C ， 25°C 时密度为 $7.1\text{g}/\text{cm}^3$ ， 20°C 时比热为 $0.383\text{J}/\text{g}$ ，汽化热 $1755\text{J}/\text{g}$ ，莫氏硬度2.5kg，标准电位 -0.763V 。

锌是较软金属之一，仅比铅、锡稍硬。常温下性脆，延展性甚差，但加热到 $100\sim 105^{\circ}\text{C}$ 时就具有很高的延展性，能压成薄板或拉成丝；当加热至 250°C 时，又失去延展性而变脆。常温下加工会出现冷作硬化现象，故锌的机械加工常在高于其再结晶的温度下进行，一般在 $373\sim 423^{\circ}\text{C}$ 之间加工最适宜。锌的导电性为银导电性的27.9%，导热性为银的24.2%。

锌的主要性质见表1-1。

表 1-1 锌的主要性质

英文名称	Zinc
分子式	Zn
原子序数	30
相对原子质量	65.39
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	7.14
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	419.58
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	907
化合价	+2

1.1.2 化学性质

锌在常温下不被干燥的空气或氧气氧化，在湿空气中生成保护膜 $\text{ZnCO}_3\cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ 保护内部不受侵蚀。

纯锌不溶于纯 H_2SO_4 或 HCl 中，无论稀浓，但商品锌却极易溶解在两种酸

中。商品锌亦可溶于碱中，但不及在酸中溶解快，锌可与水银生成汞齐，汞齐不易被稀硫酸溶解。

熔融的锌能与铁形成化合物留在铁表面，保护钢铁免受侵蚀。

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 可使 $\text{Zn}(\text{g})$ 迅速氧化为 ZnO ，此反应是火法冶炼的决定因素。

锌在电化次序中位置很高，可置换许多金属，在湿法炼锌中起净液作用。

锌能与许多金属组成合金，如黄铜。

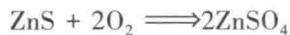
1.2 锌的主要用途

锌的用途广泛，在国民经济中占有重要的地位。锌能与很多有色金属形成合金，如由锌铜组成的合金（黄铜），锌铜锡组成的合金（青铜）等，这些合金广泛用于机械制造、印刷、国防等方面。锌的熔点较低，熔体流动性好，铸造过程中可使铸模各细小部分充满，故锌被广泛应用于制造各种铸件。由于锌的抗耐腐蚀性能好，使它主要用于镀锌工业，作为钢材的保护层，如镀锌的板管等，其消耗量占世界锌消耗量的 47.7%。锌板也用于屋顶盖、火药箱、家具、储存器、无线电装置、电机等的零件。锌还用于锌-锰电池，作为电池的负极材料，用量较大。高纯锌-银电池具有体积小、能量大的优点，用作飞机、宇宙飞船的仪表电源等。

1.3 锌的主要化合物及其性质

1.3.1 硫化锌（ ZnS ）

硫化锌（ ZnS ）在自然界中硫化矿以闪锌矿的矿物状态赋存，是炼锌的主要原料。纯硫化锌为白色物质，并呈粉末多晶半导体，在紫外线、阴极射线激发下，能发出可见光线或紫外、红外光，俗称荧光粉。硫化锌熔点 1850°C ，在 1200°C 显著挥发。比重 4.083。在空气中，硫化锌在 480°C 时即缓慢氧化，高于 600°C 时氧化反应激烈进行，生成氧化锌或硫酸锌。



在还原气氛中， 1100°C 时，氧化钙使硫化锌分解：



金属铁在 1167°C 开始分解硫化锌，在 1250°C 时分解作用进行得很完全：



硫化锌在氯气中加热则生成氯化锌：



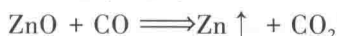
硫化锌不能直接被 H_2 、 C 、 CO 还原，也不能溶解于冷的稀硫酸及稀盐酸中，但能溶解于硝酸及热浓硫酸中。

硫化锌可用于涂料、油漆、白色和不透明玻璃、橡胶、塑料等方面。

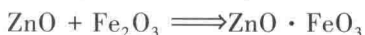
1.3.2 氧化锌 (ZnO)

