

有色金属冶炼 技术与节能

〔日〕日本有色冶炼技术及能源研究委员会 编

金锡根

丛建敏 译

刘远有

冶金工业出版社

(京) 新登字036号

内 容 提 要

本书译自日本有色冶炼技术及能源研究委员会编的研究报告集《非鉄製錬技術と省エネルギー》(1985年版)。

本书重点介绍了日本有色冶炼工艺技术和能源利用方面的研究开发情况以及现有企业的技术改造措施,充分反映了日本有色冶金行业冶炼技术和能源利用技术的发展现状。全书共收集了34篇研究报告,涉及了五大方面的内容: 1. 有色冶炼技术与能源利用的研究与开发; 2. 有色冶炼新工艺; 3. 有色冶炼中的煤炭利用技术; 4. 有色冶炼的热回收技术; 5. 有色冶炼的节电技术。

有 色 金 属 冶 炼 技 术 与 节 能

〔日〕日本有色冶炼技术及能源研究委员会 编

金锡根

丛建敏 译

刘远有

*

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

*

850×1168 1/32 印张9 7/8字数261千字

1992年2月第一版 1992年2月第一次印刷

印数 00,001~2,000 册

ISBN 7-5024-0874-6

TF·206 定价7.30元

译者序

70年代的石油危机使能源价格不断上涨，这对当时日本有色冶金工业的发展产生了极大的冲击与威胁。为了摆脱困境，日本各冶炼厂开始重新考虑能源问题，并在节能、代用能源的开发方面开展了一系列研究工作，改进了传统工艺技术，采取了不少实际措施，取得了明显的效果。日本大学界也积极配合，与产业界一起共同努力开展了有关能源方面的研究工作，他们着重开展了诸如煤的气化、氢能等新能源的利用方面的开发性研究，进而开展了全面考虑环保与节能的连续熔炼和直接熔炼等冶金新工艺的研究以及冶金反应学的基础性研究。

考虑到能源在有色金属冶炼中的重要性、多样性，并且为了能通过产业界与大学界的合作，有计划、有目标地解决所存在的问题，促进生产不断地向前发展，在日本矿业振兴会的赞助下，日本矿业学会于1982年设立了“有色冶炼技术及能源研究委员会”，其成员都是日本一些著名大学的知名学者及各矿业或金属公司的技术负责人。委员会成立后，即召开委员会会议研究节能对策和措施，制订出了具有奋斗目标的“三年计划”。通过几个“三年计划”的执行，研究工作取得了很大的进展。

从第二次委员会会议开始，产业界委员和大学界委员都做了有关现场技术改进的详细报告，发表了与节能有关的研究成果。这本论文集就是根据大学界与企业界的专家在该委员会会议上发表过的1985年以前的有关节能、新能源开发、冶炼新工艺和热能综合回收方面的开发研究报告以及技术改造及其实施情况的总结材料编辑出版的，它的针对性很强，能密切配合生产实际，具有实用价值。这些资料对我国冶金工业，尤其是对有色冶金工业的发展和老企业的技术改造都具有参考价值 and 实际意义。

本书由金锡根、刘远有、丛建敏译，赵连兴审校。读者对象为从事有色金属冶炼专业的教学、研究和实际生产的教师、研究人员和工程技术人员。

译 者

1990年 11 月

目 录

译者序

1	关于从硫化氢中回收氢的研究.....	1
2	直接炼铅法的节能效果.....	18
3	锌电解的节能(铅合金阳极的作用).....	33
4	论资源循环中的能源.....	48
5	喷吹炼锌法.....	57
6	铅碱性电解中铅的析出.....	67
7	氧气传感器在冶炼中的应用及 SO ₂ 传感器的开发...71	
8	电解精炼的溶液环流操作.....	80
9	直接炼铅法的理论基础.....	95
10	冰铜—炉渣分离特点.....	108
11	铅锌密闭鼓风炉 (ISP) 的鼓风空气除湿生产... 120	
12	精炼炉的重油还原.....	129
13	铜的富氧熔炼.....	132
14	利用细菌氧化改善烟尘的湿法处理工艺.....	138
15	铜PS转炉的复合吹炼.....	145
16	CO浓度的控制与闪速电炉炉渣铜损失的降低... 157	
17	反射炉烧煤的生产情况.....	165
18	利用焦粉的闪速炉冶炼工艺.....	178
19	铅锌密闭鼓风炉 (ISP) 的烟气利用.....	185
20	东予冶炼厂的闪速炉粉煤冶炼.....	196
21	日向冶炼厂的用煤冶炼工艺.....	207
22	利用废轮胎和煤的反射炉冶炼工艺.....	214
23	密闭鼓风炉冷却流槽中熔融铅热量的回收.....	224

