

有色金属提取冶金 手册

A HANDBOOK
FOR EXTRACTIVE METALLURGY
OF NONFERROUS METALS

锌镉铅铋

冶金工业出版社 现代化设备

能源与节能

铜镍钴
锌镉铅铋

锡锑汞

铝

镁

锂铍

钨钼铼

钛锆铪

钒铌钽

稀土金属

贵金属

有色金属提取 冶金手册

锌 镍 铅 锰

《有色金属提取冶金手册》编辑委员会 编

本卷主编 彭容秋

冶金工业出版社

(京) 新登字036号

内 容 提 要

《有色金属提取冶金手册》共14卷，本书为第三卷，主要内容包括锌、铜、铅、铋4种金属的冶金原理、生产工艺及其试验与生产数据。在锌冶金中着重综述锌的湿法冶金，而火法炼锌则主要概括了鼓风炉炼锌的资料。在镉冶金中，从锌、铅半产品原料出发介绍生产工艺流程。在铅冶金中，详细介绍了传统的流程，同时尽量介绍了几种直接炼铅法的试验数据及有关报导。铋冶金中介绍了从多种含铋原料的混合熔炼和从半产品中回收铋的流程。

本书适用于从事铅锌镉铋冶金的科研、生产、设计、教学人员及高校有色冶金专业高年级学生、研究生，也可供生产管理人员参考。

有色金属提取冶金手册

锌 镉 铅 锗

《有色金属提取冶金手册》编辑委员会 编

本卷主编 彭容秋

责任编辑 刁传仁

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

350 × 1168 1/32 印张 14.625 字数 386 千字

1992年10月 第一版 1992年10月 第一次印刷

印数00,001~2,100册

ISBN 7-5024-0994-7

TF·228(课外)定价15.40元

《有色金属提取冶金手册》

编辑委员会

主任 赵天从

副主任 傅崇说 何福煦 梅 炽 郑蒂基

委员 (依姓氏笔划为序)

龙远志 卢宜源 任鸿九 陈文修

汪锡孝 汪 键 李洪桂 何福煦

杨重愚 杨济民 林振汉 夏忠让

郑蒂基 钟海云 赵天从 赵秦生

唐帛铭 莫似浩 徐日瑶 宾万达

梅 炽 傅崇说 彭容秋 潘叶金

秘书 任鸿九 (兼) 卢宜源 (兼) 江绍策

总序言

《有色金属提取冶金手册》是为有色冶金工作者编写的一套较全面的工具书和参考书。凡从事有色金属提取冶金方面的生产、科研、设计、情报等的科技人员都可从中找到简明扼要的现代资料。这套手册也可作为有色冶金专业教师、研究生及高年级学生的辅助教材，并可供需要了解有色冶金历史、现状及今后发展动向的企业经营管理人员参考。在不大的篇幅内系统介绍各种主要有色金属生产是本手册的特点。

这套手册介绍了10种重金属、4种轻金属、9种高熔点稀有金属、全部稀土金属与金、银、铂、钯等贵金属的发展史略，介绍了这些金属的提取冶金有关的物理化学、工业矿物原料、冶炼和精炼方法、工艺技术参数、现代化生产设备，有色金属提取冶金的能源及节能等内容叙述详略适当，数据翔实可靠。

这套手册分为十四卷陆续出版。

这套手册的编写人员主要为中南工业大学有色冶金系的教授和副教授，各卷的书名及其主编人如下：

1	有色金属总论	赵天从	何福煦
2	铜镍钴	夏忠让	
3	锌镉铅铋	彭容秋	
4	锡锑汞	汪 键	赵天从
5	铝	杨重愚	龙远志
6	镁	徐日瑶	
7	锂铍	汪锡孝	
8	钨钼铼	李洪桂	
9	钛锆铪	莫似浩	林振汉

10	钒钽铌	赵秦生	钟海云
11	稀土金属	潘叶金	
12	贵金属	卢宜源	宾万达
13	现代化设备	陈文修	梅 炽
14	能源及节能	唐帛铭	

在收集素材的过程中还得到校内外不少同志大力支持。在此
一并致谢。

《有色金属提取冶金手册》编辑委员会

1990年10月

本卷序言

本卷包括锌、镉、铅、铋4种金属的提取冶金过程的基本原理、生产工艺及其试验与生产数据。在锌冶金中，着重综述了锌的湿法冶金，而火法炼锌则主要概括了鼓风炉炼锌。在镉冶金中，则从锌、铅半产品原料出发，介绍几种生产工艺流程。在铅冶金中，详细综述了烧结-鼓风炉熔炼传统流程，同时也尽量收集了目前被广泛重视的几种直接炼铅方法的试验数据及有关报导。铋冶金部分除介绍多种含铋原料的混合熔炼外，还介绍了从铜、铅半产品中回收铋的生产流程。