氧化锌 (ZnO) 俗称锌白, 为白色粉末。当锌氧化、 ZnCO_3 煅烧及 ZnS 氧化时皆能生成 ZnO 。 ZnO 比 ZnS 更难熔, 1400°C 显著挥发。熔点 1973°C ; 密度 $5.78\text{g}/\text{cm}^3$ 。属于两性氧化物, 既能与酸反应, 又能与强碱作用, 生成相应的盐类, 在高温下可与各种酸性氧化物、碱性氧化物, 如 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 等反应, 生成硅酸锌、铁酸锌、锌酸钠。易溶解于极性的溶剂中, 工业上焙砂的酸浸出, 就是利用了氧化锌的这一特性。

ZnO 能被 C 、 CO 、 H_2 还原。在温度高于 950°C 以上时, 氧化锌被一氧化碳还原生成锌蒸气与二氧化碳的反应激烈进行:



在有空气存在下, 当温度高于 650°C 时, ZnO 与 Fe_2O_3 可形成铁酸锌:



ZnO 可用作油漆颜料和橡胶填充料。医药上用于制软膏、锌糊、橡皮膏等, 治疗皮肤伤口, 起止血收敛作用; 也用作营养补充剂 (锌强化剂)、食品及饲料添加剂。

1.3.3 硫酸锌 (ZnSO_4)

ZnSO_4 在自然界中发现很少, 焙烧 ZnS 时可形成 ZnSO_4 , 它易溶于水, 加热时易分解:



当有 CaO 和 FeO 存在时会加速 ZnSO_4 的分解:

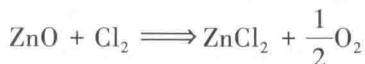
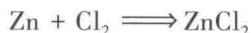


ZnSO_4 被 C 或 CO 还原成 ZnS 需在 800°C 以上进行, 而此时大部分 ZnSO_4 已分解形成 ZnO , 因此仅一部分被还原。

ZnSO_4 可用于生产其他锌盐的原料, 也用于制立德粉, 并用于制作媒染剂、收敛剂、木材防腐剂、电镀、电焊及人造纤维 (粘胶纤维、维尼龙纤维)、电缆等; 还是一种微量元素肥料、饲料添加剂, 亦可用来防治果树苗圃病害。

1.3.4 氯化锌 (ZnCl_2)

氯化锌 (ZnCl_2) 在较低温度下将氯与金属锌、氯化锌或硫化锌作用而形成氯化锌:





ZnCl_2 熔点 318°C ，沸点 730°C ，在 500°C 左右显著挥发，熔点与沸点都低， 500°C 时显著挥发。这是采用氯化挥发锌并得以富集的依据。 ZnCl_2 易溶于水。

ZnCl_2 主要用于制干电池、钢化纸，并用作木材防腐剂、焊药水、媒染剂、石油净化剂。

1.3.5 碳酸锌 (ZnCO_3)

碳酸锌 (ZnCO_3) 在自然界以菱锌矿的状态赋存。碳酸锌在 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 分解成 ZnO 及 CO_2 。碳酸锌极易溶解于稀硫酸，生成硫酸锌与 CO_2 ，亦易溶于碱或氨液中。

1.4 锌冶炼主要原料和资源情况

1.4.1 锌冶炼主要原料

在自然界中未发现有自然锌，按矿中所含矿物不同将锌矿石分为硫化矿和氧化矿两类。

(1) 硫化矿。Zn 主要以 ZnS 和 $n\text{ZnS} \cdot m\text{FeS}$ 存在，是炼锌的主要原料，属原生矿。

单金属硫化矿在自然界中发现很少，多以其他金属硫化矿伴生，最常见的为铅锌矿，其次为铜锌矿、铜铅锌矿、锌镉矿。这些矿物中除主要矿物 Cu、Pb、Zn 外，还常含有 Au、Ag、As、Sb、Cd 及其他有价金属。这样复杂的矿石称为多金属矿石。此外还含有 FeS 、 SiO_2 、硅酸盐等脉石。

因其中欲提取的金属含量 (Zn 通常为 $8.8\% \sim 16\%$) 不高，故不能直接进行冶金处理，需通过优先浮选法分开矿石中的重要金属。

(2) 氧化矿。Zn 主要以 ZnCO_3 和 $\text{ZnSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 存在，属次生矿，是硫化矿床上部长期风化的结果。

锌精矿含有 Zn、Pb、Cu、Fe、S、Cd、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 及 Mn、Co、In、Au、Ag 等。通过选矿富集，品位约在 $38\% \sim 62\%$ 。

