

中国金属学会 1979-1980年优秀论文选集



中国金属学会 编
(第二分册)

冶金工业出版社

中国金属学会 1979—1980年优秀论文选集

(第二分册)

中国金属学会 编

冶金工业出版社

中国金属学会
1979—1980年优秀论文选集

(第二分册)

中国金属学会 编

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

北京市新村印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 7 3/4 字数 181 千字

1983年5月第一版 1983年5月第一次印刷

印数00,001~3,100册

统一书号: 15062·3933 定价0.85元

编者说明

中国金属学会于一九七八年十二月召开第三届全国代表大会以来,建立了三十个专业学术委员会,在中国科协和冶金部的领导下,团结了冶金界的广大科技工作者,紧密结合冶金工业生产和冶金科学技术发展的需要,积极开展了国内、国际学术活动,总结交流了冶金科研成果和生产技术经验;在双百方针的指导下,活跃了学术空气,提高了科学技术水平,对促进冶金科学技术的发展,做出了一定的贡献。

在一九七九年到一九八〇年几十次的学术活动中,广大的冶金科技工作者提出了几千篇学术论文,在学会各专业学术委员会召开的一系列学术会议上进行了交流和讨论。这些论文中有一些是科研成果,在冶金科学理论上有新的创见;有一些在新技术新工艺上发现了一些新的规律;有一些总结了长期生产实践经验,提高到理论水平;还有些通过生产实践对我国资源开发提出了新的技术发展方针和具体措施。两年来,从这些论文中由各学术委员会评选推荐,又经过学会办公室组织复审,选出了较为优秀的论文七十四篇,编辑成《1979—1980年中国金属学会优秀论文选集》。

这套论文集共分为四个分册:第一分册包括冶金地质、采矿、选矿专业;第二分册包括轻有色金属、重有色金属、稀有金属、有色金属材料与加工、半导体材料、粉末冶金、炭素材料;第三分册包括炼焦化学、炼铁、炼钢、特殊钢、轧钢、铁合金、耐火材料;第四分册包括金属学及金属物理、冶金过程、物理化学、热工与热能、冶金建筑、冶金设备、自动化、安全、环境保护、无损检测、理化检验。

本书为《选集》的第二分册,包括轻金属、重金属、稀有金属、有色金属材料与加工、半导体材料、粉末冶金、炭素材料等方面的论文13篇。

此外,经审定的优秀论文中还有下列八篇因故未编入本《选集》:

1. 海相火山建造及其铁(铜)矿床的地质特征、评价标志和找矿方向
冶金部地质研究所 冶金部北京冶金地质研究所
2. 包头矿选矿综合利用新进展——浮选-选择性絮凝脱泥流程的研究与实践
冶金部矿冶研究总院 罗家珂
3. 根据我国铝资源特点走自己发展氧化铝生产技术的道路
冶金部沈阳铝镁设计院 陈岱等
4. 砂状氧化铝的分解及焙烧
郑州铝厂
5. 无筛板沸腾氯化新技术的研究
冶金部广州有色金属研究院 温旺光等
6. 提高钨铝丝质量的工艺研究
冶金部宝鸡有色金属研究所 李应泉

7. 超纯单晶锆的制备

冶金部有色金属研究总院

8. 对我国氧化铝生产节能问题的探讨

冶金部北京有色冶金设计研究总院 刘天齐

一九八二年四月

目 录

重 有 色 冶 金

- 金川钴渣制取氧化钴工艺研究.....钴渣制取氧化钴工艺研究小组 (1)
竖罐炼锌技术的新发展.....葫芦岛锌厂 周凌云 (8)

稀 有 金 属

- 攀枝花钛铁矿制取酸溶性钛渣的研究
.....冶金工业部有色金属研究总院 锦州铁合金厂
上海东升金属厂 (14)
氧压煮法从辉钼精矿中提取钼铼.....株洲硬质合金厂 冶金工业部长沙矿冶研究所 (21)
贵金属氯络离子与硫化钠的两种反应机理及应用
.....冶金工业部贵金属研究所 陈景 杨正芬 (31)

有色金属材料与加工

- LF6合金羽毛晶的组织 and 性能
.....东北轻合金加工厂研究所 刘桂芹 鞠兴杰 (43)
钼及其合金在熔融玻璃中的稳定性及其应用
.....冶金工业部钢铁研究总院 胡廷显 等 (51)
9 μ 红外吸收法测定硅单晶中氧含量的标定曲线
.....中国科学院上海冶金研究所 李月珍 等 (59)
中国科学院上海原子核研究所 章家鼎 等
砷化镓的一个缺陷模型及其应用.....中国科学院上海冶金研究所 邹元熾 (63)
Fe-P-C三元系合金的组织与性能.....北京钢铁学院 刘传习 赖和怡 (69)
转化天然气二次还原海绵铁粉的研究
.....冶金工业部钢铁研究总院 俞斐廷 李献璐 黄腾政 (84)
吴思俭 顾国材
如何降低炭素制品生产中的能耗.....沈阳铝镁设计研究院 林小峰 万芳 (99)
热解碳人造心脏瓣膜的研制.....兰州炭素厂研究所 (107)

