

全国第一届冶金过程物理化学 学术报告会论文集

全国第一届冶金过程物理化学学术报告会论文集編輯委员会編

上海科学技术出版社

U311
Q937

全国第一届冶金过程物理化学 学术报告会论文集

全国第一届冶金过程物理化学 編輯委员会 編
学术报告会论文集

上海科学技术出版社

269542

全国第一届冶金过程物理化学学术报告会
论文集編輯委员会

主任委員: 鄒元熾

委 員:

師昌緒	鄒元熾	邵象華
陳家鏞	黃培云	譚慶麟
魏壽崑		

全国第一届冶金过程物理化学学术报告会论文集

全国第一届冶金过程物理化学編輯委员会 編
学 术 报 告 会 論 文 集

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)
上海市书刊出版业营业許可証出093号

商务印书館上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 787×1092 1/16 印張 35 10/16 插頁 4 排版字數 714,000
1965年6月第1版 1965年6月第1次印刷
印数 1—2,100

統一書号 15119·1802 定价(科七) 5.60 元

前 言

中国科学院和中国金属学会为了促进冶金过程物理化学领域内研究工作的开展,并在理论联系实际等方面交流经验起见,于1962年春决定召开全国第一届冶金过程物理化学学术会议,委托中国科学院冶金研究所负责筹备。同年12月7日至12月13日,该会议在上海举行。出席会议的代表62人,列席46人。从参加的研究单位来看,36个单位中产业部门占13个,科学院12个,高等学校11个,因此具有较广泛的代表性。

按照召集单位的决定,此次会议以原始性论文为主,适当包括一些评述性论文。会议共收到论文70篇,其中67篇分3组进行报告及讨论,余3篇作为资料分发参加会议各单位。在会上报告的67篇论文中除有7篇因故未予发表外,其余60篇均收入本论文集。

论文集的编排系按照论文性质分为6个部分:(1)焙烧及流态化,(2)湿法冶金,(3)钢铁冶金,(4)熔渣的性质和结构,(5)金属体系、烧结及凝固,(6)熔盐及氯化冶金。每个部分论文篇数自7篇至14篇不等,这反映了我国冶金过程物理化学的发展已具有比较全面的基础。

但是,从另一角度看,本论文集也反映出我们在冶金过程物理化学这一领域内还存在着一些空白和薄弱环节。例如,放射性同位素的应用,真空冶金和金属的凝固都只有1~2篇,氧气炼钢只有评述性论文1篇。其他如基本热力学性质的测定、熔体中的扩散和熔渣方面的研究等则基本上都还空白。我们希望本论文集的问世,将对今后这一领域内的研究特别在空白和薄弱方面起一定的促进作用。

许多同志参加了本论文集的审查、编辑、制图等工作,特此致谢。

全国第一届冶金过程物理化学学术报告会论文集

编辑委员会

1964年5月

目 录

前 言

一、焙烧及流态化	1
1. 某含铜钴土矿两段硫酸化焙烧过程的研究	3
2. 锌精矿焙烧过程中锌铁化合物间相互作用的研究	12
3. 铁的硫化物在氧化过程中的行为	22
4. 氧化亚钴与硫酸蒸汽反应过程的初步研究	28
5. 硫化物焙烧气体在不同温度下的平衡组成	32
6. 硫酸化焙烧含铜钴铁矿状态图	41
7. 焙烧氧化铁球团矿时铜、铅、锌、锡的氯化问题	60
8. 氧化铜与二氧化硫及氧作用生成硫酸铜的动力学	72
9. 流态化冶金中的稀相传递过程	83
二、湿法冶金	101
10. 金属镍在氨性溶液中溶解动力学的初步探讨	103
11. 高压氢还原镍氨液制取镍粉的研究	107
12. 镍钴溶液中难溶钴(III)氨络合物生成的研究	118
13. 用离子交换树脂研究钴(III)氨络合物	127
14. 在碱性溶液中铅及锡汞齐的氧化电位	134
15. 用示踪原子研究酸性溶液中黄铁矿晶体溶解时 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 生成的机理	143
16. 从工业铝酸钠溶液中析出析相的物理化学	147
17. 烧结法熟料用低苛性比、高碳酸钠溶出的研究	156
18. 磷酸三丁酯萃取提铈	175
19. 混合电解质溶液漫散晶格模型的应用	182
三、钢铁冶金	191
20. 钛磁铁矿的还原速率	193
21. 钛磁铁矿氧化焙烧及其对矿石还原性的影响	205
22. 在高炉模型中研究炉料下降对气流运动的影响	211
23. 11 米 ³ 高炉冶炼庞家堡铁矿时初渣的粘度及其成渣过程	219
24. 高炉型渣中氧化钒还原的物理化学	232
25. 渣铁间碳还原反应的动力学问题	244
26. 用放射性同位素硫 (S^{35}) 研究锰、硅、铝、温度、炉渣及相界面对碳饱和铁的去硫动力学影响	251

