

中国锌冶炼工业现状*

刘三军, 欧乐明

(中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南长沙, 410083)

摘要:介绍了世界和中国的锌资源状况(资源分布与储量), 详述了我国目前生产锌的主要冶炼方法和技术现状。通过对我国锌资源利用技术与国外同类技术的分析对比, 指出我国在锌金属资源回收利用方面与国际上还存在一定的差距。我国冶锌的主要发展方向是提高技术含量、提高资源综合利用率以及环境保护。

关键词:锌; 资源; 冶炼方法; 火法; 湿法

中图分类号:TF813 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2003)06-0036-05

Status of Zinc Smelting in China

LIU San-jun, OU Le-ming

(School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The distributing and reserves of zinc resources in the world are introduced. The major smelting method and status of zinc production technology are reviewed in detail. Analysis and contrast of technology of zinc resources recovery indicates that there are some distance between the recovery of zinc resources of our country and the other countries. The major development trend of zinc smelting in our country is to improve the technology, to enhance the comprehensive utilization of zinc resources and to strengthen environment protection.

Key words: zinc; resources; smelting method; thermometallurgy; hydrometallurgy

1 概述

1.1 锌的性质、用途

锌是一种蓝白色的重要有色金属, 其用量仅次于铜、铝, 原子序数为 30, 原子量 65.38, 熔点 419℃, 沸点 906℃, 锌的性质决定了其广泛用途。

1.1.1 镀锌

常温下, 锌在干燥空气中不起变化, 受潮后, 表面生成致密的碱性碳酸性薄膜, 起到保护作用。20世纪90年代以来世界镀锌约占锌用量的50%^[1], 我国低于这个水平。2000年我国镀锌用量约25万吨, 预计2010年用锌约35万吨。

1.1.2 合金锌

锌能和多种金属形成合金, 重要的有青铜、黄铜, 锌还可以制造多种锌基合金, 广泛应用于汽车、国防工业, 20世纪90年代初, 西方的黄铜、青铜用锌占18.1%, 锌基合金用锌占15%^[1]。

1.1.3 轻工业用锌

轻工业用锌中80%用于制造干电池(原电池)及日用五金。由于我国是世界第一大制造干电池的国家, 每年耗锌15万吨, 增长速度约为7%~8%^[2]。

1.1.4 氧化锌和立德粉

立德粉作为钛白粉的廉价替代品广泛应用于涂料中, 出口形势较好。我国年产量约15万吨, 约占

* 收稿日期: 2003-05-07; 修回日期: 2003-10-09

作者简介: 刘三军(1979-), 男, 湖南郴州人, 在读硕士研究生, 现主要从事铝土矿资源加工利用研究。

世界产量的一半。

1.1.5 锌的其他用途

锌浇铸时充模能力很强,故常用于精密铸件的原料。锌的化合物也有广泛用途,氧化锌用于医药、建筑涂料,硫酸锌用于制革、陶瓷、医药、纺织,氯化锌用于防腐。

1.2 锌的储量和产量

世界锌金属的产量1980年为616.47万t,估计储量使用年限为47年;1998年为716.10万t,估计储量使用年限为39年。我国的铅锌资源比较丰富,广泛分布于28个省、区。1998年的锌金属储量为9244.8万t,其中A+B+C级储量为3447万t,占36.5%,300万t以上的省有9个,前三位为:云南(2032.05万t),内蒙古(1272.5万t),甘肃(783.94万t)^[3,4]。

表1 中国锌金属可采量需求预测^[5]

年份	金属需求量(万t)	采储比	可采储量(万t)
1996~2000	408	1:2	813
2000~2010	1058	1:2	2116
2010~2020	1411	1:2	2822
合计	2877		5754~8800

我国是世界第一产锌大国,2000年锌产量为195万吨,锌也是我国开发较好的有色金属,由于成本低于世界平均水平,所以有盈利,各大冶炼厂都提高生产能力,扩大规模。据统计,20世纪90年代我国每年的锌消费增长平均为8.3%^[6]。目前,我国锌锭出口居世界第一位,2002年1~11月份出口44.64万t^[7]。我国总共出口锌金属量约占我国锌产量的60%以上,约100万吨^[8]。专家预测,由于汽车、建筑及耐用工业品在中国方兴未艾,在未来20年内,我国锌消费以每年4%的速度递增。