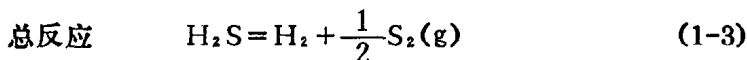
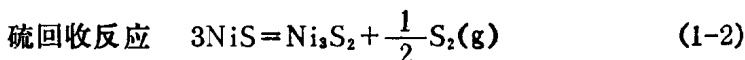
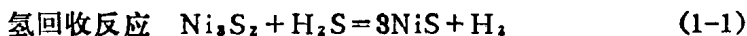
24	冷却盘管在湿式沸腾焙烧炉热量回收中的应用...	233
25	熔渣显热的回收.....	239
26	闪速炉的上升烟道向废热锅炉的改造.....	245
27	闪速电炉上升烟道向锅炉的改造.....	247
28	铜转炉熔融渣中废热的回收.....	254
29	饭岛冶炼厂的节电工作.....	260
30	利用可控硅 (V.V.V.F) 控制硫酸鼓风机 机的尝试.....	266
31	处理锌浸出渣的烧结—电加热法向回转窑 法的转换.....	269
32	锌冶炼的节能管理.....	278
33	用于生产高品位氧化铁的回转窑的节能.....	288
34	竹原冶炼厂的节能活动.....	294
附录	能源价格的变动情况 (1970~1984年)	309

1 关于从硫化氢中回收 氢的研究

北海道大学工学部金属工学科 田中时昭

1.1 绪 言

作者以开发硫化矿处理新技术以及对作为氢源的含硫天然气进行利用为目的,用硫化镍作触媒对下述硫化氢的二段热化学分解循环系统进行了研究。



应用上述循环系统时,存在下面两个问题:

第一,对于硫化产物NiS,由于热分解时组成成分发生变化,熔点降低,因而熔融的粉末粒子将会凝集成块状,这将对脱硫产生明显的阻碍作用。为了提出改善措施,作者曾经对将NiS分散于Al₂O₃粉末中的方法进行了研究。然而,由于Al₂O₃本身与氢的生成无直接关系,因此若能采用一种既具有生成氢气的机能,又可以防止因硫化镍的熔融而产生上述阻碍作用的硫化物来替代Al₂O₃,则最为有利。

第二,在由硫化镍与Al₂O₃组成的粉末固定充填层中,若充填量增多,则在硫化镍减压热分解时,充填层内的压力损失将增大。现已查明,采用对粉状物进行搅拌比提高真空度更能有效地

促进脱硫。

依据上述实验结果，本研究采用了以钴的硫化物替代 Al_2O_3 的方法，并且为了解决上述的第二个问题，作者针对使用将硫化镍混入硅藻土中制成球团的方法进行了研究。

1.2 用钴的硫化物替代氧化铝的研究

1.2.1 实验装置与实验方法

基于以下两个原因，作者选择了钴的硫化物来替代氧化铝：

(1)与Ni-S系的硫化物比较，钴的硫化物熔点高；(2)钴的低硫化物与硫化氢之间的反应，从热力学上看，可以获得较高的氢平衡浓度。

试料配制：取约16g无水的特级 $NiCl_2$ （相当于 $10gNi_3S_2$ ），再加入一定比例的 $CoCl_2 \cdot nH_2O$ ，混合均匀后于 $700^\circ C$ 时，在 H_2S 气流中硫化3h即可。

实验装置简图示于图1-1。实验时将上述混合硫化物粉末充填入内径为25mm的石英反应管3的部位。采用流量为 $90m^3/h$ 的中继泵对试料进行减压热分解。这时以 $50cm^3/min$ 的流速通入氩气Ar，生成的硫蒸气在冷凝器5中凝结。减压时，压力 p 为