27. 碱性氧气轉炉炼鋼的物理化学反应及其控制	259
28. 炉渣氧化鉄含量对脫硫的作用	282
29. 炼鋼过程中鉄液內磷、碳等元素氧化的热力学	290
30. 轉炉型渣中硫揮发速率的初步研究	301
31. 純鉄中稀土夹杂物形态的研究	305
32. 平炉熔池吹精矿粉脫碳	318
33. 眞空感应炉氧化鎂坩堝內熔炼高純度鉄的研究	324
四、熔渣的性质和結構	337
34. 高炉型鉄渣的粘度、熔化性及矿物組成的研究	339
35. CaO-CaF_2 和 $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ 系熔渣和 $\text{HF-H}_2\text{O}$ 气体間的平衡研究	350
36. 含氟高炉型熔渣与水汽間的反应速率	359
37. 液态 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 渣中 CaO 和 Al_2O_3 的活度	364
38. 高鉄质富錫炉渣一些性质的初步研究	371
39. SnO-SiO_2 系中氧化亚錫揮发性的研究	380
40. 炉渣脫硫的定量計算理論	390
41. 关于熔渣分子-离子共存說的根据及假設的商榷	404
五、金属体系、燒結及凝固	407
42. 鉄-鈦-碳及鉄-硅-鈦-碳熔体中鈦与碳的溶解度	409
43. 三、五族元素在鍺、硅中的相互作用	420
44. 碳化鈣和液态鉛、錫、銀間的平衡	432
45. 鎳-鉄-鉛-氧平衡体系及鎳-鉄-鉛合金偏析的研究	439
46. 超声波对金属凝固結晶的影响	445
47. 燒結基本理論研究: 温度对燒結过程的影响	456
48. 磷化硼的高温分解	462
六、熔盐及氯化冶金	467
49. KCl-TiCl_3 和 NaCl-TiCl_2 系統状态图的研究	469
50. KCl 和 NaCl 熔盐中 TiCl_3 、 TiCl_2 及 Ti 之間热力学平衡研究	475
51. 有关电解制鉭的若干熔盐体系的分解电压	482
52. 含有 K_2TaF_7 、 KCl 、 NaCl 、 NaF 和 Ta_2O_5 的若干熔盐体系的研究	494
53. 金属在熔盐中溶解度的若干因素	502
54. 熔盐在液体金属中的溶解度	504
55. 熔盐熔液靜电統計理論的研究	508
56. 熔盐中 Cu 和 Ti 溶解的电化学研究	522
57. 氯化鋰-氯化鉀熔体中氯化鈦的电化学行为	528
58. 氯化稀土熔盐电解中“紅泥”的生成机理	537
59. 极稀卤化物溶液的活度系数的計算	541
60. 氯化硼制备过程中杂质硅、氟的行为	550
61. 灼热絲上氫还原三氯化硼的反应速率	556
62. 氧化鉀加碳氯化的反应速度	560

一、焙烧及流态化

某含銅鈷土矿两段硫酸化焙燒过程的研究

譚庆麟 王永祿

(中国科学院貴金屬研究所)

一、前言

作为水冶前預处理的硫酸化焙燒过程,在有色冶金中是早已为人們熟知的方法。此过程的实质是将有价金属硫化物、氧化物或复杂矿物轉变为水溶性物质。文献上可以找到很多关于金属化合物硫酸化和其硫酸盐分解的数据,有些还論及了过程的机构^[1~6]。在这些工作中以对象而言,关于鋅、銅和鉄的資料較鈷和鎳的为多,以硫酸化剂而言,絕大多数研究工作均选用 $\text{SO}_3\text{-SO}_2\text{-O}_2$ 体系,用硫酸直接作为硫酸化剂的理論研究尙未見于报导。

在工业上用硫酸作为硫酸化剂,曾被成功地应用于处理銅-鎳矿、銅-鈷矿、鋅鈷殘渣、电解阳极泥等。在这些实践中,硫酸溶液与物料混合后就直接加热到指定的温度維持一段时间,然后用水或稀酸浸出。这样的过程有很多缺点,由于焙燒温度高于硫酸沸点(338°C),为了获得滿意的結果,必須用大量过量的酸来补偿蒸发損失。尽管如此,有时也还不能达到高的硫酸化程度。同时酸的蒸发将引起装置和设备的严重腐蝕及使工作条件变坏。因此,“直接”硫酸化过程在工业上的应用是有限制的。

两段硫酸化焙燒过程^[7]是我們研究处理某低品位含銅鈷土矿时获得的一个以硫酸作硫酸化剂的新方案,半工业实验^[8]获得了同样良好的效果,它的步骤是:

(1) 矿石和稀酸混合,并将混合物制粒。

(2) 粒状物料在特別設計的堅炉內加热,連續在两个温度范围 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 和 $550\sim 600^\circ\text{C}$ 內各維持 2 小时。

所得焙燒产物在水中浸出,能从矿石中提出 90% 以上的鈷和銅,及将 90% 以上的鉄留于浸出殘渣中。并且避免了“直接”焙燒过程的主要缺点。

这两种硫酸化焙燒作业的区别可用图 1 的簡單图解說明。并将 H_2SO_4 的蒸汽压—温度曲綫^[9]附录于旁以供参考。

本文目的在于解釋焙燒分为两个阶段的必要性和氧化鈷在每个阶段的主要反应。

張华工程师协助解决了化学分析問題。周月华、仇忠兴同志参加了实验工作。李振家教授閱讀了本文并提出很多有益的意見。

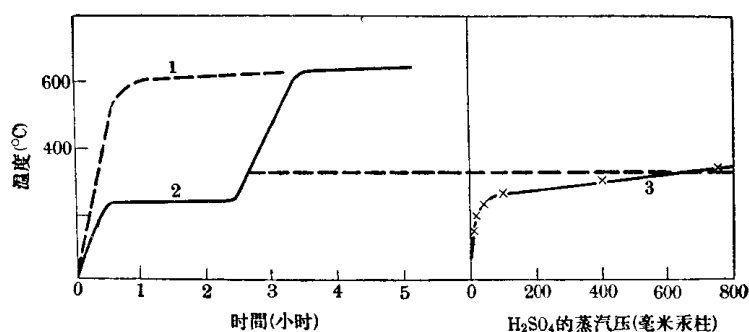


图1 “直接”硫酸化焙烧过程和“两段”硫酸化焙烧过程的图解说明

1—“直接”硫酸化焙烧过程；2—“两段”硫酸化焙烧过程；3— H_2SO_4 的蒸汽压和温度的关系^[10]

二、原料和实验方法

实验的主要原料为钴的氧化物 Co_2O_3 、 Co_3O_4 ，其纯度用光谱分析如表1所示。

表1 氧化钴杂质的光谱分析数据

杂质元素	Cu	Mn	Mg	Al	Ni	Fe	Si
Co_3O_4 含杂质 (%)	0.03	0.03	0.003	0.03	0.03	0.001	0.03
Co_2O_3 含杂质 (%)	0.005~0.01	0.01	0.001	0.005~0.01	0.05~0.1	0.005	—

其余原料除 SiO_2 、 Al_2O_3 为化学纯外，皆为分析纯。实验前钴原料经过研磨，抽样以显微镜检查粒度，最大为 4.5 微米，一般小于 1.3 微米。

研究工作使用了下述设备：

(1) $\Phi\text{HK-55}$ 型库尔纳可夫高温计，用于差热分析，操作按说明书进行。

(2) 差重分析用热分析天平进行。该天平是用一般分析天平（称量 200 克；感量 0.2 毫克）改装的。称量端的坩埚在调整零点前干燥至恒重；为了防止炉子热辐射，在加热用管式炉和天平之间安置三层绝热片；炉温用铂-铑热电偶测量；升温用人工控制，速度约为每小时 100°C ；有关数据每隔 5 分钟测定一次。

(3) 管式电炉用于检验等温反应的程度，装有样品的瓷坩埚（5 毫升）放入指定温度的电炉中保持需要的时间后，迅速取出，并转入另一个用水冷却的铁坩埚内急冷，冷却后样品保存于干燥器中并及时进行化学分析。

在大多数情况下，上述试验所用样品的重量约为 1 克。

三、结果和讨论

在焙烧过程中，硫酸化作用主要实现于两个不同的温度阶段，所以我们应该研究金

属氧化物的硫酸化作用及生成的硫酸盐在过程中的行为,从而認識过程的实质。

1. 氧化鈷与硫酸的反应

Co_3O_4 和 H_2SO_4 的混合試料在 1000°C 以下的反应用差热分析法檢查,其結果见图 2. 从图中可以看出,低于 100°C 存在一吸热谷,它可能是自由酸和水的蒸发所致;大于 100°C 出現放热反应,大約在 150°C 变为剧烈,并在 260°C 附近减弱,这表明 Co_3O_4 和 H_2SO_4 反应生成硫酸盐;紧接着放热反应,在 $260\sim 500^\circ\text{C}$ 之間存在吸热谷,此谷可能代表生成含水硫酸盐的脫水和硫酸高鈷的部分分解;在 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 之間,实际上沒有反应发生;最后,在 800°C 以后又出現吸热谷,这显然是硫酸盐的分解所致。