1.3 冶锌的原料

冶炼的锌矿物原料95%以上是闪锌矿(ZnS),含Zn品位在40%~60%之间,此外还有部分氧化锌(ZnO)。目前,我国锌矿山储量的开发强度为0.6%~0.8%^[9],远不及我国锌冶炼的发展速度,每年进口锌精矿已达50万吨以上。工业上主要的冶锌矿物见表2。

表2 主要的冶锌矿物

矿物名称	化学组成	含锌量(%)
闪锌矿	ZnS	67.0
异级矿	Zn ₄ SiO ₇ ·(OH) ₂ ·H ₂ O	54.2
菱锌矿	ZnCO ₃	52.0
水锌矿	Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂	56.0
红锌矿	ZnO	80.3
硅锌矿	Zn ₂ SiO ₄	58.5
锌铁矿	(ZnFeMn)(FeMn) ₂ O ₄	15~20

锌的冶炼分为火法和湿法,其中湿法治锌占全世界80%以上;我国略低,为67%(1998)。

2 锌的冶炼方法

2.1 火法治锌

火法治锌是基于铅锌的沸点不同,使其还原后分离的方法,其工序为:精矿焙烧,烧结矿、熔剂、焦炭在密闭鼓风炉中还原焙烧成金属。

火法治锌又可分为:竖罐炉法,鼓风炉法,电炉法及其它土法治锌。

2.1.1 竖罐炉法

国外最后一条生产线已于1980年关闭。我国的葫芦岛冶炼厂开发了高温沸腾法、自热集结法、大型蒸馏法等新技术,竖罐炉法生产能力已超过20.3万t(另加常规浸出冶锌11万t)。

竖罐炉法对原料适应能力强,主要为硫化锌矿,还可处理含氟、铝和锑较高的原料和二次物料,产品灵活性大,锌质量可达99.99%,还可以直接生产氧化锌和锌粉,总回收率大于95%,投资低于湿法,而且目前我国的煤炭丰富,人工成本较低,所以有竞争力。

竖罐炉法治锌,单台设备的最大生产能力仅21~22t/d,生产能力低,焙烧烟尘要处理,还要进一步脱铅、镉、硫,能耗高,需要特殊的耐火材料,从环保、能耗、劳动生产率因素考虑,从可持续发展战略看,该技术是落后的。不可能建新厂,只是老厂的维持、改造。

2.1.2 鼓风炉法

鼓风炉法又叫帝国冶炼法或ISP法。1999年产锌18万t,约占锌总产量的10%。

鼓风炉冶锌的实质:将铅锌硫化精矿或铅锌氧

化矿进行烧结,烧结块和焦炭在密闭鼓风炉中还原冶炼。炉上部产锌蒸气经铅雨冷凝得粗锌,下部产粗铅,然后再经精炼得金属。韶关冶炼厂 2 台 110m² 大型烧结机,2 台 18.4m³ 鼓风炉。1999 年产铅锌 21.3 万 t, 锌回收率为 93.5%, 硫利用率为 90.5%, 制酸尾气用氨吸收, 排放的 SO₂ 的浓度 < 270 mg/m³, 低于国标^[10]。

鼓风炉法适合处理铅锌混合精矿, 各种含铅锌的二次物料, 对于难处理的铅锌矿, 具有较高的总回收率。此法缺点是, 返粉制备复杂(返粉率高达 80%), 鼓风炉操作严格, 冷凝器要定期清理, 作业环境差, 烧结过程的 SO₂ 和粉尘使低空造成污染, 不利于环境保护, 只在发展中国家有一定的竞争力。

2.1.3 电炉法

电炉法是利用电能直接在电炉内加热炉料, 经还原熔炼连续蒸发出锌蒸气, 然后冷凝得粗锌, 再精炼得精制锌, 或将锌蒸气骤冷得超细锌粉。该法可以处理焙砂、氧化矿、煅烧的菱锌矿, 也可以在炉料中配入适量锌浮渣。电炉法产锌约占 3%。

该方法工序简单, 投资省, 建设周期短, 热利用率高, 环保条件也可以。但该方法生产规模小, 单台电炉产量为 1000 ~ 2500t/a, 吨锌电耗 4000 ~ 5000kW·h, 只在电源丰富的地方采用, 近年来, 各地建立了一批电炉冶锌厂, 规模在年产 2000t 以下。

