

全國鈷生產經驗交流會資料選編

鈷的生產經驗

冶金工業部有色司 編

內部資料 · 注意保存

36
81

冶金工業
先進經驗

冶金工業出版社

冶金工業先進經驗

鈷的生產經驗

全國鈷生產經驗交流會資料

冶金工業部有色司 編

內部資料·注意保存

冶金工業出版社

銑的生产經驗
冶金工业部有色司 編

1960年6月第一版 1960年6月北京第一次印刷 3,525册
开本787×1092•1/32•字数70,000•印张3 $\frac{20}{32}$ •定价0.28元
統一書号 15062•先 152 冶金工业出版社印刷厂印 内部发行

冶金工业出版社出版(地址:北京市灯市口甲45号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 093 号

出版者的話

冶金工业的持續全面大跃进的形势要求稀有金属钴的生产必須相应地发展。为了交流钴的生产經驗，冶金工业部于1960年3月在广东召开了“全国钴生产經驗交流現場會議”，總結交流了大跃进以来生产方面的經驗。为了便于各地因地制宜的推广学习这些經驗，特將会上有关的資料總結成小冊子，供全国钴生产工作者学习参考。

目 录

钴土矿鼓风炉还原熔炼的经验·····	江西八〇一厂 (5)
鼓风炉熔炼钴铁的经验·····	梅县冶炼厂 (26)
用次氯化法制取氧化钴的经验·····	江西八〇一厂 (40)
用亚硝酸钴钾法制取氧化钴的经验·····	广东七二四厂 (69)
电解溶解钴铁生产金属钴的经验·····	上海三英电业厂 (93)
电炉吹炼富集钴铁合金经验小结·····	昆明冶炼厂 (110)

鈷土矿鼓风爐还原熔炼的經驗

一、鈷土矿的来源及其性質

我国鈷土矿的分布很广，江西、广东、云南、浙江、福建等省都有出产，但没有集中的較大脉矿。从江西、广东来说，几乎遍及整个贛南和粵北各县，但藏量不大。到目前为止，尚未建立一个正规采选厂。

各地采掘来的鈷土矿成分非常复杂，品位波动很大（见表一），給配料熔炼带来很大的困难。

表 1

贛南粵北鈷土矿示范成份表

名称	产地	化 学 成 分 %							
		Co	Mn	Fe	Ni	Cu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
鈷土矿	江西大余	1.15	18.48	4.79	0.09	—	34.4	3.38	0.08
"	江西贛县	0.32	14.46	1.88	0.04	—	47.04	3.22	0.12
"	江西南康	0.63	20.34	3.36	0.09	—	35.46	6.02	4.38
"	广东连平	0.35	13.25	1.66	0.18	0.29	58.84	0.65	0.09
"	广东连平	0.948	20.56	4.19	—	—	34.28	1.18	—
"	广东龙川	0.64	19.38	3.97	0.2	—	35.48	6.68	0.39

鈷土矿是一种含鈷錳鎳的氧化物，赭石色，无定形，比重在1.1—1.2，硬度在1—2，产出在地壳表层，有片状和块状多种。一般从鈷土矿的外表形状可以大致鑑定其品位高低，根据我厂一年来的經驗可将不同形状的鈷土矿分成四类（见表2）。

表 2

鈷土矿的主要化学成分与外表特征关系

編 号	名 称	主要化学成分 (%)				外表及断面特征
		Co	Mn	Fe	SiO ₂	
1	一类鈷土矿	1.12	26.36	2.62	30.18	呈片状(似云母结构)黑褐色 白色斑点少断面致密稍带蓝色
2	二类鈷土矿	0.86	24.25	3.51	35.23	呈片状表面有较多白色斑点带 黄色断面不很致密且不带蓝色
3	三类鈷土矿	0.54	23.16	3.22	39.53	呈参差状黄红色断面不致密且 稍带褐色白色斑点较多
4	四类鈷土矿	0.23	14.63	1.75	42.17	块状结构中带黄色断面不致密 空隙中有明显的石英粒外表白 色斑点很多