差重分析的结果(图 3)与差热分析的研究結果相似. Co_2O_3 与 H_2SO_4 相互作用时在 $150\sim 280^\circ\text{C}$ 之間存在一个迅速失重的谷,从累計減重的簡單計算証明此段失去的重量除自由酸和水的揮发以外,还有由于 H_2SO_4 与 Co_2O_3 作用而发生的脫水. 在 $330\sim 450^\circ\text{C}$ 之間也存在一个不明显的失重,可能标志着生成硫酸盐的部分分解,但由于分解产物(SO_3)参与了化学反应,只有部分失散,故此段不如图 2 的相应部分明显。

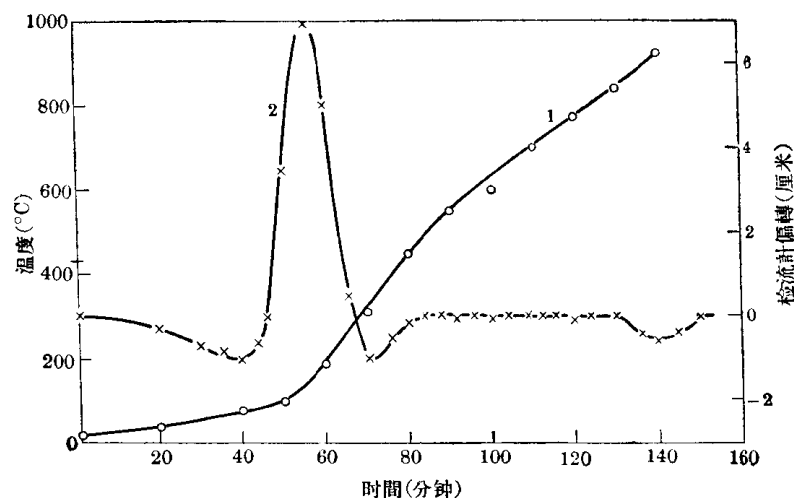


图 2 Co_3O_4 与 H_2SO_4 作用的差热分析曲线

样 品: Co_3O_4 (0.5 克) + Al_2O_3 (2.5 克) + H_2SO_4 (0.44 毫升)。

标准体: Al_2O_3 (3 克)。

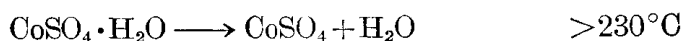
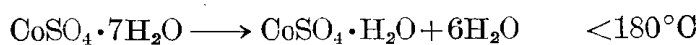
1—升温曲线; 2—差热曲线

根据 Co_2O_3 与 H_2SO_4 作用的減重数据进行的計算証明开始生成的产物为 $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n_1\text{H}_2\text{O}$, 以后又利用它的强氧化性补作了化学物相分析, 更进一步地确定了它的存在. 但是, 由于难以获得稳定的三价鈷硫酸盐, 故未能在此工作中确定 n_1 的数值。

CoO 与 H_2SO_4 作用时, 将生成 $\text{CoSO}_4 \cdot n_2\text{H}_2\text{O}$. 随着温度的变化, n_2 有不同的数值. 根据 H. H. Мухомов^[1] 的資料, 在 75°C 以上稳定存在的应为 $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 最后一个分子結晶水的开始脫除温度为 275°C (B. A. 瓦紐可夫^[1]), 并在 420°C 結束^[19].