金川钴渣制取氧化钴工艺研究

钴渣制取氧化钴工艺研究小组^①

摘 要

本文概述了从金川镍电解净液过程的钴渣用硫酸还原溶解,黄钠铁矾法除铁、P-204萃取除杂质和分离镍、钴,氟化铵除钙、镁,草酸铵沉淀钴,煅烧等制取氧化钴的新工艺流程及其经济效果等。

一、引 言

金川镍资源中含钴相当丰富。目前金川镍电解净液过程中,产出大量的钴渣是我国重要的提钴原料之一。为满足国家对钴的需要,近几年来,我们根据国内外钴冶金技术的发展、钴渣的特点以及对产品的要求,结合金川生产条件,研究试验成功了从钴渣中,用硫酸还原溶解、黄钠铁矾法除铁、P-204萃取除杂质和分离镍钴、氟化铵除钙、镁,草酸铵沉淀钴,煅烧制取氧化钴的新工艺流程(见图1),通过扩大试验和一定规模的连续生产,获得了优质的氧化钴产品和良好的技术指标及经济效果。经鉴定认为:该工艺流程具有流程简短、技术先进、经济效果好和金属回收率高等优点。

二、工艺流程概述

镍电解净液过程的钴渣为金属氢氧化物,其中含钴6~7%,镍25~30%,铁6~8%,铜0.1~0.5%以及锰、锌、钙、镁、铅等。从钴渣的成分来看,镍、铁的含量大于或近于钴的含量。因此,选择工艺就必须对钴的提取、镍的回收和铁的去除这三个问题综合考虑,采用硫酸为溶液介质,不仅在于其价格便宜和易于解决设备材料问题,而且可采用先进的黄钠铁矾法除铁和P-204萃取除杂质和分离镍、钴新技术,同时使硫酸镍溶液能返回镍电解系统,这就简化了提钴的工艺流程。

(一) 硫酸还原溶解

钴渣在有还原剂存在的条件下易溶于酸中。用亚硫酸钠作还原剂时,钴渣和硫酸的主

^① 参加单位:冶金工业部有色金属研究总院、金川有色金属公司、北京有色冶金设计研究总院。本文执笔人:马文源、侯祥群。

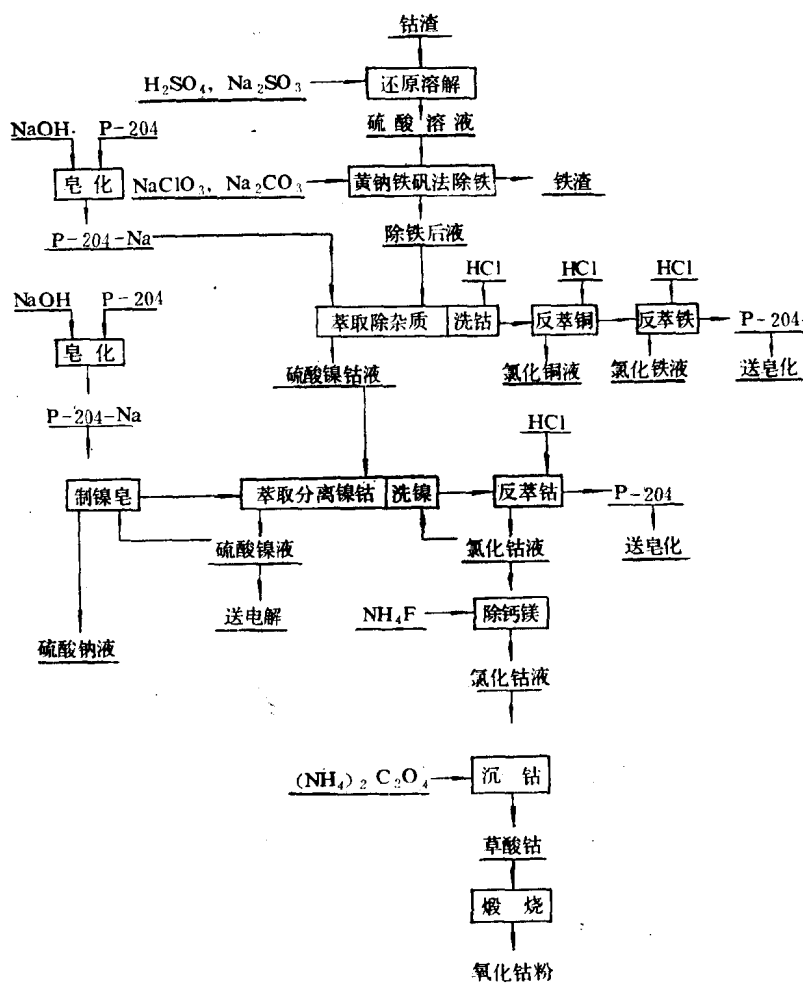
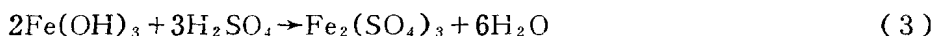