由上表可知不同形状的鈷土矿，其化学成分波动范围很大。从这四类鈷土矿外表特征来看，不仅可鑑定品位，同时也可大致确定SiO₂含量，有利于炉前經驗配料。由表中可看出，鈷含量愈低，SiO₂含量則愈高。由此可見，鈷土矿的洗选工作还必须加强。从鈷土矿篩析結果(見表3)也可看出顆粒愈小，鈷錳含量愈低，这說明脉石易粉碎，在洗选过程中可以除去，可相应提高含鈷的品位。

鈷土矿篩析結果

表 3

顆粒大于(毫米)	化 学 成 分 %			备 注
	Co	Fe	Mn	
+5——	1.97	4.1	18.88	
-5+1.2	1.65	6.3	19.2	
-1.2+0.43	1.49	6.0	16.8	
-0.43+0.15	1.39	6.3	15.04	
-0.15+0.06	1.16	6.61	12.57	
-0.06	1.13	6.61	13.08	

另外，为使鼓风炉还原，熔炼达到经济和不结炉目的，对钴土矿原料还须提出两点要求：

1. 钴土矿的含钴量不应低于0.3%，否则由于渣量太大，渣与金属分离不清，炉的还原气氛不强，钴铁产出率和品位都会大大降低，在经济上不合算，因而必须通过洗选加工来弥补或用电炉熔炼。

2. 钴土矿的颗粒要求在8~100毫米，大块应破碎粉矿，最好能筛出或洗去，再进行团矿。根据我厂目前收购的钴土矿来看，粉矿占有率一般在8%左右，且大多数脉石泥土，因而入炉前适当进行洗选是十分必要的。

二、鼓风炉还原熔炼生产流程

目前我厂用鼓风炉还原熔炼钴土矿的生产流程如图1。

由于钴土矿表面粘有许多泥土并有相当量的粉矿，所以在入炉前应进行水洗或筛分。筛出粉矿可制团再进鼓风炉处理，或送电炉熔炼。对表面粘有黄泥的石灰石要用水冲洗干净，并要破碎至80毫米以下再加入炉内，内炉焦炭粒度以50~120毫米较好，粒度过大或过小均不理想，尤其是粒度太小，使炉内透气性不良会引起炉子严重故障。

炉料经还原熔炼后，得粗钴铁，因含锰砂太高，故不利于水冶，须送吹炼工序进行吹炼。所得炉渣含有两种状态钴：一种是呈氧化亚钴与二氧化矽生成单矽酸盐和二矽酸盐型的化合物，或与氧化锰生成固溶体。此种状态约占0.07—0.1%；是一种成小钴珠机械夹杂于炉渣中约有1%左右。此种状态钴珠经溜槽、淘汰桶洗选后可回收80—90%，也可利用磁力选矿方法加以收回。