锌冶炼对锌矿的要求： $w(\text{Zn}) > 48\%$ ， $w(\text{Pb}) < 2\%$ ， $w(\text{Fe}) < 8\%$ ，水分 $6\% \sim 8\%$ 。

除以上所述主要原料外，含锌废料，如镀锌的锌灰、熔铸时产生的浮渣、处理含锌物料时 (黄铜、高锌炉渣) 产生的 ZnO 等，亦可做为炼锌原料。

1.4.2 锌资源情况

锌在地壳中的丰度为 $0.004\% \sim 0.2\%$ ，现在已经知道的锌矿物有 55 种，具有工业价值的含锌矿物有菱锌矿 (calamine) (ZnCO_3 (欧洲)、 $\text{ZnCO}_3 + \text{Zn}_2\text{SiO}_4$ (美))、

锌矾矿(goslarite)($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、锌铁尖晶石(frankliaite)((Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn) $\text{O}(\text{Fe}^{3+}\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_3$)、异极矿(hemimorphite)($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、磷锌矿(hopeite)($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、水锌矿(hydrozincite)($3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3$)、铁闪锌矿(marmatite)(ZnS (立方)+>20%FeS)、菱锌矿(smithsonite)(ZnCO_3 (美))、闪锌矿(sphalerite)(ZnS (立方)(美))、硅锰锌矿(troostite)((Zn , Mn^{2+}) $_2\text{SiO}_4$)、硫氧锌矿(voltzine)(氧硫化锌(不定))、硅酸锌矿(willemite)(Zn_2SiO_4)、纤锌矿(wurtzite)(ZnS (六方))、闪锌矿(zincblende)(Zn (立方)(欧洲))、红锌矿(zincite)(ZnO)、碳酸锌矿(zincspars)(ZnCO_3)等。目前,锌冶金主要原料为闪锌矿、铁闪锌矿、氧化锌矿和菱锌矿等。

世界锌资源丰富国家有中国、美国、加拿大、澳大利亚、墨西哥和秘鲁等。主要锌资源国家的资源量见表1-2。由表中数据可知,我国是锌资源比较丰富的国家,这为锌冶金发展提供了原料保障。

表 1-2 2003 年世界锌资源国储量

(万吨)

国名	锌储量				锌储量基础			
	1990年	1995年	2000年	2002年	1990年	1995年	2000年	2002年
中国		500	3300	3300		900	8000	9200
美国	2000	1600	2500	3000	5000	5000	8000	9000
澳大利亚	1900	1700	3400	3300	4900	6500	8500	8000
加拿大	2100	2100	1100	1100	5600	5600	3100	3100
墨西哥	600	600	600	800	800	800	800	2500
秘鲁	700	700	700	1600	1200	1200	1200	2000
其他	5600	5800	7200	6900	9600	11500	13000	11000
世界总计	14400	14000	19000	20000	29500	33000	43000	45000

到2002年底,世界锌资源量19亿吨,锌储量20000万吨,基础储量45000万吨;到2003年,世界锌资源储量仍然为19亿吨,锌储量和储量基础略有增加,各为22000万吨,46000万吨。

我国的锌资源主要分布在云南、内蒙古、甘肃、四川、广东等省区,这五省区的锌资源占全国锌资源总量的59%,其中云南锌矿资源储量最大。广西、湖南、贵州等省区也有锌矿资源。1999年底中国探明资源总量9212万吨,资源量6047万吨,基础储量3165万吨,其中储量2028万吨,2002年锌储量3300万吨,锌储量基础9200万吨;2003年,锌储量3600万吨,储量基础仍然为9200万吨,储量增加度不快。

20世纪90年代初,我国锌资源基本可以满足需求,具有一定的资源优势;

但到目前锌资源已经没有优势,原料自供应率降低。虽然锌资源丰富,但能经济利用的储量不多,可经济利用的锌资源的净增加量大幅度下降,而资源消耗量却逐年增加,锌精矿由净出口国变为净进口国,原料不足制约了我国锌工业的发展。2002年,我国锌的资源储量保有年限为7.9年,基础储量保有年限为11.8年,开始明显短缺。实际上,我国锌精矿从1996年开始由净出口变为净进口。目前锌资源的短缺已经开始制约我国锌冶金的可持续发展。