2.1.4 土法冶锌

在云南、甘肃、贵州等边远山区, 还有采用原始的马槽炉、马鞍炉、四方炉和较正规的平炉炼锌, 其回收率低, 能耗高, 严重浪费资源, 污染严重, 已被明令禁止。

2.2 湿法治锌

湿法治锌先焙烧精矿, 然后进行浸出, 使锌金属转移到溶液中, 其工序为: 精矿焙烧→烟气制酸→焙砂浸出→净化→电积→熔铸等。

湿法冶金较好地满足了环境保护的要求, 劳动条件好, 金属浸出率高, 产品质量高, 易于实现大型化、自动化; 其缺点是精矿要焙烧, 烟气要制酸, 流程长, 电耗高, 铁矾弃渣难以利用。

湿法治锌可分为常规浸出、热酸浸出、直接加压浸出、碱浸出。

2.2.1 常规浸出

株州冶炼厂老系统采用常规两段浸出, 于 20 世

纪 50 年代投产, 现以扩大到 26 万 t/a。精矿经沸腾炉焙烧, 热焙砂直接用含酸浸出液冲洗矿、混合, 以矿浆形式进入浸出槽内, 称为湿法上矿, 完全利用焙砂的物理热, 节省能源, 同时省去冷却设备, 上矿后, 矿浆经浆化槽—泵—分级机通过管道后, 焙砂和溶液充分接触, 提高了浸出率, 上矿时浸出率就已达 30%, 使一次中性浸出率达 60%, 然后再进行第二段浸出, 二段浸出为酸性浸出或中性浸出, 酸性浸出终点 pH 值为 3 ~ 3.5, 中性浸出终点 pH 值为 5.2 ~ 5.4。采用威尔兹法回收浸出渣中的铅锌。老系统采用锌粉流态化连续净化除铜、镉、黄药和间断除钴, 两段净液工艺, 新系统采用白镭盐三段深度净液工艺, 两者均满足 0# 锌标准。此外, 新系统中, 焙砂冷却后, 设中间矿仓, 采用干式上料, 可以解决焙烧、浸出之间的相互制约, 提高开工率^[10]。

2.2.2 热酸浸出

常规浸出及预处理方法存在如下缺点: 锌、镉等有价金属浸出率低, 挥发窑维修工作量大, 耐火材料消耗高, 作业环境差, 贵金属难回收。为此, 20 世纪 80 年代后, 第二段改为热酸浸出。热酸浸出的温度为 85 ~ 95℃, 终酸为 40 ~ 60g/L, 热酸浸出终酸为 120 ~ 125g/L。热酸浸出可明显提高锌、镉等有价金属浸出率, 产出的锌渣只有焙烧矿的 8% ~ 12%, 富积了铅及贵金属, 有利于贵金属的回收^[10]。

我国锌冶炼厂较早开展了热酸浸出一黄钾铁矾法、针铁矿法、赤铁矿法、喷淋除铁法等工艺的试验研究工作, 除赤铁矿法未应用外, 其他几种方法均已应用于生产中。

白银西北冶炼厂是我国最大、最新采用热酸浸出一黄钾铁矾法的冶炼厂。赤峰冶炼厂采用碳酸氢铵浸出铁, 生成 NH₄Fe₃·(SO₄)₂(OH)₆ 氨矾铁渣, 由于其含锌量低, 称为低污染黄钾铁矾渣。温州冶炼厂、池州冶炼厂采用喷淋除铁法, 生成 FeO(OH) 沉淀物, 称为针铁矿法。热酸浸出工艺的浸出率高, 可获得含锌较低的铁渣和铅银相对富积的铅银渣。铁矾渣含有少量的锌、铅、镉、砷、铜等可溶离子, 易造成环境污染, 需要防腐、防渗透的渣场堆放^[11]。

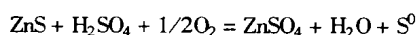
2.2.3 直接加压浸出

由上可见, 湿法冶炼并没有完全脱离火法, 精矿还要焙烧, 排出尾气制酸。脱硫过程, 除 ISP 法固烧外, 其余几乎全部为沸腾焙烧, 然后制酸, 部分

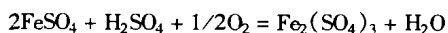
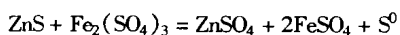
排入大气,污染环境,且大量的硫酸不易贮藏。

在直接加压浸出工艺中,硫化锌或铅锌混合精矿直接加压氧化成硫酸锌溶液,它的净化和金属锌的电解沉积通过传统工艺来完成。

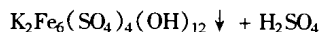
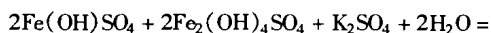
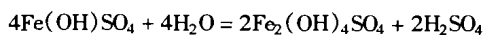
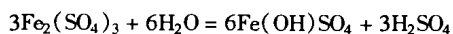
锌精矿氧压浸出工艺是靠一个简单的基本反应来完成的。硫化锌精矿与加入的废电解液中的硫酸在一定氧压下反应,以硫化物形式存在的硫被氧化为单质硫,锌转化到溶液中成为可溶性硫酸盐。