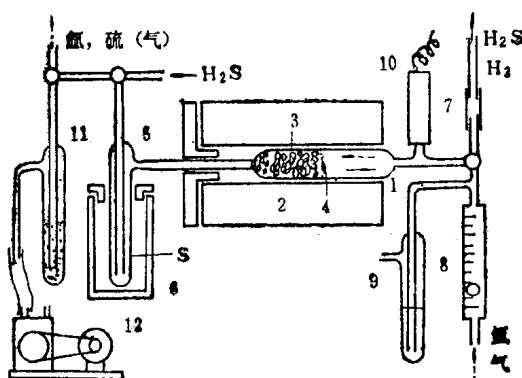


图 1-1 试验装置简图

- 1—反应管；2—电炉；3—硫化镍；4—石英棉；5—硫冷凝器；
6—低温浴锅；7—气体取样管；8—流量计；9—溢流口；10—真空
检测；11—烟尘检测；12—真空泵

2000Pa左右。分解终了时，通入Ar后，温度降至硫化温度，再以15mL/min的流速通入H₂S进行硫化，以后再重复同样操作。

硫化时，对气体出口处H₂与H₂S浓度的测定方法是用微量注射器在7处取出一定量气样，用气体色谱分离法进行定量分析。反应时间、热分解与硫化时间各为1h，试样粒度为-250目。充填层长度约为30mm。

1.2.2 实验结果

1.2.2.1 Co-S系硫化物

由Co-S系硫化物的硫化与减压热分解生成物的X线衍射可知，用单一钴的硫化物回收氢的系统由下列反应组成：

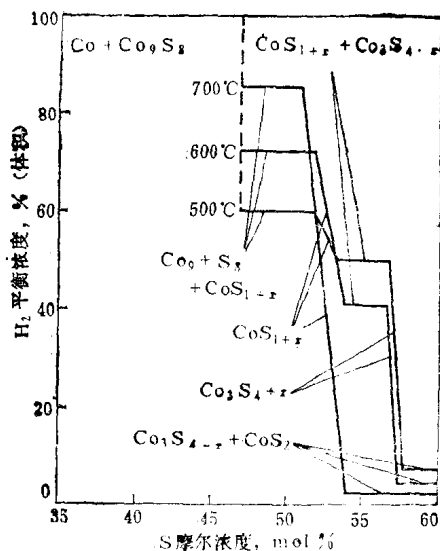
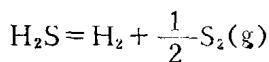
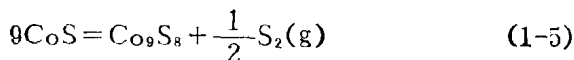
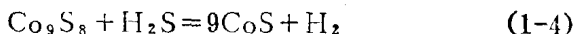


图 1-2 氢平衡浓度与Ni-S二元系中硫含量之间的函数关系

反应(1-4)在500~700℃区间内进行,氢平衡浓度为60~80%,此时能够获得较高的值(参见图1-2)。然而,在800℃的温度下由 CoS 向 Co_9S_8 解离时,硫的蒸气压为0.1Pa,与NiS时的比较,前者变小。另外在上述系统中,能为氢气发生所利用的硫的