为了保持我国锌冶金的长远和可持续发展,一方面需要提高找矿强度,增大资源量;另一方面,开发利用我国丰富的低品位锌资源。现有的锌冶金技术还不能经济有效地利用这些资源,必须开发适合这些资源的锌冶金新技术。

低品位锌矿的浸出一萃取—电积工艺就是基于我国资源特点而开发的。

1.5 锌的生产与市场

锌的广泛工业应用促进了锌的消费与生产,全世界锌的生产与消费稳步增加,比同期的经济增长速度快。特别是西方国家,锌的生产满足不了工业需求,每年需要大量进口锌。我国锌冶金发展也比较迅速,比全世界锌的平均发展速度要快。表1-3和表1-4列出了全世界及我国近年来锌的生产和消耗量。

表 1-3 近年全世界及西方锌生产和消耗量 (万吨)

年 份	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
世界锌产量	735.9	746.5	780.1	799.0	810.9	836.8	920.0	940.0	979.0	1022
世界锌消耗量	745.5	755.6	778.9	789.0	816.6	840.0	879.0	900.0	926.1	1044
西方锌产量	549.7	553.6	559.8	575.4	584.4	618.9			666.5	665.2
西方锌消费量	629.3	624.2	645.0	651.4	666.7	690.4			715.3	738.5
西方锌进口量	45.7	46.9	79.4	66.2	72.3	77.0			59.8	73.2

表 1-4 我国锌的生产和消费量 (万吨)

年 份	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995
生产量					55.18	61.20	71.90	85.70	101.8	107.7
进口量	11.69	6.82	6.20	1.92	0.41	1.57	4.22	4.01	4.90	6.67
出口量	5.68	9.53	1.38	1.29	2.14	0.54	8.19	20.56	27.80	19.15
消费量	41.80	45.9	44.10	40.2	51.80	54.00	56.80	63.10	68.10	87.10
年 份	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	
生产量	118.5	143.4	146.8	169.5	192.0	204.0	204.0	222.7	251.9	
进口量	6.95	7.20	8.75	1.60	3.57	22.00	22.00		63.6	
出口量	22.68	55.70	37.06	50.50	59.30	61.00	55.00	45.10	33.8	
消费量	94.90	97.10	103.8	109.9	113.0	149.0	162.0	190.0	281.7	

在锌的生产和消费逐年增加的同时，锌的市场价格也逐年升高。近年来锌的LME 现价和国内销售价格见表 1-5。

表 1-5 近年来国际 (LME 现价) 和国内锌销售平均价格

年份	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
LME /美元·t ⁻¹	1520	1150	1240	961	998	1031	1025	1318	1023	1077	1150	886	779	828
国内价 /元·t ⁻¹	7280	7150	7570	8330	9210	9250	9300	10870	9738	9765	10500	8820	7889	

虽然国际上锌的销售价格有一定的波动，但基本上稳步增加，特别是从 1993 年以来，锌的国际市场锌价格基本稳定升高。我国锌的市场价格也是逐年升高。正是由于锌的需求量的增大和锌市场价格的稳定和升高，使得锌冶金企业具有良好的经济效益，也推动了我国的锌冶金的发展，目前我国已经成为全球最大的精锌生产国。

1.6 锌冶炼主要方法

锌冶炼方法主要有火法炼锌、湿法炼锌、再生锌回收。

1.6.1 火法炼锌

锌火法冶炼的主要特点：历史悠久、工艺成熟、产品质量差、综合回收差。

火法炼锌是将在高温下含 ZnO 的死焙烧矿用碳质还原剂还原提取金属锌的过程。基本原理：因 ZnS 不易直接还原 ($T > 1300^{\circ}\text{C}$ 开始)，而 ZnO 较易直接还原，因此，ZnS 首先经过焙烧得到 ZnO，将 ZnO 在高温 (1100°C) 下用碳质还原剂在强还原和高于锌沸点的温度下进行还原，使锌以蒸汽挥发，然后冷凝为液态锌。

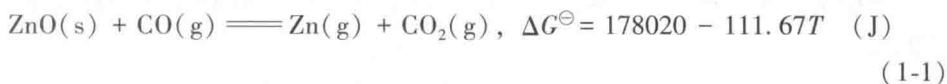
还原蒸馏法主要包括竖罐炼锌、平罐炼锌和电炉炼锌。竖罐和平罐炼锌是间接加热，电炉炼锌为直接加热。共同特点是：产生的炉气中锌蒸气浓度大，而且含 CO_2 含量少，容易冷凝得到液体锌。