图 1 金川钴渣制取氧化钴工艺流程

要化学反应为:



在内衬塑料的机械搅拌槽内溶解, 反应温度为 $65 \sim 75^\circ\text{C}$ 。根据 $\text{Co}^{3+} > \text{Ni}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$ 的电位顺序, 钴渣溶解过程按反应式 (1)、(2)、(3) 进行。用铁氰化钾检查溶液, 出现 Fe^{2+} 的蓝色反应表明渣中的 Co^{3+} 和 Ni^{3+} 已被完全还原成可溶性的 Co^{2+} 和 Ni^{2+} , 溶解过程終了。溶液成分见表 1。

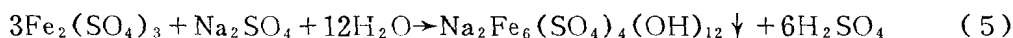
(二) 黄钠铁矾法除铁

黄钠铁矾法是一种先进的除铁方法。优点是除铁效果好; 铁渣具有良好的过滤性能; 钴、镍、锌等金属离子不形成类似的晶体有利于有价金属的回收; 铁渣可综合利用或做为无公害废渣处理等。除铁的关键是要使 Fe^{3+} 形成黄钠铁矾 ($\text{Na}_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$), 而

不形成难以过滤的氢氧化铁。溶液中的铁和其它金属离子浓度过高,就容易形成氢氧化铁,而不利形成黄钠铁矾。钴渣溶液中虽然铁和其它金属离子浓度较高,但它同时含有 Fe^{3+} 、 Na^+ 和 SO_4^{2-} ,并且 $\text{pH}=1.5\sim 2.0$,这就为形成黄钠铁矾提供了有利条件,使化学反应能按(5)进行。

表 1 钴渣溶液成分

元 素	克/升	元 素	克/升	元 素	克/升	元 素	克/升
Ni	80	Mn	0.09	Pb	0.004	SO_4^{2-}	250
Co	19	Zn	0.03	Na	17.5	Cl^-	8.34
Fe	16	Mg	0.11	Si	0.33	pH	1.5~2.0
Cu	0.4	Ca	0.02				



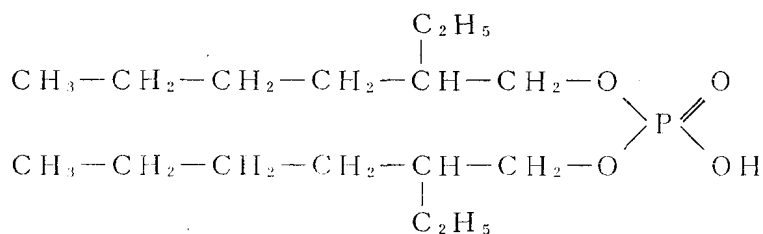
因此,只要严格控制操作条件,在不稀释的条件下,钴渣溶液中形成过滤性能良好的黄钠铁矾渣是完全可能的。

除铁反应在装有加热盘管的机械搅拌釜内进行,操作温度为 95°C ,加入氯酸钠使溶液中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后,再加入碳酸钠溶液。要严格控制加碱速度和溶液的 pH 稳定、最后用硫氰化钾检查溶液中的 Fe^{3+} ,无显色反应时停止加碱,除铁结束。铁渣的过滤性能良好,洗涤后的渣中含钴0.3%,镍0.5%,铜0.2%和铁30%。除铁后的溶液中的铁含量为 $0.005\sim 0.05$ 克/升,其它金属含量的变化不大。钴镍的回收率和铁的去除率均大于99%。

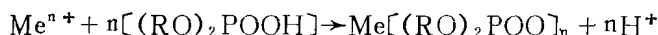
(三) P-204萃取

萃取工艺能选择性地分离金属并实现连续化操作,萃取剂P-204具有性能稳定、价格便宜等优点。因此,近几年来,国内、外在硫酸溶液中采用P-204萃取去除金属杂质和分离镍钴做了一系列的研究,取得较好的效果,并开始在实践上应用。

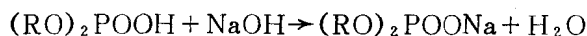
P-204为烷基磷酸萃取剂,其学名为二·2·乙基己基磷酸(D-2-EHPA),结构式为:



在萃取过程中P-204的 H^+ 与溶液中的金属离子交换生成疏水性的P-204金属萃合物而进入有机溶剂中, H^+ 进入溶液中,其反应式为:



在一定的条件下金属的萃取与平衡 pH 值有很大的关系。P-204能萃取多种金属,其顺序为: $\text{H}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{++} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 。水相中位于前面的金属可将有机相中位于后面的金属置换。为了保持在某一 pH 下萃取某一金属,而不受萃取过程中 H^+ 变化的影响,用氢氧化钠将P-204转化(即皂化)为钠盐:



萃取金属。控制P-204的皂化率和用量以及萃取温度等可将多种金属分离。

1. 萃取除杂质

除铁后的溶液含有少量铜、铁、锰、锌等杂质金属,采用P-204萃取可同时将其去除。

萃取除杂质在多级混合澄清槽内连续分馏萃取。有机相为10%的P-204磺化煤油溶液,用氢氧化钠皂化。料液为黄钠铁矾法除铁后溶液。洗钴溶液,反萃铜溶液和反萃铁溶液皆为盐酸溶液。

萃取过程中获得的溶液见表2。用P-204萃取能有效地去除铜、铁、锰、锌,钙则不能完全去除。在水相内循环的混合澄清槽内反萃取铜和铁,可使金属富集。氯化铜溶液中还含有一定量的钴,采用氯化铜溶液回流洗钴的方法可提高铜钴的分离效果。

表2 除杂质后溶液成分

金 属	硫酸镍钴溶液, 克/升	氯化铜溶液, 克/升	氯化铁溶液, 克/升
Ni	74.39	0.14	0.07
Co	18.32	37	
Cu	0.004	35	
Fe	0.001	0.1	4.78
Mn	0.002	6.6	
Zn	0.002	1.28	
Ca	0.09	20	

2. 萃取分离镍钴

在P-204萃取分离硫酸镍、钴过程中,料液中钴、镍比和温度越高越有利于钴、镍分离。因此,国内、外用P-204萃取分离钴、镍都是在钴高镍低($Co/Ni=4\sim5$)的料液和加温($40\sim60^{\circ}C$)的条件下进行的^[1]。在镍高钴低的料液中,用P-204萃取能否使钴、镍较好地分离尚没有见到详细报导。C.E.O'Neill等人认为:在镍高钴低的硫酸溶液中,用P-204萃取分离镍、钴要达到含镍的溶液的镍、钴比 $Ni/Co\geq 200$ 是比较困难的^[2]。钴渣恰恰是镍高钴低($Ni/Co=4\sim5$)。因此,对这种料液用P-204萃取分离镍、钴是本研究的重要课题。

J.E.Barnes等研究认为:料液中钴含量和温度对P-204萃取分离钴、镍效果的影响是因为在萃取过程中钴在不同的浓度和温度下与P-204形成不同结构的有机萃合物的结果^[3]。在低浓度和常温下,钴与P-204形成不易萃取的桃红色八面体态的 $[(RO)_2POO]_2Co\cdot 2H_2O$,在提高浓度和温度时,钴与P-204形成易于萃取的蓝色四面体态的 $[(RO)_2POO]_2Co$ 。镍在萃取过程中形成八面体态的 $[(RO)_2POO]_2Ni\cdot 2H_2O$,不受浓度和温度的影响。因此,要达到钴、镍分离就要在萃取过程中使其形成结构和萃取性能不同的有机萃合物。

为了验证上述论点,进行了不同钴、镍比的料液和萃取温度对钴、镍分离效果的影响的试验。结果见表3、图2和表4、图3。

针对钴渣溶液高镍低钴的特点,采用了在 $50^{\circ}C$ 下以P-204萃取钴和氯化钴溶液回流洗镍的方法使镍、钴分离,达到了硫酸镍溶液中 $Ni/Co\geq 200$,满足了返回镍电解系统的要求,同时氯化钴溶液中 $Co/Ni=1000\sim 2000$,达到和超过了文献报导的类似工艺得到的指标。

制取镍皂、萃钴和回流洗镍、反萃钴皆在多级混合澄清槽内进行,萃取温度为 $50^{\circ}C$ 。有机相为25%的P-204磺化煤油溶液,用氢氧化钠皂化。料液为除杂质后溶液,制取镍皂和洗镍溶液分别为本工序获得的硫酸镍和氯化钴溶液,反萃钴液为盐酸溶液。

萃取分离镍钴过程获得的氯化钴、硫酸镍和硫酸钠溶液成分见表5。采用氯化钴溶液

表 3 料液的镍、钴比对分离效果的影响

镍钴比, Ni/Co	分离系数, $\beta_{Co/Ni}$	钴镍比, Co/Ni	分离系数, $\beta_{Co/Ni}$
136	3.0	0.85	133
50	3.2	1.06	172
23.2	5.0	1.42	207
11.3	7.0	1.85	212
5.47	14.7	2.7	223
3.71	54.6	3.7	235
2.15	100	11.2	239