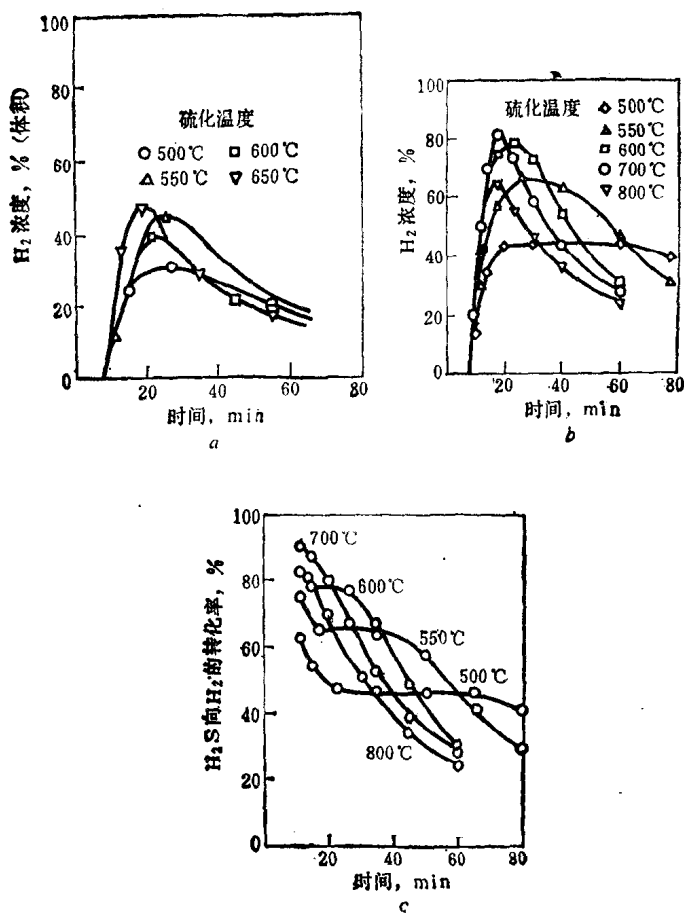


图 1-3 采用钴硫化物条件下硫化温度对氢浓度的影响
(减压热分解1h, Ar50mL/min)

a—热分解温度800℃; b—热分解温度850℃; c—热分解温度850℃

组成带变窄，这是这一系统的一个缺点〔1〕。

用固定粉末层进行反复实验的实验结果示于图1-3。800℃时进行热分解，H₂浓度的最大值不到45%，与镍硫化物时的相比较，前者是相当低的。分解温度提高到850℃时，H₂浓度可升高到80%。另外最佳硫化温度为650℃左右，该值也比镍硫化物时的

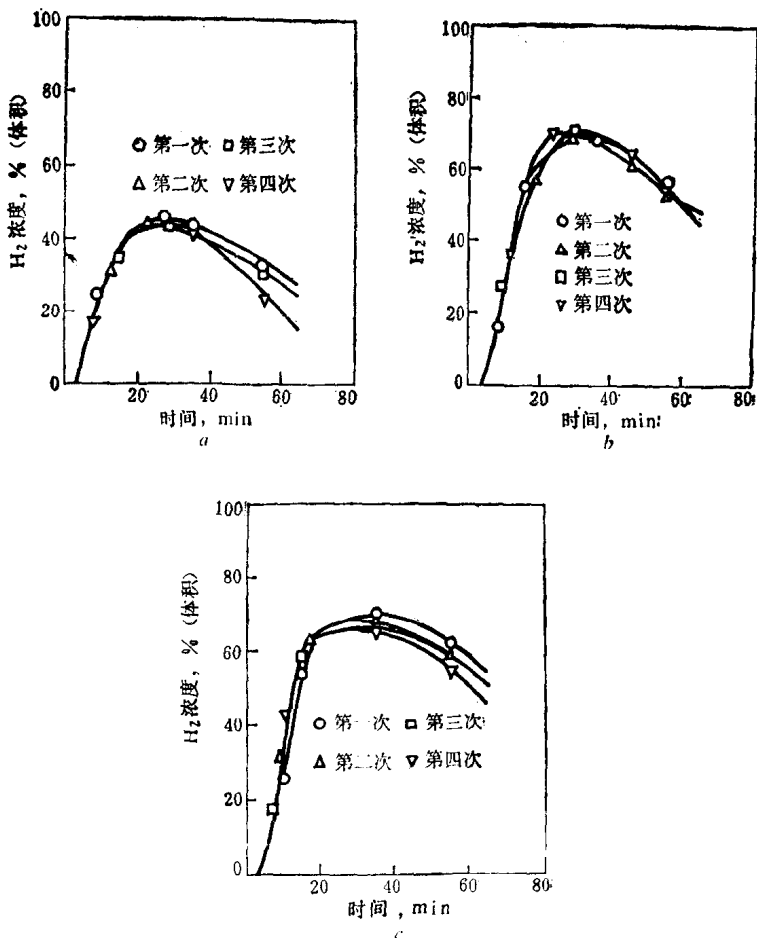


图 1-4 Ni/Co对氢浓度曲线的影响
 (NiS·CoS_{1.0539}, 800℃减压分解, 500℃硫化)
 a—Ni/Co=1; b—Ni/Co=2; c—Ni/Co=3