在缺乏加速氧传递介质的情况下,反应进行得很慢,这种传递介质为溶解的铁,一般精矿含有大量可溶的铁可满足浸出需要,反应通常是按以下两个反应步骤进行的:



当溶液中没有足够的游离酸保持铁的溶解时,在锌浸出过程中将发生水解反应,铁的沉积物在溶液中以水合氧化铁和黄钾铁矾而沉淀。



起初由于酸浓度限制铁的溶解度,因此终酸至少要控制在 20g/L 以上,才能提高锌浸出率。在焙砂一浸出混合工艺过程中,采用锌焙砂中和氧压浸出液中剩余的酸。

采用氧压浸出新技术,可直接从锌精矿中回收元素硫,便于贮存销售,可彻底解决因硫酸销售问题而影响锌冶炼正常生产的状况,该工艺锌浸出率 97% ~ 99.8%,硫单质回收率 85%,且过滤成滤饼^[12]。

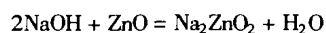
2.2.4 碱浸出

碱浸出包括氢氧化钠和氨—碳铵等体系,主要处理低品位氧化锌矿,氧化锌矿难于浮选富集,氧化锌矿石的选别指标,锌精矿品位为 36% ~ 40%,回收率 60% ~ 70%,最高达 78%;我国氧化锌矿的工艺指标为:锌精矿品位 35% ~ 38%,个别达 40%,回

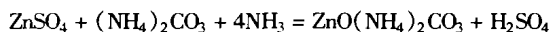
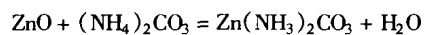
收率平均 68% 左右,最高达 78%^[13]。我国在氧化锌的其它处理方法上取得了一些成绩,低品位的氧化锌多通过回转窑挥发焙烧,提高其品位。厂坝铅锌矿上部有 5% ~ 20% 的氧化锌矿,金属储量达 26 万 t。目前在云南等地,由地方建了小厂。由于我国氧化锌有相当大的储量,在我国锌资源大量消耗的情况下,利用氧化锌矿生产锌是一条重要的开源节流的方法。

基本原理如下:

(1) 氢氧化钠浸出



(2) 氨—碳铵浸出



Cu、Cd、Pb、As 也有类似反应。

此外,近些年来,不少实验室在研究电生物浸出(EBL)、矿浆电解法,就锌的价格和技术发展水平而言,目前这些方法在工业上还不具备竞争力^[14]。

3 与国外的差距及今后面临的任务

我国是世界第一产锌大国,但我国的人均锌消耗量低,世界人均锌消耗量为 1.2kg/a,美国为 5.6 kg/a,我国只有 0.8kg/a,低于世界人均水平^[4]。随着我国经济的发展,加之人口众多,我国锌的消耗量将迅速增加,而我国的锌冶炼技术还跟国外存在一定的差距,具体表现在以下几方面。

3.1 产业规模经济水平较低

我国企业平均规模与经济规模的比值为 39%,企业平均规模显著偏小;MES(最小经济规模)企业产量占全部产量的 53.2%,MES 企业产量占全部产量的份额不高;分散生产经营状态较严重,且全部企业开工率偏低,在 80% 左右,生产能力过剩,缺乏市场竞争能力。由此,可以看出我国铅锌冶炼产业规模经济水平较低^[15]。

3.2 企业生产率低,某些生产工艺落后

以 20 万吨锌冶炼厂为例,国外只需 600 人,而我国需要 6000 人,生产率之比是 1:10。与国外先进的水平相比,还存在一定的差距,落后的火法冶炼所占比例较高,尤其在自动控制、工艺稳定、环保方面。

此外,先进的锌精矿直接加压浸出技术国外已经应用多年,我国还处于研究阶段。

3.3 二次金属回收率低

国外二次锌的回收利用率已达 30%,美国 80 座电炉炼钢厂,产出锌镉铅的烟尘,收集后进一步冶炼。我国处理镀锌钢材、杂黄铜等含锌原料时,锌未回收利用,没有形成产业。我国是世界第一干电池生产大国,耗锌 13~14 万吨,不易回收。目前我国再生锌 5 万吨,能力达 5000t/a 的厂家几乎没有。