表 4 温度对镍钴分离效果的影响

温度, $^{\circ}\text{C}$	22	32	41	51	59
分离系数 $\beta_{Co/Ni}$	1.56	1.75	2.1	3.7	5.5

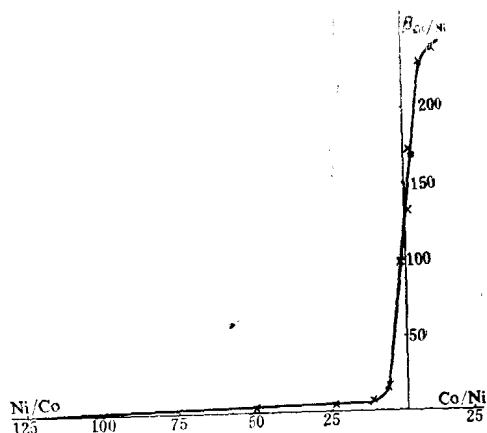


图 2 料液的钴、镍比与分离效果的关系曲线

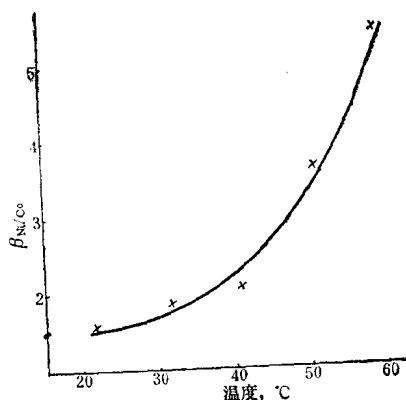
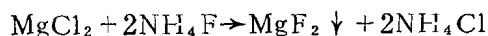
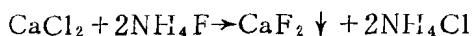


图 3 温度与钴、镍分离效果的关系曲线

回流洗镍大大地提高了氯化钴溶液中的钴、镍比，并随着洗镍的氯化钴溶液的钴、镍比提高，产品氯化钴溶液的钴镍比也相应地提高。采用P-204镍皂萃取分离镍、钴可以提高硫酸镍溶液中的镍离子浓度和排除部分钠离子，并可回收硫酸钠。

（四）氟化铵除钙、镁及氧化钴粉的制取

氧化钴粉中钙、镁含量有一定的要求。P-204萃取只能去除料液中的部分钙，不能去除镁。因此，氯化钴溶液中的钙镁，必须在沉淀草酸钴前除去。氟化铵能使钙、镁沉淀为不溶性的氟化物沉淀：



钴则不形成氟化物沉淀。氯化钴溶液中的钙和镁用氟化铵沉淀后，含量均降至0.01克/升。氟化钙、镁渣量很小，钴的回收率高于99%。

除钙、镁后的氯化钴溶液用草酸铵溶液将钴沉淀为草酸钴：

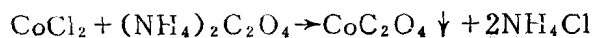
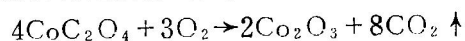


表 5 氯化钴、硫酸镍、硫酸钠溶液成分

名 称	氯化钴, 克/升	硫酸镍, 克/升	硫酸钠, 克/升
Ni	0.02	82.62	0.02
Co	81.91	0.30	0.01
Cu	0.0028	0.004	0.004
Fe	0.0022	0.0014	0.003
Mn	0.003	0.001	0.0012
Zn	0.0011	0.001	0.001
Ca	0.11	0.01	0.008
Mg	0.34	0.015	0.001
Pb	0.001	0.002	<0.002
Na	0.028	27.13	46.05
Si	0.019	0.22	0.15
Cl ⁻	128.2	22.66	8.15
SO ₄ ²⁻	0.19	192.44	92.34
pH	3.15	4.7	5.0

草酸钴在450°C下煅烧成树枝状氧化钴粉 (见图4):



氧化钴粉的质量分析见表 6。

表 6 氧化钴粉质量分析, %

Co	74.4	Fe	0.0031	Zn	<0.002
Ni	0.02	As	<0.001	Mg	0.007
Mn	0.002	Cu	0.0081	Si	0.004
Ca	0.0035	S	0.0015	C	0.05
Na	0.004	Pb	<0.002	松装比重	0.48

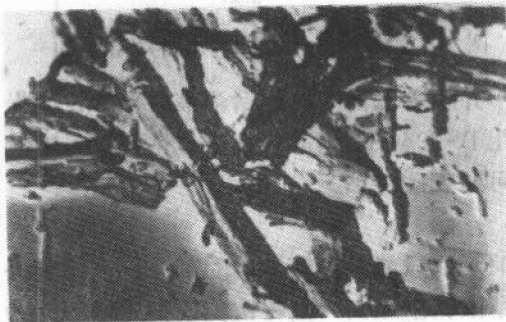


图 4 氧化钴粉 ×5000

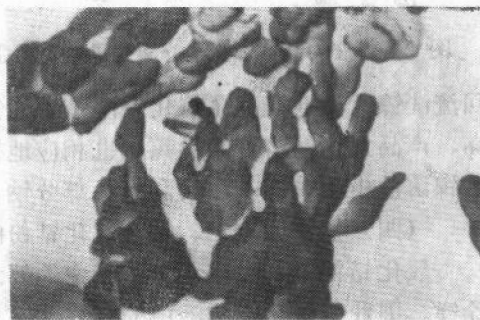


图 5 钴粉 ×5000

得到的氧化钴粉用氢气还原即产出钴粉 (见图 5)。

三、技术指标和经济效果

试验流程的钴、镍回收率列入表 7。根据估算, 氧化钴粉的产品成本为 56000 元/吨钴, 其中加工费为 33000 元/吨钴。生产车间建成后, 投资可在一年内返本。