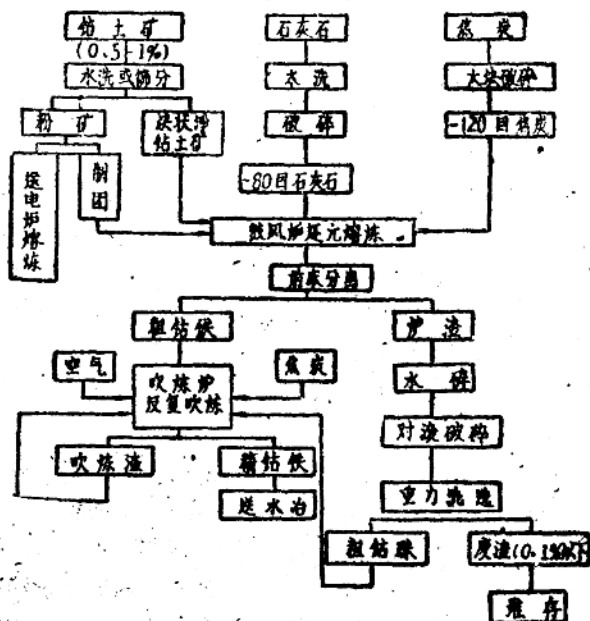


图 1 钴土矿的生产流程

三、鼓风炉技术操作条件的控制

1. 配料

由于钴矿来自四面八方，成分不一，加之焦炭质量不好，灰粉太高，要使鼓风炉正常操作，必须选择适当的渣型和砂酸度，并要严格掌握配料工作，因为炉渣的组织性质和砂酸度决定着熔炼过程的正常熔炼时的还原程度、燃料的消耗量、炉子的生产率和金属的回收率。由于钴土矿还原熔炼

操作方面的資料也非常缺乏，找不到可供參考的數據和例證，必須通過試驗進行摸索，這就給我們帶來了很大困難。到目前為止，還沒有得到一個系統的經驗，只是在生產指標上有了很大提高。配料工作首先是將來自各地的鈷土礦根據外表形狀、特征分成四類堆放，每十噸作一批進行混和取樣分析，然後再按分析結果進行配料，開始沒有考慮渣型，只是選擇了一個渣的矽酸度 $K=1.48$ 。另外，注意了洗礦，將鈷土礦外表泥土、粉礦都預先清洗干淨，這樣通過幾批爐料熔煉，爐子進行得很正常，沒有產生結爐現象。處理量由每班600公斤提高到1.5噸，渣含鈷由0.4%降低到0.16%，直接回收率由28%提高到31%。在此基礎上，我們繼續從爐渣的組成性質、外表特征和含鈷情況進行了研究分析，茲將得出結果列表4中。

表 4

各種爐渣化學組成和矽酸度與含鈷的關係

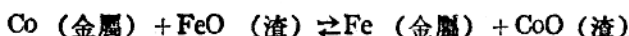
編 號	名 稱	物 理 性 質	化 學 成 分 %						矽 酸 度 K	備 注
			Co	CaO	FeO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃		
1	爐渣	黃白色，輕松易碎	0.08	11.3	1.49	42.31	18.56	5.15	2.21	
2	"	金黃色，輕松有孔	0.1	11.04	1.46	44.42	19.81	5.13	2.29	
3	"	淨白色，很輕松多孔	0.01	12.19	1.21	45.24	19.75	9.89	1.87	
4	"	黑褐色，輕松有孔	0.08	8.54	1.48	41.21	24.50	4.99	2.06	
5	"	深黑色，較重有孔	0.1	12.98	2.51	37.86	24.19	1.17	1.96	
6	"	白色，輕松有孔	0.07	12.97	1.66	44.3	19.78	6.87	1.98	
7	"	黑色，較松有孔	0.18	11.54	3.30	37.34	20.07	6.78	1.71	

从上表可說明以下幾個問題：

1) 渣的矽酸度K值在1.8—2較適當。

2) 炉渣的化学组成最好是: SiO_2 40—45%, CaO 10—12%, FeO 1.2—1.5%, MnO 13—20%, Al_2O_3 5—1%。

3) 炉渣中 FeO 含量不希望高, 从表中可以看出, 渣中钴含量与 FeO 含量成正比增加, 进入渣中的钴的量是由合金中钴与渣中氧化铁间的反应平衡来决定的:



这一反应的平衡大致上符合下列等式。

$$\frac{[\text{Fe}]_{\text{金属}} \times (\text{CoO})_{\text{渣}}}{[\text{Co}]_{\text{金属}} \times (\text{FeO})_{\text{渣}}} = K$$

上式可以用简单的代数计算方法得出所求的 Fe 至渣中回收率与钴在渣中损失间的关系。现将这一关系用下列双曲线方程式及图 1 来表示:

$$E_{\text{Co}} = \frac{100 K E_{\text{Fe}}}{100 - (1 - K) E_{\text{Fe}}} = \frac{4 E_{\text{Fe}}}{100 - 0.96 E_{\text{Fe}}}$$