我們的脫水試驗数据(图 4)与之相似, 在 180°C 时即迅速脫去六个分子結晶水; 而

最后一个分子的结晶水将在更高的温度(开始于 230°C)缓慢脱去(在 250°C 时维持 14 小时仍未进行到底), 故脱水反应可写为



在我们研究的反应中, 由于氧化钴与硫酸极其迅速地进行反应, 故在 250°C 左右反应时, 可能生成介稳的带一个结晶水的硫酸盐。

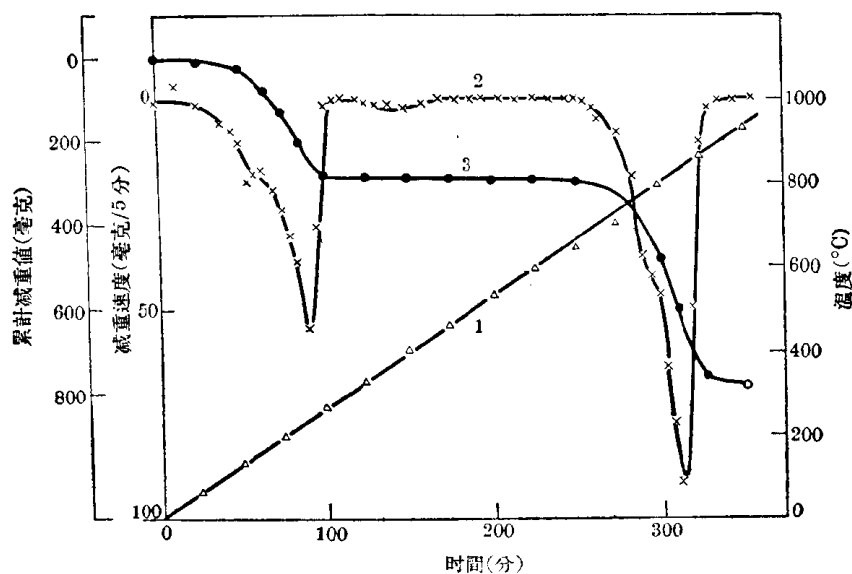


图3 Co_2O_3 和 H_2SO_4 反应的差重分析试验

样品: Co_2O_3 (0.5 克), H_2SO_4 (0.77 克)。

1—加热曲线; 2—减重速度曲线; 3—累计减重曲线

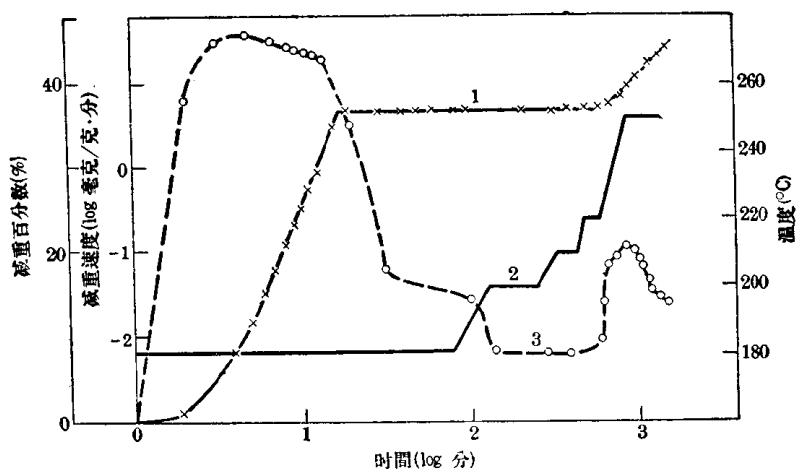


图4 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 脱水试验 (样品重 1 克)

1—减重百分数曲线; 2—温度曲线; 3—减重速度曲线

为了进一步考查第一阶段硫酸化焙烧过程的反应, 我们还研究了在等温条件下硫酸化率与时间的关系, 其结果如图 5。从图中可以看出在室温时(曲线 1)浓酸与氧化物反应缓慢; 而在 250°C (曲线 3)即非常迅速。比较曲线 2 及 3, 说明大量存在的惰性物

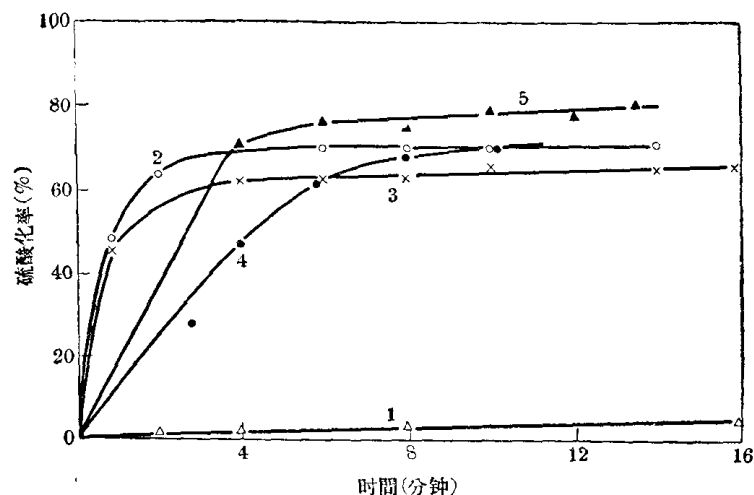


图5 金属氧化物与硫酸作用时硫酸化率与时间的关系

1— Co_3O_4 (1克) + H_2SO_4 (0.71 毫升), 室温; 2— Co_3O_4 (1克) + H_2SO_4 (0.71 毫升), 250°C ;
 3— Co_3O_4 (1克) + H_2SO_4 (0.71 毫升) + SiO_2 (4克), 250°C ; 4— CuO (1克) + H_2SO_4 (0.84 毫升), 250°C ; 5— Fe_2O_3 (1克) + H_2SO_4 (1.5 毫升), 250°C

质对反应的速率及程度并不发生显著的影响。曲线4及5表明 CuO 及 Fe_2O_3 和 H_2SO_4 的反应也有相似的速度规律。再考虑到硫酸在室温时蒸汽压很低, 在 100°C 后才变为显著, 并在 338°C 沸腾, 而且硫酸蒸汽在沸点时的分解仅百分之几^[9], 因此使我们由认为硫酸主要是以蒸汽状态参加反应的。