由于4种金属的生产与研究的具体情况不同，故其内容详略不一，章节结构划分也有差异。每种金属都按生产过程叙述，尽量合并相近的生产工艺，以节省篇幅。如锌合金的生产合并在阴极锌熔铸一节中。另外也适当地增加了一些与主流程关系不大的章节以完善每种金属的生产知识。如氧化锌矿的富集熔炼，用锌焙砂或氧化锌矿直接生产各等级氧化锌、再生铅等。综合利用、能耗分析（总能耗除外）分散在各主要过程中叙述。

本书稿的整理、绘图、抄校等工作得到了刘碧瑜同志的大力帮助，深表谢意。

本卷涉及金属较多，加上作者水平所限，书中的缺点及错误一定不少，恳请读者批评指正。

编 者

1991年4月

目 录

第一章 锌冶金	1
第一节 锌冶金一般资料	1
一、锌及其化合物的性质	1
二、锌的用途	3
三、锌的产量与消费量	3
四、炼锌原料	3
五、锌的生产方法	10
第二节 硫化锌精矿的焙烧	14
一、Zn-S-O系化学位图	14
二、焙烧反应的速度	21
三、硫化锌精矿的焙烧设备	24
四、锌精矿沸腾焙烧的技术经济指标	30
五、锌精矿沸腾焙烧的物料平衡	31
六、锌精矿沸腾焙烧过程中的综合利用	32
七、锌精矿沸腾焙烧的热平衡与余热利用	37
八、锌精矿沸腾焙烧的发展	40
第三节 湿法炼锌的浸出过程	45
一、浸出的工艺流程	45
二、浸出的化学反应	45
三、单浸出-浸出渣送铅冶炼处理	50
四、复浸出-浸出渣经浮选后送回转窑挥发锌	56
五、热酸浸出-黄钾铁矾法沉铁浸出流程	62
六、复浸出-针铁矿法处理浸出渣流程	71
七、复浸出-赤铁矿法处理浸出渣流程	75
八、氧化锌粉及锌烟尘的浸出	78

九、浸出设备	82
十、氧化锌矿的直接浸出	88
十一、硫化锌精矿的高压浸出	88
第四节 硫酸锌溶液的净化过程	92
一、净化方法及基本反应	92
二、砷盐净化法	96
三、逆锑净化法	100
四、 β 萘酚除钴法	105
五、黄药除钴法	107
六、净化设备	109
第五节 锌电积	112
一、电极反应	112
二、锌电解液的成分及添加剂	115
三、阴极	117
四、阳极	123
五、电解槽	126
六、电解液的温度及冷却	126
七、锌电积的电流密度	126
八、锌电积的电流效率	129
九、锌电积的槽电压	135
十、锌电积的电能消耗	136
十一、阴极锌的熔铸及锌合金的生产	142
第六节 湿法炼锌厂的能耗	146
第七节 湿法炼锌厂的物料平衡及单耗	149
第八节 氧化锌的还原反应	150
一、CO还原ZnO	150
二、固体炭还原ZnO	151
三、氧化锌还原反应的动力学	152
第九节 鼓风炉炼锌	154
一、鼓风炉炼锌的还原反应	155
二、鼓风炉炼锌的工艺流程	159
三、鼓风炉炼锌的原料及其准备	159

四、鼓风炉熔炼设备及工艺	165
五、鼓风炉炼锌的物料平衡与综合利用	169
六、鼓风炉炼锌炉渣及其处理	173
七、鼓风炉炼锌的能耗及热能利用	176
第十节 竖罐炼锌	183
一、竖罐炼锌的生产工艺及设备	183
二、竖罐炼锌的主要技术经济指标	184
三、竖罐炼锌的热平衡及余热利用	186
四、三池竖罐炼锌厂处理杂锌料	188
第十一节 电热法炼锌	190
第十二节 横罐炼锌	196
第十三节 氧化锌矿的富集熔炼	197
第十四节 锌焙砂或氧化锌矿的直接还原蒸馏生产 氧化锌	199
第十五节 粗锌的精馏精炼	201
一、粗锌精馏的原理	201
二、精馏设备及工艺	204
三、粗锌精馏过程的能耗	213
第二章 镉冶金	214
第一节 镉及其主要化合物的性质	214
一、金属镉的性质	214
二、镉化合物的性质	216
第二节 镉的生产与消费	221
一、镉的生产	221
二、镉的消费	221
第三节 从铜镉渣中生产镉	225
一、电积法生产金属镉	225
二、置换法生产金属镉	229
第四节 从锌焙烧烟尘中提取镉	234
第五节 从铅冶炼烟尘中提取镉	236
第六节 从高镉锌（锌镉合金）中提取镉	240