式中 E_{Co} ——钴于渣中的损失, 占配料中钴含量的百分比;

E_{Fe} ——铁至渣中的回收率;

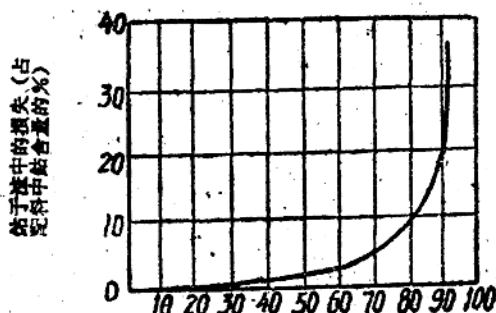
K ——反应平衡常数。

显然, 钴在渣中的损失是与进入渣中的铁的量成正比和等值关系。因此, 在配料计算时, 最好不使炉料中一半以上的铁造渣。在操作过程中, 需要较高温度和弱还原气体介质。

4) 渣中氧化锰的含量高, 也显示钴的含量高, 这可能是由于氧化亚钴能与氧化锰生成固溶体, 当渣中氧化锰增高时对钴的化合物溶解能力增大的缘故。

5) 炉渣中二氧化矽含量似乎于渣中钴的含量也有关。

当渣中 SiO_2 大于40%时，渣中钴一般都很低，这与炼钴炉渣应采用较大的砂酸度具有同理。有的资料也提到：原料中 SiO_2 含量不应低于22%，否则在配料中应加入石英，还可能由于钴在砂酸盐渣中的扩散系数，要比在碱性渣中为小的缘故。



铁至渣中回收率 %。

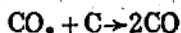
图 2 铁至渣中的回收率高钴于渣中的损失间的关系

一年来，根据上述摸索经验进行配料，一般能得到良好结果，直接回收率可巩固在56%以上，渣含钴在0.08~0.1%，每昼夜每米²炉床截面积生产率可达25吨以上。因化验来不及不能进行配料计算，也可根据四类不同成分钴土矿，凭经验进行配料。例如，熔炼一类矿石时，配入的石灰石8—10%，但若熔炼四类矿石时，则需配入石灰石20%以上，工人除了从鑑定矿石可进行配料外，也可根据炉渣形状色泽来判断熔炼过程好坏，以适应调节熔剂加入量，最好的炉渣是呈净白色，比重很轻泡松、多孔、易碎。

2. 炉内还原气氛的控制

1) 还原剂: 焦炭在炉内既为发热燃料, 又起还原剂作用, 所以焦炭加入的多少, 直接影响炉内还原气氛的强弱。当空气消耗量一定时, 增加焦炭消耗量虽能提高炉内还原气氛, 但同时会降低炉子生产率, 并冲洗钴铁含钴品位。因为炉料中大量的铁锰砂会同时还原并进入钴铁合金中, 反之, 若焦炭消耗量太少, 则炉内还原气氛弱, 钴不能得到全部还原, 同时因发热量不够, 炉温低会造成熔化不良和结炉现象。所以对钴土矿熔炼来说, 焦炭的加入量应从实践中得到一个适当的比例。这个比例要求在熔炼过程中能达到较高的温度和较弱还原气氛, 但不能使炉料中一半以上的铁造渣, 这样便可避免钴于渣中的大量损失。

焦炭中的固体碳, 一般对氧化物不直接起还原作用, 而是通过焦炭中的碳在风口附近燃烧生成二氧化碳, 再遇到风口上面有热热的焦炭存在二氧化碳便按下列反应还原而生成一氧化碳。



一氧化碳对各种金属氧化物起直接还原作用。根据炉料中各种氧化物的还原次序, 氧化亚铁要较氧化亚钴难于还原。因此, 为使炉料中一半以上的铁还原进入成金属以保证钴的最大回收率, 必须保住炉气中 CO 足够的浓度 (见图 3)。