综合上述情况, 第一阶段焙烧的反应可能是:



关于氧化钴与硫酸蒸汽反应的动力学将另文报导。在这里应指出: 更高的温度将进一步提高硫酸分压, 而有利于加速上述反应, 但是分压过高自然造成硫酸蒸汽通过颗粒之间逸散的机会增大, 因而降低硫酸利用率和最终的硫酸化程度, 所以第一阶段焙烧的温度宜控制在 250°C 左右。

2. 硫酸高铁和氧化钴之间的反应

在焙烧过程中氧化钴的硫酸化作用, 当然不仅限于硫酸蒸汽, 实际上硫酸蒸汽是按化学亲和力、质量作用定律和动力学条件与矿石中存在的各种碱性氧化物发生反应的 (图4)。故大量存在的氧化铁或氧化铜将占用相当多的酸。假若焙烧在低温阶段就停止, 则在限制酸用量的条件下, 将有大量氧化钴未硫酸盐化而硫酸铁也将在浸出时转入溶液, 造成分离净化的困难。因此, 第二个或高温的 ($600^\circ\text{C} \pm$) 焙烧阶段是必要的; 高温使硫酸铁分解, 并利用所分解出来的 SO_3 使剩余的氧化钴硫酸化, 这是一个重要环节, 相当数量的氧化钴的硫酸化将在此阶段完成^[7]。所以考查一下有关各种硫酸盐的热稳定性是必要的。文献中各作者的结果相差很大。所谓开始分解、剧烈分解及分解完成等名词的意义是含糊的。这种差异当然是由于实验方法、工具、原料性质和选择的

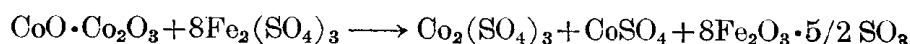
表2 鉄、銅、鈷硫酸盐在大气压力下的热稳定性

物 质	分解后固体产物	分 解 温 度 (°C)			作 者 及 文 献
		开 始	剧 烈	完 成	
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$	167	480	—	Мурач 和 Ванюков ^[1]
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$	Fe_2O_3	492	560	—	Мурач 和 Ванюков ^[1]
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5/2 \text{SO}_3$	160	—	270	本文作者
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5/2 \text{SO}_3$	Fe_2O_3	510	670	760	本文作者
CuSO_4	$2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$	653	670	—	Reinders (根据文献[10])
		650	730	—	本文作者
		819	—	934	Кетов ^[2]
$2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$	CuO	702	736	—	Reinders (根据文献[10])
		—	750	850	本文作者
		897	—	934	Кетов ^[2]
CoSO_4	CoO	640	—	—	Ditte (根据文献[10])
		690	—	—	Marchal (根据文献[10])
		720	—	—	Мурач 和 Ванюков ^[1]
		720	830	960	本文作者
		—	—	940	Hedrahl (根据文献[10])
		—	—	880	Friedrsch
		—	—	907	Flicks (根据文献[10])
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2](\text{SO}_4)_3$	$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$	320	—	430	本文作者
$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$	Co_3O_4	730	—	900	本文作者

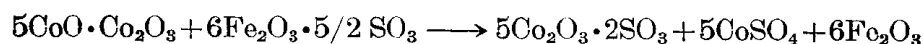
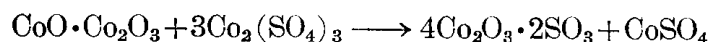
的热分解試驗,所得結果与部分前人的工作一併列入表2.

利用表2中的数据不难判断硫酸高铁与氧化鈷在二阶段焙烧过程中的作用,其綜合反应式可写为:

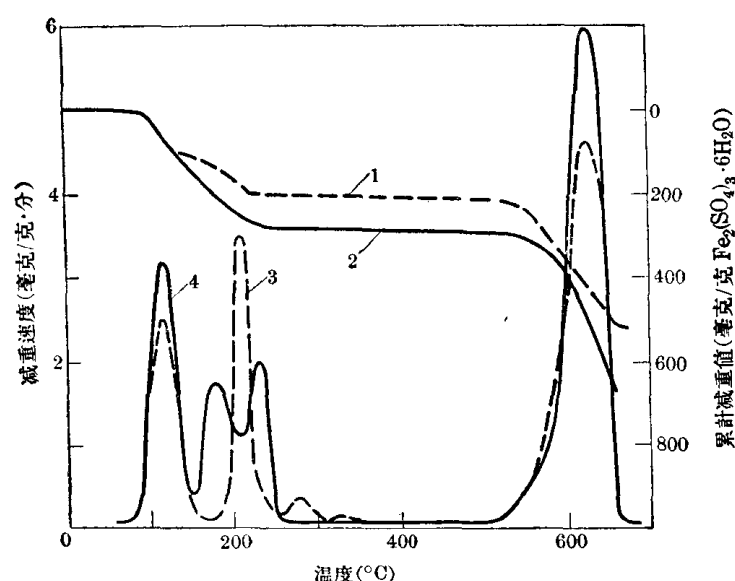
第一阶段: $250^\circ\text{C} \pm$



第二阶段: $600^\circ\text{C} \pm$



上述二阶段的反应从图6进一步得到証实.图6是以差重分析試驗的数据换算的.硫酸高铁的热分解共四个峰(曲綫4),按累計減重值(曲綫2)估計,大約各峰依次代表 $3\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{H}_2\text{O}$ 、 $1/2 \text{SO}_3$ 及 $5/2 \text{SO}_3$ 的失重.文献[1、10]中一般报导的 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ 沒有得到証实.至于硫酸高铁与氧化鈷混合試料的試驗結果(曲綫3、1),表明硫酸高铁的

图6 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 Co_2O_3 交互反应的差重分析试验

4、2— $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 热分解减重速度和累计减重值曲线；
3、1— $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与当量 Co_2O_3 作用时减重速度和累计减重值曲线

第三峰几乎不出现,第四峰也有所缩小.这个事实说明了在不同阶段有交互反应存在.

3. 硫酸钴的分解及固体氧化物的影响

还应该注意:在矿石中除有价矿物外,废石的存在也可能对各种硫酸盐的分解产生影响. A. H. Кетов^[2] 等曾研究了 SiO_2 、 Fe_2O_3 及 Cr_2O_3 对 CuSO_4 热分解的影响. 指出 Fe_2O_3 及 Cr_2O_3 加速了 CuSO_4 的分解,并认为是一种触媒作用,而 SiO_2 并无明显的作用. 杂质对 CoSO_4 热分解的影响尚很少见于报导. 仅指出氧化钙、氧化镁和氧化铁存在时,能使开始分解温度降低为 $530 \sim 600^\circ\text{C}$ ^[1]. 因此,我们采用了矿石中的主要成分 SiO_2 、 CuO 及 Fe_2O_3 作为添加剂以考查它们对硫酸钴分解的影响. 热分解图(图7)也只给出了有关的部分.

将图7中得出的数据列表(表3),将可说明添加剂影响的一些结论.

表3 加入物对硫酸钴热稳定性的影响

物 料	CoSO_4 的 分 解 温 度 ($^\circ\text{C}$)		
	开 始	剧 烈	完 成
CoSO_4	720	830	960
$\text{CoSO}_4 + \text{SiO}_2$	715	830	950
$\text{CoSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	670	820	960
$\text{CoSO}_4 + \text{CuO}$	690	820	900

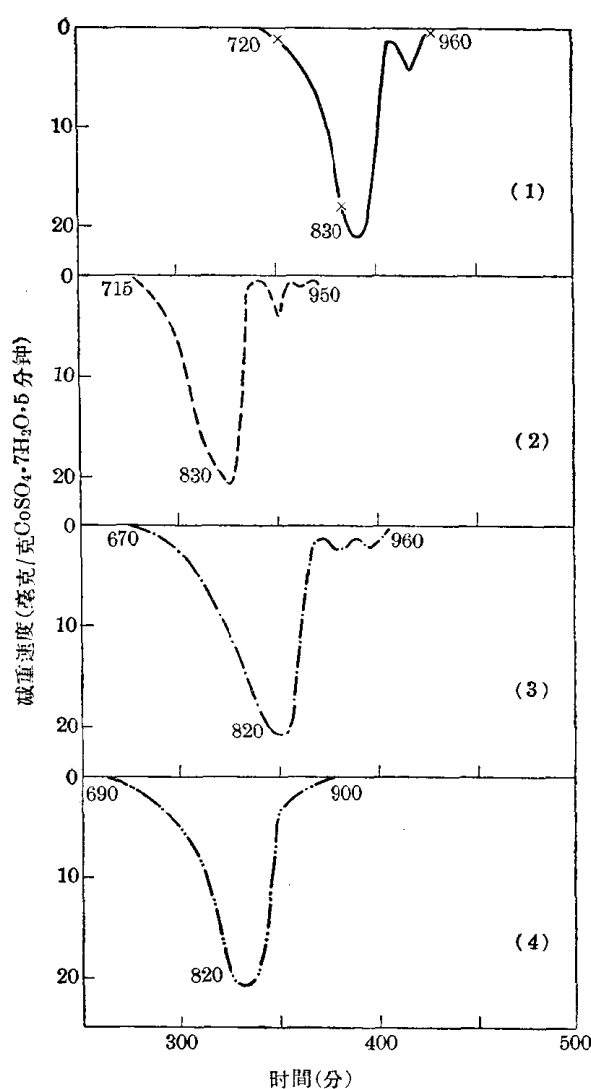


图7 CoSO_4 的分解及加入剂的影响(样品在瑪瑙乳鉢中磨細并混合)