第七节 从镍镉电池厂的废料中提取镉	241
第三章 铅冶金	243
第一节 铅冶金一般资料	243
一、铅及其主要化合物的性质	243
二、铅的用途	244
三、铅的产量与消费量	248
四、炼铅原料	248
五、炼铅方法	249
第二节 硫化铅精矿的烧结焙烧	252
一、铅炉料烧结的化学反应	252
二、铅精矿烧结焙烧的生产工艺	259
第三节 铅烧结块鼓风炉还原熔炼	283
一、铅鼓风炉熔炼的物料	283
二、炼铅鼓风炉	283
三、铅鼓风炉的供风与排气	285
四、铅烧结块鼓风炉的富氧熔炼与热风熔炼	290
五、铅鼓风炉熔炼的技术经济指标	292
六、铅鼓风炉熔炼的物料平衡与热平衡	293
七、氧化铅精矿的熔炼	295
第四节 炼铅炉渣及其处理	304
一、铅炉渣的组成及其性质	304
二、烟化炉处理铅炉渣	310
三、铅炉渣烟化炉烟化的生产工艺	323
四、铅炉渣烟化炉烟化的物料平衡与热平衡	323
五、烟化炉处理氧化铅锌矿	330
六、电炉烟化炼铅炉渣	331
第五节 铅锍、黄渣及其处理	333
一、铅锍及其处理	333
二、黄渣及其处理	338
第六节 硫化铅精矿的直接熔炼	339
一、氧气顶吹卡尔多转炉法（TB RC法）	339
二、氧气底吹直接炼铅法（QSL法）	342

三、氧气闪速熔炼-电热还原法（基夫赛特法）	347
四、奥托昆普闪速熔炼法	356
五、艾萨熔炼炼铅法（赛罗熔炼法）	357
第七节 粗铅的火法精炼	360
一、粗铅成分及其精炼工艺流程	360
二、粗铅精炼脱铜	361
三、脱碲精炼	371
四、粗铅氧化精炼或碱性精炼除砷、锑和锡	372
五、从粗铅中提取贵金属——加锌除银精炼	378
六、铅的除锌精炼	387
七、铅的除铋精炼	390
第八节 粗铅的电解精炼	393
一、电极反应	394
二、铅电解液	394
三、铅电解槽、阴极和阳极	499
四、电流密度、槽电压、电流效率与电能消耗	401
第九节 再生铅生产	406
一、再生铅原料的预处理	407
二、二次铅物料冶炼的基本原理	409
三、反射炉熔炼	411
四、鼓风炉熔炼	411
五、短窑熔炼	414
六、电炉熔炼	416
七、电解法和湿法冶金处理废铅蓄电池	416
第十节 铅冶炼的能耗	421
第四章 锡冶金	423
第一节 锡及其主要化合物的性质	423
一、锡的物理性质	423
二、锡的化学性质	424
第二节 锡的生产与消费	428
第三节 炼锡原料及冶炼方法	430

第四节 硫化铋精矿的沉淀熔炼	432
第五节 多种含铋原料的混合熔炼	435
第六节 粗铋的火法精炼	437
第七节 从铅电解阳极泥中回收铋	440
第八节 从铜转炉烟尘中回收铋	444
主要参考文献	446

第一章 锌 治 金

第一节 锌冶金一般资料

一、锌及其化合物的性质^[1,2]

1. 锌的化学性质

锌、镉、汞是元素周期表中ⅡB族，其电子层结构如表1-1 所列。

表 1-1 锌族元素的电子结构

元素	原子序数	K	L	M	N	O	P
锌	30	2	8	18	2		
镉	48	2	8	18	18	2	
汞	80	2	8	18	32	18	2

锌没有中性的放射性同位素，正常价态有Zn(0)和Zn(I)。虽然已知ZnH和ZnX(X=Br, Cl)，自然界却不存在Zn(I)的化合物。锌一般为2价，能放出两个电子形成两价化合物如ZnCO₃。

在室温下干空气对锌的作用很小，高于473K便会迅速氧化。在潮湿的空气中有CO₂存在时，便会反应产生碱式碳酸锌，紧粘在锌表面而阻碍其继续氧化。

金属锌能迅速溶入许多矿物酸中。但是，由于析氢的超电压，高纯锌可以抵抗稀硫酸的浸蚀，锌电积过程就是利用这一特性。各种纯度的锌都溶于强碱水溶液和熔体中形成锌酸盐(如Na₂ZnO₂)。锌粉或锌粒广泛用于湿法冶金作为许多金属离子的还原剂。