3.4 今后面临的任务

根据我国冶锌技术所处的现状,今后我国冶锌发展的重点将是以下几个方面。(1)提高企业的管理水平及技术水平,从而提高劳动生产率。(2)由于我国的锌冶炼迅速发展,原料供应日益紧张,目前年进口锌精矿约 50 万吨。所以多金属难选复杂矿的开采势在必行,包括我国大型氧化锌矿的开采,冶炼厂面临各方面技术改革以处理各类混合精矿,如高硅氧化锌精矿的工业化研究。(3)随着精矿质量下降和环保要求的提高,应加强对含砷汞烟气的治理。(4)加强锌金属资源的综合利用,特别是二次资源的利用。

参考文献:

[1] 包晓波,黄其兴.世界锌技术经济[M].北京:冶金工业出

版社,1996.148.

- [2] 马永刚.铅锌精矿短缺制约我国铅锌工业的长足发展[J].世界有色金属,2002,(2):14-19.
- [3] 沈镛,等.区域矿产资源开发概论[M].北京:气象出版社,1998.293.
- [4] 冯君从.今后五年中国的锌工业及市场前景[J].世界有色金属,2000,(5):4-8,13.
- [5] 资料来源于中国海关(2002).
- [6] 雷桂萍.锌工业近十年的统计与发展趋势分析[J].上海有色金属,2001,22(4):175-180.
- [7] 贾艺锡,等.矿产资源经济区划研究[M].北京:地质出版社,1999,(2).87.
- [8] 黄仲权.云南铅锌资源现状与合理利用[J].矿产保护与利用,1992,(1):16-19.
- [9] 蒋继穆.我国锌冶炼现状[J].世界有色金属,2001,(10):8-11.
- [10] 王忠实,蒋继穆.中国锌冶炼现状[J].有色冶炼,1996,(6):1-5.
- [11] 郎家重.国外锌冶炼工艺发展状况[J].有色矿冶,1999,(4):30-32.
- [12] 段秀梅,等.氧化锌矿浮选现状评述[J].矿冶,2000,9(4):47-51.
- [13] 蓝卓越,等.低品位氧化锌矿酸浸出工艺[J].矿冶工程,2002,22(3):63-65.
- [14] 孙延绵,边绍志.矿产资源与有色金属工业的持续发展[J].世界有色金属,1998,(3):4-9.
- [15] 张德茗.我国铅锌冶炼产业规模经济初探[J].中国有色金属学报,1999,9(1):207-212.

鄂庄煤矿煤矸石制砖项目撑起跨越式发展“半边天”

山东新汶矿业集团鄂庄煤矿以经营战略创新打造跨越发展新优势,迈出了可喜的步伐:他们在继续搞好年百万吨煤炭生产的同时,以建成“生态煤矿”和可持续发展为目标,全面推进煤矸石制砖项目绿色经济产业重点建设工程,创出了环境保护、资源利用和提升经济效益之路。

鄂庄煤矿早在 2001 年 6 月初,就针对煤矸石砖因其实现废物利用、环保节能的突出特点,被誉为 21 世纪的新型墙体材料;煤矸石制砖技术和项目得到了国家政策的重点支持,也是新的经济增长点的实际,决定强抓机遇,充分利用本矿生产的煤矸石,将就地生产煤矸石砖作为“三产”项目,并委托科研部门和院校对此项目进行了大量的可行性和论证。

经过各方面的充分准备,该矿注册了“阳光新型建筑材料有限责任公司”,矸石砖厂已于 2002 年 6 月 6 日全面开工建设,总占地面积 2 万 m²,建筑面积 1.2 万 m²,预算总投资 2700 万元,设备已陆续安装完毕,基础设施已日趋配套,2003 年 4 月 20 日试生产,5 月 1 日正式投入生产,形成年产 1 亿块标准砖的生产能力,年创效益 1600 多万元。

根据国家建设部的行业政策规定,2003 年我国将在包括泰安、莱芜在内的 200 多个大中小城市在 6 月 30 日后禁止使用黏土砖作建筑材料,而该矿在 2003 年 5 月 1 日正式投产后,煤矸石砖市场前景十分广阔,必将给该矿带来丰厚的回报。同时,也为该矿实现经济总量“一矿变两矿”,做大做强企业打下了坚实的基础。

新汶矿业集团 欧阳宝塔,魏常伟供稿