偏高。反复进行循环实验，结果没有发现氢浓度降低。

在硫化反应初期，由于有氩气残留在反应管内，因此在讨论问题时，还是 H_2S 向 H_2 的变换率—时间曲线比氢浓度曲线更合适。

将对应于图1-3b的变换率曲线在图1-3c中表示出来，在550°C和600°C条件下曲线停滞部分的氢浓度与 Co_9S_8 和 CoS_{1+x} 的二相共存条件下的氢平衡浓度大体一致。而在700°C与800°C条件下，则没有发现这种停滞现象，而且氢浓度的测定值也比平衡值大大降低。对于这一点，可以认为是在高温时烧结等使试料性质发生变化的缘故。

1.2.2.2 Ni-Co-S系硫化物

作者对Ni/Co为1~3的硫化物试料反复做了循环试验，得到如图1-4的结果。从X线衍射结果来看，试料全部为NiS与CoS的混合物。

800°C热分解时，在Ni/Co为1~3的情形下，发现有烧结存在，且经4h试料完全熔解。Ni/Co在2~3时的氢生成曲线与添加 Al_2O_3 时的几乎相同。Ni/Co为1、硫化温度为500°C时，氢生成曲线与单一钴硫化物时的相近。其原因从表示Ni-S系与Co-S系在500°C时的氢浓度比较的图1-5可以看出。图1-5中，在钴硫化物循环中S组分是在用虚线表示的49.5~51.3%这一狭窄的组成区域内变化的，而在镍硫化物循环时S组分变化区域则为47~51.5%。因此，500°C的两条等温线交点的左侧是钴硫化物的还原区域，其右侧则为镍硫化物的还原区域。而且，在右侧S组分即使发生极小变化也将使氢浓度迅速减少，因此，对氢最大浓度的影响，可能是左侧区域的更大。因而，当Ni/Co比为1时氢浓度整个地降低，这可能是由于 Ni_3S_2 硫化生成的 H_2 又被用于CoS的还原从而被消耗了的缘故。

由这样的实验结果可知，在以800°C热分解为前提条件的场合，添加钴硫化物时的处理条件，是要在能够防止热分解时与镍硫化物熔融有关的一切障碍存在的范围内，在尽量减少钴硫化物

添加量的同时，选定一种使两种硫化物氢平衡浓度之间的差尽量小的硫化温度。

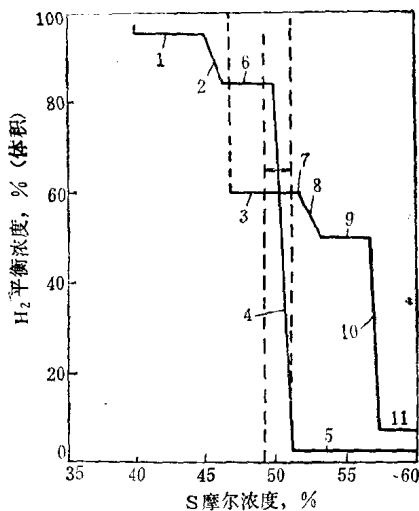


图 1-5 氢平衡浓度与Ni-S、Co-S二元系中硫含量之间的函数关系

- 1— $\text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{Ni}_6\text{S}_{5-x}$; 2— $\text{Ni}_6\text{S}_{5+x}$; 3— $\text{Co}_3\text{S}_8 + \text{CoS}_{1+x}$; 4— NiS_{1+x} ; 5— $\text{NiS}_{1+x} + \text{NiS}_2$; 6— $\text{Ni}_4\text{S}_{5+x} + \text{NiS}$; 7— $\text{CoS}_{1.0576}$; 8— CoS_{1+x} ; 9— $\text{CoS}_{1+x} + \text{Co}_3\text{S}_{4-x}$; 10— $\text{Co}_3\text{S}_{1+x}$; 11— $\text{Co}_3\text{S}_{4+x} + \text{CoS}_2$