表 7 钴 镍 的 回 收 率

工 序	钴, %	镍, %
还原溶解	99	99
黄钠铁矾除铁	99	99
萃取除杂质	98.5	99
萃取分离镍、钴	99	99
除钙镁	99	
沉淀草酸钴	99	
煅 烧	99	
总回收率	92.74	96.06

四、问 题 讨 论

1. 在不同的钴镍比条件下, P-204和钴、镍形成结构不同的萃合物, 影响分离效果, 所以P-204萃取分离钴、镍工艺对料液中的钴、镍比是有一定要求的。对高钴低镍 ($\text{Co}/\text{Ni}=4\sim 5$) 的料液, 用单一萃取方式就可分离钴镍; 对高镍低钴 ($\text{Ni}/\text{Co}=4\sim 5$) 的料液要达到分离的目的就要采取萃取和回流洗涤的方式。试验证明此种方式可使镍、钴比为8的料液实现分离。料液中的镍、钴比再大时, 采用P-204萃取分离镍、钴虽然不是不可能的, 但要强化工艺, 要在工业实践上应用是比较困难的。

硫酸镍溶液中 $\text{Ni}/\text{Co}\geq 200$, 当然不是钴、镍分离的理想效果。但在金川的条件下已达到返回镍电解系统的硫酸镍溶液的要求, 经氯气除钴后, 可直接电解回收镍, 同时钴以钴渣的形式回收。

萃取后的硫酸镍溶液含有微量的P-204, 直接用于电解时影响电镍质量。采用油水分离, 活性炭吸附以及氯气除钴等方法可降低硫酸镍溶液中的P-204含量。试验证明: 电解经上述处理的硫酸镍溶液, 可得到质量良好的电镍。

采用P-204萃取分离镍、钴工艺可以扩大产品种类。含钴的有机相用盐酸反萃取得到氯化钴, 用硫酸反萃时得到硫酸钴。除本试验的产品氧化钴粉外, 也可用蒸发结晶法制取氯化钴或硫酸钴盐; 用电解法可制取金属钴; 用氢还原法可制取金属钴粉。

P-204钴取分离镍、钴需要在加温的条件下进行, 为其不足之处。在生产上对加温、通风以及安全防护等都应采取相应的措施。

2. 本工艺中的废渣和废水做到了综合利用和相应处理。除铁的黄钠铁矾渣, 除钙镁和除氟的氟化渣均送到镍系统的备料工段处理。氯化铜溶液经处理后送至铜、镍合金工段回收。渣的洗水和反萃取铁的盐酸溶液返回钴渣还原溶解工序。含氟废水用石灰处理。硫酸钠溶液可结晶成芒硝加以回收。

参 考 文 献

- [1] Ritecy, G. M., CIM Bull, Vol. 68, Jan. 1975. 111~123.
- [2] O'Neill, C. E., Trans. of The Can. Inst of Min and Met. and the Mining Society of Nova Scotia, Vol. XXIX 1976. 142~148.
- [3] Barnes, J. E., J. of inorganic and nuclear chemistry, Vol. 38, 1976. 1065~1067.

竖罐炼锌技术的发展

葫芦岛锌厂 周凌云

摘 要

葫芦岛锌厂是采用竖罐蒸馏法的炼锌厂。近十几年来,根据本厂的实践,对生产工艺进行了一系列改革,并创建了巨型竖罐,现在单罐能力为原设计炉型的六倍;锌总回收率达到了国际炼锌先进水平。此外,实现了全过程的机械化、利用余热发电;综合利用和环境保护方面也有新进展。因此,锌的成本是国内目前各种炼锌方法中最低的。展现了以廉价煤为主要能源的竖罐炼锌法新的前景。

本文重点介绍了工厂技术发展概况,简明地论述了近期主要的技术改革经验和成就,并提出了今后竖罐炼锌技术发展的新动向。

葫芦岛锌厂是采用竖罐蒸馏法生产金属锌的大型炼锌厂。解放后,该厂经工艺试验和设备整修,于1951年恢复生产。二十多年来,该厂按照国内资源和能源的特点,经过不断挖潜、革新、改造和扩建,生产和技术水平都有大幅度提高。七十年代以来,该厂总结生产实践,创建了高生产力的大型竖罐。在此基础上又进行了一系列大胆变革,扩大了全系

表 1 竖罐炼锌工厂技术经济指标对比

指标名称	单 位	葫芦岛锌厂	国外A厂	国外B厂	国外C厂
竖罐座数	座				
竖罐尺寸	米	小 $2.768 \times 0.31 \times 8$ 中 $2.768 \times 0.31 \times 10.960$ 大 $4.610 \times 0.31 \times 10.960$	$2.748 \times 0.305 \times 11.437$	$2.438 \times 0.254 \times 11.276$	$2.235 \times 0.254 \times 9.042$
竖罐受热面积	米 ²	小40 中60 大100		54.98	40.417
年生产能力	万吨/年				
炉日产量	吨/炉日	(小)7.5,(中)11, (大)20	10	8.9	6.3
炉生产强度	公斤/米 ² ·日	185~200	160	160	—
罐渣含锌	%	<1	3~5	2.5~3	—
团矿单耗	吨/吨锌	3.2	—	—	—
冷凝效率	%	95~96	96	97	—
还原煤单耗	标煤吨/吨锌	0.89~0.93	0.96	—	—
竖罐锌回收率	%	98.5~99	>95	—	—
锌总回收率	%	95~96	93~94	94	—
竖罐燃料单耗	标煤吨/吨锌	0.51~0.57 (发生炉煤气)	焦炉煤气折标煤 0.332	天然气折标煤 0.343~0.514	天然气折标煤 0.430~0.500