锌能形成有机化合物如ZnR₂，也能与阴离子、阳离子或中性

配合体形成络合物。

2. 锌的物理性质

线膨胀系数	多晶体	$39.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	(293~523K)
	a 轴	$14.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	(293~373K)
	c 轴	$60.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	(293~373K)
体膨胀系数		$0.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	(293~673K)
表面张力	熔点692.7K时液体	782mN/m	
粘度	熔点692.7K时液体	3.85mN/m	
电阻	293 K 固体	$5.96 \mu \Omega \text{cm}$	
	692.7 K 液体	$37.4 \mu \Omega \text{cm}$	
原子序数		30	
原子量		65.38	
原子价		2	
同位素	质量数	64 66 67 68 70	
	分布率, %	50.9 27.3 3.9 17.4 0.5	
晶格构造	晶格常数	$a = 0.2664 \text{nm}$	
		$c = 0.49469 \text{nm}$	
		$c/a = 1.856$	
	双晶面	1012	
原子大小	金属半径	0.1332nm	
	离子半径M ²⁺	0.075nm	
比热	293K	$0.3825 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	
熔点		692.7 K	
沸点	101.33kPa	1180K	
密度	固体298K	7.14g/cm ³	
	固体692K	6.83g/cm ³	
	液体692 K	6.62g/cm ³	
	液体1073 K	6.25g/cm ³	
熔化热	692.7K	$7.28 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
汽化热	1180K	$114.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
热容	固体(298~692.7 K)	$c_p = 22.40 + 10.05$ $\times 10^{-3} \text{T J} \cdot \text{mol}^{-1}$	

	液体	$c_p = 31.40 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
	气体	$c_p = 20.80 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
导热率	固体(291K)	$113 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	固体(692.7K)	$96 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	液体(692.7K)	$61 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	液体(1023K)	$57 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

金属锌具有很大的蒸气压，随温度变化的数据见表1-2。

3. 锌化合物的性质

重要锌化合物的性质列于表1-3。

二、锌的用途^[3~6]

锌在工业部门中用途广泛。1985~1988年几个主要用锌国家锌用途的分布列于表1-4。

西方世界近年来锌用途总的变化列于表1-5。

三、锌的产量与消费量^[7~9]

世界锌的产量及消费量列于表1-6及表1-7。表中所列中国的数字与实际数字有出入。

1900年以来锌消费量的增长率(%)如下：1900~1938年2.8，1950~1960年3.0，1960~1965年6.3，1965~1970年3.2，1970~1974年3.4，1974~1977年很小，80年代1.6。

中国有色金属工业总公司预测1985~2000年我国锌的产销情况列于表1-8。

四、炼锌原料^[10]

目前炼锌厂大都使用硫化锌精矿提锌，其次是氧化锌物料及氧化矿。

硫化锌精矿的化学成分列于表1-9。

硫化锌精矿中的锌主要为闪锌矿和铁闪锌矿。

根据山田等人的统计，各工厂使用的锌精矿中，锌与铁含量的波动范围为48~56% Zn和5~10% Fe(图1-1)。火法炼锌厂趋于处理高铁锌精矿。由于浸出渣处理方法的进步，许多湿法炼锌厂也处理高铁锌精矿。两类炼锌方法处理的精矿中各主要元素

表 1-2 金属锌的蒸气压与温度的关系

温度, K	298	573	692.5	773	1178.4	1723
蒸气压, kPa	0.15×10^{-14}	0.17×10^{-3}	0.185×10^{-1}	0.169	101.3	4750

表 1-3 锌化合物的性质

性 质	ZnS	ZnO	ZnSO ₄	ZnCl ₂	ZnO·Fe ₂ O ₃	2ZnO·SiO ₂
密度, g/cm ³	4.0	5.68	3.474	2.91		3.9~4.2
熔点, K	升华 1938	约2273 43.72	分解 994	591	1863	1782
沸点, K	57.74	-202903	128 -348359	108.3 -976754	131.79 -416517	131.7
熵, S°J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	46.86	38.49	117.94	76.56	-1164825	-1584648
生成热, ΔH°J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	-197903	-318402	-911693	-300829①	-1053865	-1471220
热容, C _P (298)J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹						
生成自由焓, ΔG°J·mol ⁻¹						

① 为1000K下生成ZnCl₂, 气体的ΔG°。