1.3 关于采用压制球团的方法进行硫化氢热化学分解的研究

1.3.1 实验装置与实验方法

作为提高氢气浓度的第二种方法，可以采用能迅速将热分解时生成的硫蒸气排除到反应系统外部去的方法。在以前的研究中也曾经采用过减压的方法，但由于采用了固定粉末充填层，充填量增加时，充填层内的压力损失增大。因此作者认为对粉末进行搅拌比提高真空度更能有效地脱硫。为此，在本研究中，作者将硫化镍以微粒状态分散于硅藻土中制成圆筒状的压缩团块($\phi 3 \times$

4mm, 含Ni43.1%)。为了促进团块间隙内硫蒸气的扩散, 实验时作者采用了在减压同时通入少量惰性气体的方法。实验装置简图示于图1-6。

实验时将上述团块装入内径30mm的透明石英反应管内, 采用竖式开闭型电炉进行加热。另外, 为了减小反应管内的盲区(死区), 作者放入了一个内插管, 使反应管变成双重管。在试料进行硫化时, 以15mL/min的流量自反应管底部向取样管6的方向通入 H_2S , 用微量注射器取分析用的气体样以后, 采用气体色谱分析法测定氢的浓度。另外, 在热分解时, 作者一边利用上述压力泵抽出反应管内的气体, 一边利用针形阀3以50mL/min的流量通入氩气。排出的气体经过凝气阀8在管11内进行硫的冷凝。在通氩气的情况下, 反应管内的压力约为400Pa。

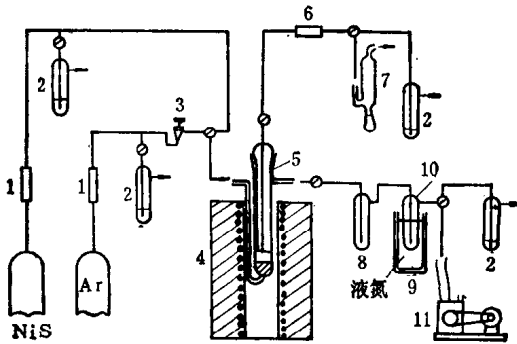


图 1-6 试验装置示意图

- 1—流量计, 2—放气阀, 3—针形阀, 4—电炉, 5—石英反应管,
6—气体取样管, 7—肥皂泡流量计, 8—凝气阀, 9—杜瓦
(Duwar) 保温瓶, 10—硫冷凝器, 11—真空泵

1.3.2 实验结果

团块充填量17g (相当于10g Ni_3S_2), 热分解温度750~800°C, 硫化、热分解时间各为1h。将改变硫化温度时的实验结果与采用粉末充填层时的进行比较, 其结果示于图1-7。图1-7中虚线6是由采用无碳硫化镍与三氧化铝混合物的固定粉末床的试

验得到的；曲线1，2，3，6所代表的热分解温度为800℃；曲线4，5所代表的热分解温度为750℃；对于硫化温度，曲线3所对应的为300℃，曲线1和5所对应的为400℃，曲线2，4和6所对应的为500℃。由图可以明显地看出，使用球团块大大提高了热分解时的脱硫效果，氢浓度也大大提高，这就肯定了使用团块的有效性。

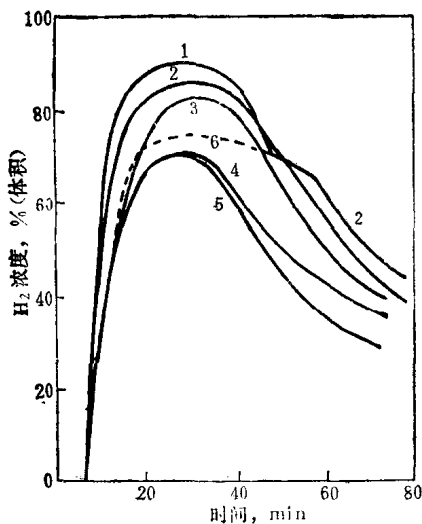


图 1-7 采用硫化镍-硅藻土混合团块与采用粉末充填层二者 H_2S 热化学分解的比较

1.4 使用硅藻土-硫化镍团块的扩大试验

从上述两个实验结果可以看出，曾被看作是反应障碍的硫化镍粉末的烧结及充填层内的压力损失问题已经可以克服，所以作者决定采用上述添加硅藻土的硫化镍团块扩大规模进行试验。