1— $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1 克); 2— $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.4 克) + SiO_2 (0.6 克); 3— $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.6 克) + Fe_2O_3 (0.4 克); 4— $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.4 克) + CuO (0.5 克)

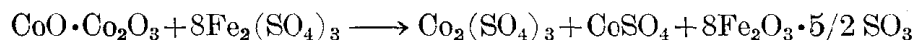
与 A. H. Кетов 的結論相似, 添加剂可以分为两类: 那些能起触媒作用的添加剂将显著地降低开始分解温度; 而那些对 SO_3 表現惰性的添加剂, 对分解将不发生明显的影响. 可是关于这种“触媒作用”的实质尚研究得很不够. 就本文的目的而言, 可以說为了使硫酸鉄得到充分的分解, 同时避免钴和銅的硫酸盐过早分解, 过程第二阶段的温度不应过高于 600°C .

四、結 論

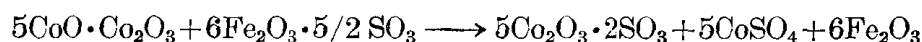
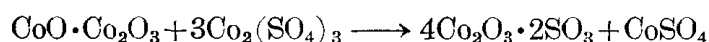
用硫酸作硫酸化剂对某低品位含銅钴土矿进行的二段硫酸化升温焙燒的过程实质, 已通过差热分析和差重分析試驗初步得到說明.

第一阶段必須滿足使金属氧化物硫酸化同时阻止硫酸蒸发逸散損失的双重要求.

其主要反应是:



此时氧化物与液态酸的反应是次要的。第二阶段的主要目的是使鉄硫酸盐分解并利用其放出的 SO_3 进一步将未反应的銅及鈷的氧化物硫酸化。温度应控制于既有利于鉄硫酸盐最大限度的分解,又能使銅及鈷硫酸盐极少分解。其主要反应是:



氧化銅及其他碱性金属氧化物亦相应地受到硫酸蒸汽的作用,由于它們的硫酸盐的热稳定性較高,在过程中沒有分解反应发生。并且在第二阶段焙燒时,同鈷氧化物一样能够利用硫酸鉄的分解产物(SO_3)使自己进一步硫酸化。

Fe_2O_3 在整个过程中好似一个 SO_3 的貯蓄器,它在 H_2SO_4 盈余时吸收 H_2SO_4 ,而在过程需要时給出 SO_3 。

能起触媒作用的氧化物显著降低鈷硫酸盐的开始分解温度,而对 SO_3 惰性的 SiO_2 則影响很小。

很显然,在此过程中当浸出时鉄能有效地和鈷及銅分离。錳的氧化物将与 H_2SO_4 作用生成更稳定的硫酸盐和銅及鈷一道进入溶液中;鈣和鎂的氧化物消耗酸生成稳定的难溶性硫酸盐。因此,此方法最适合于处理高酸性脉石、鉄质的低品位銅、鈷氧化矿。

参 考 文 献

- [1] Мурач Н. Н., 有色冶金手册, 重工业部专家工作室譯 (重工业出版社, 1956), 二卷一分册, p. 145; 冶金工业部专家工作办公室譯 (冶金工业出版社, 1959), 二卷二分册, p. 120.
- [2] Кетов А. Н., Печковский В. В., Варской Б. Н., и Старков Н. П., *ЖИХ*, **XX XIV** (1961), 517.
- [3] Печковский В. В., *ЖИХ*, **XXVIII** (1955), 802.
- [4] Окунев А. И., Поповкина Л. А., *Цветные Металлы*, 1959, 5, 38.
- [5] Kellog H. H., *J. Metals*, **8** (1956), 1105.
- [6] Thornhill P. G., Pidgeon L. M., *J. Metals*, **9** (1957), 989.
- [7] 譚庆麟、王永祿、段維垣等: 某低品位含銅鈷土矿的处理。曾于1960年中国科学院技术科学部在昆明召开的“銅錫鎳鈷”會議上宣讀。
- [8] 苏鑑、段維垣等: 某地含銅鈷土矿两段硫酸化焙燒半工业性試驗报告。1961年2月。曾于1962年在云南省金属学会年会上宣讀。
- [9] Hodgman C. D., "Handbook of Chemistry and Physics", 39th, Edition, 1957~1958.
- [10] Mellor J. W., A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, vol XIV, 1935, 761, 310.