统生产能力,在炼锌技术上,很多方面已进入了世界炼锌先进行列。其综合技术经济指标如表1。

目前,该厂拥有的竖罐为建厂初期的2.5倍。竖罐回收率98.5~99%,罐渣含锌1%以下,锌总回收率95~96%;大型化竖罐日产锌20吨,炉年产量为原设计炉型的六倍左右,比当今世界上最大的竖罐还高一倍多。此外,节约能源、综合利用和环境保护方面也有新的进展,展现了竖罐炼锌法新的活力。

本文将重点介绍该厂近期的主要改革和发展概况,并提出该厂今后技术发展动向。

一、高温沸腾焙烧技术的新发展

国外的竖罐炼锌厂,一般沿用两段焙烧法焙烧锌精矿。早在五十年代中期,该厂曾独创地采用沸腾焙烧新技术进行高温氧化焙烧成功,所产烧矿含硫、铅、镉都很低,可以直接作为竖罐的物料,成为国际先进焙烧技术。高温沸腾焙烧技术的特点是在较高床层温度(1080~1120℃)下,一次达到锌精矿死焙烧的要求。这种方法具有生产强度大,生产能力高,烧矿质量好,烟气含二氧化硫浓度高等优点。

该厂的高温沸腾焙烧技术近期又有了新发展。沸腾炉已逐步向大型化发展,由原来的18.66米²,改成26.6米²、36米²,生产能力成倍增长,炉体结构由直立型改成扩散型,烟尘率、大大地降低;床层的排热水套和炉气的水冷却器改成汽化冷却器,继而改成中压余热锅炉。

改进的高温沸腾焙烧的主要技术经济指标如表2。

表2 高温沸腾焙烧技术经济指标

指 标 名 称	单 位	18.66米 ²	36米 ²
炉 型		直 立 型	扩 散 型
炉子处理能力	吨/米 ² ·日	6.5~7	6.5~7.5
过剩空气系数	%	5~10	5~10
沸腾层直线速度	米/秒	0.6~0.7	0.6~0.7
沸腾层温度	℃	1070~1100	1080~1120
烧矿产出率	%	63~67	66~69
烟 尘 率	%	22~25	18~20
脱 镉 率	%	90~95	95以上
脱 铅 率	%	60~75	70以上
脱 硫 率	%	98±	98~99
锌回收率	%	99.5	99.5
炉气二氧化硫浓度	%	10~12	10~12

二、强化竖罐冶炼强度,降低罐渣含锌

为了提高竖罐冶炼强度,工厂曾对团矿和竖罐供热作了许多研究工作,如对制团的煤种选择,矿、煤粒度选择,团矿干燥与焦结的工艺条件的选择;在竖罐供热上,稳定煤气的质与量,提高竖罐加热温度的均匀性与稳定性;特别是采取配入一定比例的焦炭,与团矿混同加入竖罐;从竖罐下部送入一定空气量,以强化罐内团矿传热和反应气体的定向扩

散等，曾大大地提高了冶炼强度，单位罐壁受热面积生产强度达到120~160公斤/米²·日，罐渣含锌一般在2~3%，超过了原始设计120公斤/米²·日的水平，接近了国际水平。

近十多年来，工厂通过科学实验和生产实践，制定了“精料高温”的操作方针，实施一系列技术措施，生产强度又提高18~24%，单位受热面积生产强度最佳值达到220公斤/米²·日，竖罐回收率达到99%。此外，从1971年起撤消了竖罐加焦炭的工艺，每年节约8000吨冶金焦。主要改革简述如下：

(一) 优质团矿的制备

制团是竖罐炼锌的主要环节之一，优质团矿是提高竖罐冶炼强度的重要因素。要求团矿在竖罐整个冶炼过程中能保持完整状况，以增强罐内物料间热量传递，增强反应过程气体的扩散，以利于物料反应速度的加速进行。

制造优质团矿的主要措施：

1. 改变单一煤种配料，实施混合选配，扩大煤源

该厂过去长期选配本溪主焦煤作还原剂用煤，对生产起过很大作用。但实践证明，采用混合配煤，即以部分焦煤为骨料，配之以肥煤不仅能节约焦煤，开拓煤源，而且在团矿质量和蒸馏炉冶炼强度方面，较之用单一煤种又有进一步提高。表3、表4是该厂采用肥煤与本溪焦煤混配制团的结果。