1.4.1 实验方法

试验装置简图示于图1-8。

反应管是用外径48mm的石英管制成的，加料量为120g，装

料高度为 80mm。加热装置采用了内径 70mm 的竖式开闭型管状电炉。炉子的均热区长度为 100mm 左右。

标准试验条件为，分解温度 800℃，分解时间 1h，压力约

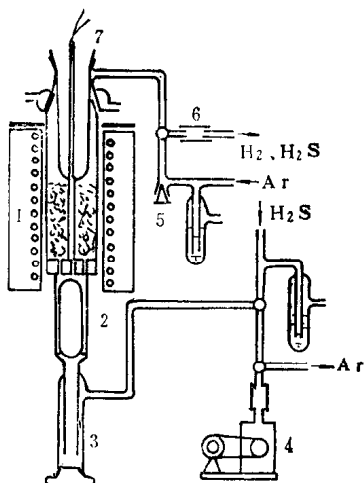


图 1-8 扩大试验装置示意图

1—电炉；2—反应管；3—硫冷凝管；4—真空泵；5—针形阀；
6—取样管；7—热电偶

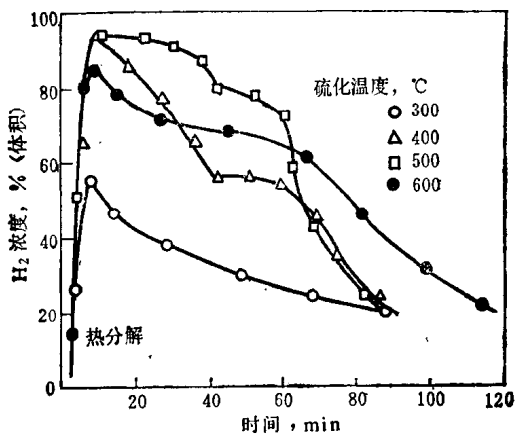


图 1-9 氢浓度与反应时间、硫化温度之间的关系

400Pa, 减压热分解。Ar通入量 $250\text{cm}^3/\text{min}$, 硫化时 H_2S 通入量为 $75\text{mL}/\text{min}$ 。

1.4.2 试验结果

1.4.2.1 硫化温度的影响

在上述标准试验条件下, 作者做了有关硫化温度影响的试验, 取得了图1-9的结果。

最佳硫化温度为 500°C , 500°C 时硫化曲线中反应初期的静滞 H_2 浓度与 Ni_3S_2 和 Ni_6S_5 组分共存时的 H_2 平衡浓度相对应, 而后期的静滞 H_2 浓度是与 Ni_6S_5 和 NiS 组分共存时的 H_2 平衡浓度相对应的。

1.4.2.2 硫化氢通入量的影响

热分解温度 800°C , Ar通入量 $250\text{mL}/\text{min}$ ①, 分解时间 1h , 此时硫化温度 500°C , H_2S 通入量对 H_2 浓度曲线的影响示于图1-10。

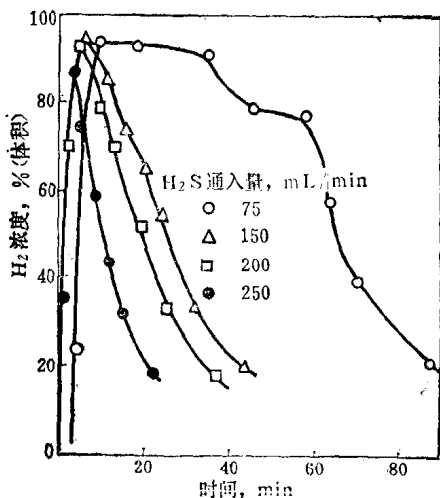


图 1-10 H_2S 通入量对氢浓度的影响

① 原文此处为 $75\text{mL}/\text{min}$, 但对照上、下文及图 1-10, 此处似应为 $250\text{mL}/\text{min}$ 。——译者