火法炼锌技术主要有竖罐炼锌、密闭鼓风炉炼锌、电炉炼锌、横罐炼锌 (已淘汰) 等几种工艺，火法炼锌原则流程见图 1-1。

1.6.2 火法炼锌原理

1.6.2.1 ZnO 还原过程

ZnO 被碳质还原的过程如下：



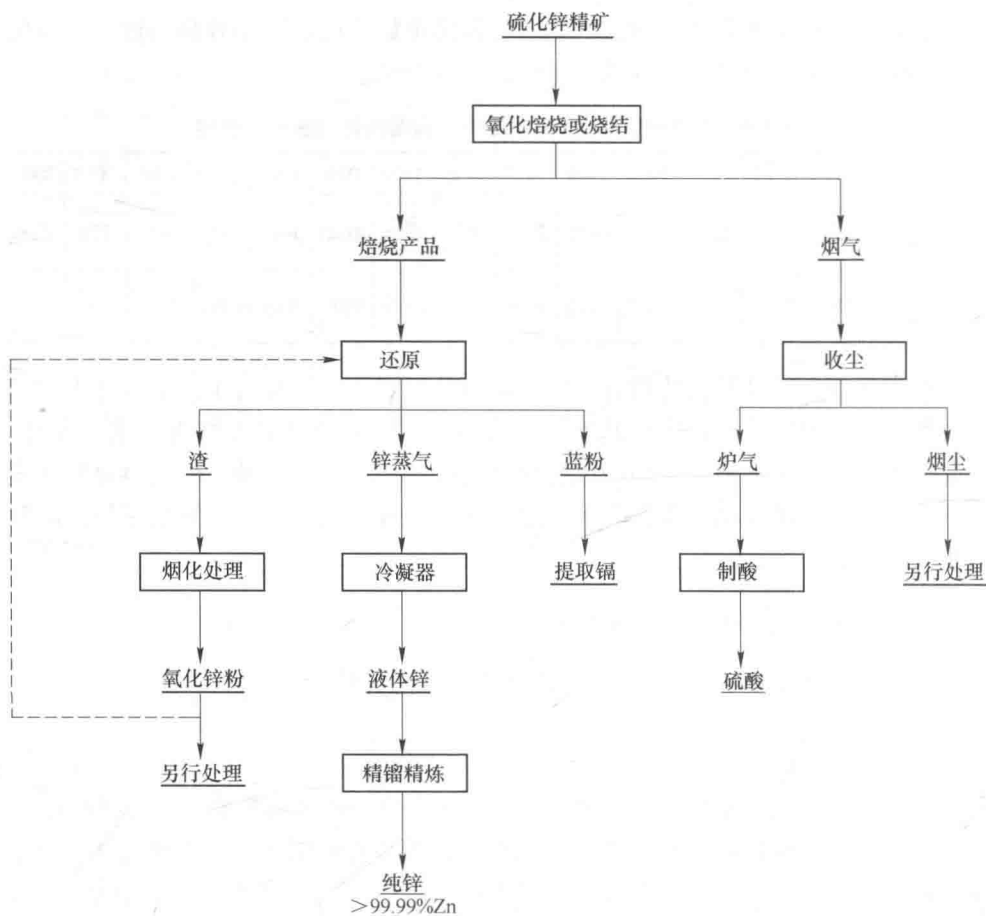
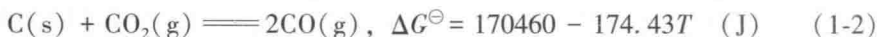


图 1-1 火法炼锌原则流程



式 (1-1) + (1-2) 得 $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

从上述反应中可知, ZnO 还原成金属锌需要大量的热量。补充热量的方法有两种:一种是蒸馏法炼锌采用的间接加热法,另一种是鼓风炉法采用的直接加热法。由于原料中的铁的化合物对火法炼锌特别是鼓风炉法炼锌的影响较大,所以有必要研究在炼锌过程中铁的行为。

氧化锌还原过程的气相-温度曲线如图 1-2 所示。

图 1-2 中各曲线分别是下列反应在不同条件下平衡的 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}-T$ 的关系曲线。



图中 I、II、III、IV、V 这 5 条曲线为反应 (1-3) 在以下 5 种设定条件下的曲线。