表 3 单一煤种与混合配煤制团生产试验结果

配 煤 类 别	焦结矿强度 公斤/厘米 ²	焦结返粉率 %	生团矿单耗 吨/吨锌	炉日产量 吨/炉·日	残 渣 含 锌 %
单一本溪焦煤	475	2.14	3.198	5.632	1.23
肥煤：本溪焦煤 2：1	625	1.83	3.204	5.846	1.15

表 4 该厂使用的还原煤特性

煤 别	固定炭 %	挥发物 %	灰 分 %	硫含量 %	灰熔点 ℃	焦 结 性 能			软 化 温 度，℃		
						x值	y值	焦结性	开始	固化点	范围
本溪焦煤	68~72	17~19	11~13	<1	>1300	28	17~20	6号	390	480	90
肥煤	54~58	27~33	11~13		>1250	26	28~31	6~7号	330~350	330~380	30~50
肥煤：焦煤 2：1	58~62	22~26	<13		>1250	20~25	23~26	>6	300~330	470~500	170~200

2. 改变煤与矿的粒度

物料的粒度，与生团矿和焦结团矿的强度都有密切关系。细物料颗粒间接触面积加大，团矿的紧密程度改善，既有利于焦结，又利于过程中团矿化学反应的强化，还原效率也相应提高。但颗粒又不宜过细，否则，也会产生团矿碎裂、剥落和表面脱落等现象。

过去该厂焙烧矿由对辊破碎机加工，后改用球磨机细碎。200目以下的，由过去的25~35%提高到50~60%。还原煤的粒度也由鼠笼式破碎机控制，全部通过14~20目，并使200目以下的组分占总量的25~35%。由于由粗改细，并规定了合理的粒度组成，使团矿耐压强度相对提高了200公斤/厘米²，炉日产量也相应提高。当前，该厂采用的煤、矿粒度级别如表5。

表 5 还原煤及混合矿磨碎后的粒度组成

类 别 \ 粒 度	+ 60	+ 100	+ 120	+ 180	+ 200	- 200
通过 (-14目) 的煤粒度组成, %	31.9	20.45	2.75	10.7	5.15	28.95
混合矿的粒度组成, %	6	8.8	5.70	18.8	6.7	51

3. 强化以碾磨为主的制团加工操作, 提高团矿成型质量

竖罐炼锌的制团工艺的特点是低压多段成型。除配料因素外, 碾磨工艺又是直接影响团矿质量优劣的关键性一环。根据实验, 物料碾磨遍数与团矿质量的关系如表6。

表 6 物料碾磨遍数与团矿质量的关系

碾磨遍数	第一次		第二次	
	干团比重	焦团强度 公斤/厘米 ³	干团比重	焦团强度 公斤/厘米 ³
1	1.89	299.5	1.82	250.1
2	1.96	332.5	1.89	299.5
3	2.00	390.7	2.00	354.5

从表 6 可见, 团矿强度随着物料的碾磨遍数而增加。此外, 在制团工艺上, 实现连续混料、提高制团成型压力、改进团矿干燥和焦结工艺条件等都有利于团矿质量的提高。

(二) 强化罐壁传热, 加速罐内反应速度

强化竖罐冶炼强度的另一方面的重要因素, 是强化罐壁传热, 增加罐内反应速度。这方面的经验是:

1. 提高竖罐燃烧室温度指标, 提高到 1260~1340°C。改变废气出口流向, 促进上下温度均匀分布。
2. 研制并使用异型炭化硅砖, 代替原标准型炭化硅砖, 相对增加竖罐侧壁受热面积 24%, 生产能力提高了 7%, 罐渣含锌降低 2%。
3. 提高炭化硅砖传热系数, 提高到 12 大卡/米²·度·时, 增加单位面积传热能力。

三、改造竖罐, 向大型化发展

竖罐蒸馏炉是炼锌工艺的主体设备, 每座蒸馏炉产量是衡量竖罐炼锌水平高低的主要标志之一。除了物料条件和供热条件以外, 竖罐生产能力还决定于罐壁受热面积的大小。因此, 国外竖罐炼锌厂采取了增加竖罐高度和长度来提高生产能力。但是, 自五十年代以来的二十多年间, 各国一直沿袭由美国首创日产九吨的大型竖罐, 最大的罐壁受热面仍受限在 60 米²左右, 最高炉日产量也只有 10 吨, 而且罐渣含锌高达 3~5%。

葫芦岛锌厂原有竖罐长 1.89 米, 宽 0.31 米, 高 8 米, 有效受热面 28 米², 设计能力 3.6 吨/炉·日, 1000~1200 吨/炉·年。历年来, 该厂的罐高与罐宽未改变, 只把罐的长度由原炉长 1.89 米逐步增加到 2.1 米、2.45 米, 直至 3.088 米, 其受热面积也只有 44 米²。结果罐裂严重, 炉龄缩短。七十年代初期, 该厂在总结、分析多年生产实践的基础上, 创造了一种新的大型竖罐蒸馏炉, 在罐渣含锌 1% 的前提下, 单炉日产量平均可达 20 吨, 是目前国外最