当温度为 1000°C 时, 氧化亚铁还原反应的一氧化碳平衡浓度约为一氧化碳和二氧化碳总量的 72—75%。而此时炉顶气体含一氧化碳约为 12—15%。据此, 我们对焦炭的加入量进行了摸索, 经过一年来的实践证明, 在采用较好的冶金赫

对其加入量为黏土矿的50—60%，若为一般普通焦，则应为60—65%。

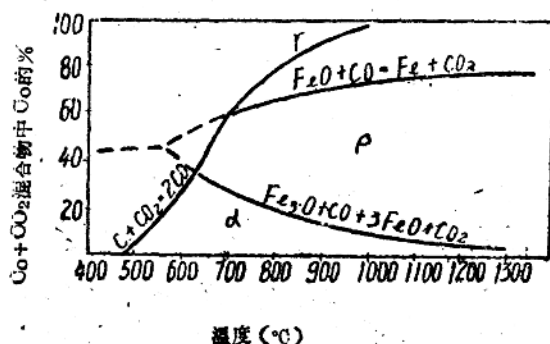


图3 用一氧化碳还原氧化亚铁的反应平衡曲线图

2) 料柱

炉内料柱高低对炉子熔炼作业也有很大影响。在高料面熔炼时，炉内还原气氛强，炉渣含金属较少，但炉子生产率较低，焦炭消耗大。在低料面熔炼时，能提高炉子生产率，焦炭消耗少，还原气较弱，得出金属较纯，但渣中含金属较高，烟尘损失大。

黏土矿还原熔炼不仅希望得到较高的回收率，同时还必须保证合金品位不致贫化。因此，除了适当控制还原剂以外，对料柱高低也必须加以注意。根据试验结果，在保证回收率的情况下，适当降低加料面能够提高黏铁品位（见表5）并同时提高炉子生产率。

3) 风量风压

单位时间内由风口送入炉内一定量的空气是鼓风爐正常工作的一个基本条件。在熔炼过程中，空气的消耗量决定于所

熔炼的炉料量，炉料中所需氧化的杂质质量和所消耗的焦炭量。

表 5

料面高低对钴铁品位的影响

名 称	料面高度 (毫米)	钴铁化学成分(%)	
		Co	Mn
高料柱	3150	11.15	17.56
低料柱	2650	13.13	12.96

根据计算，绝对空气量可以确定每分钟理论上消耗的空气量。由于风口箱不严密以及在清扫风口时风口被打开，空气不可避免地要因此而损失，所以空气实际消耗量一般要比理论量多30—50%。

鼓入炉内的空气必须具有一定的压力，以克服送风管、风口、料柱等的阻力。风压适当，就能把一定量的空气送入炉子中心，以保证熔炼正常进行。如风压过低，会造成炉子中心结炉故障；风压过高，会产生跑气和炉顶冒火现象。因此，风压过高和过低都是不利的，必须加以控制。

在钴土矿还原熔炼的过程中，适当增大鼓风量是被认为有利的，它能强化熔炼过程，减少焦炭消耗，并提高鼓风爐的生产率。在实践过程中，由于发现了这个问题，并及时采取措施，增加鼓风机的转速，改进风管，有的用两台鼓风机供一台鼓风爐，因而使炉子生产率很快的由每班1吨提高到每班2吨以上，焦炭比由75%降低到60%。由于炉内还原气氛适当，钴铁品位也有所提高。

根据鼓风爐能力（风口区炉截面积 0.3米^2 ），在熔炼作业正常的情况下，经测定风量为 $2400\text{米}^3/\text{时}$ ，风压300~400

毫米水柱。

3. 技术操作

1) 开炉: 炉子烘干以后, 将炉内充满水, 在炉底上加一堆木柴, 并将它点燃。待柴堆点燃后, 再放入一些木柴到达高出风口面0.6米处。木柴借自然吸入空气而燃烧, 历时约40分钟后, 在熾热的木柴上分三次加入焦炭200公斤(高出风口0.8米)。约1小时后, 开始鼓弱风直到从风眼看见白热的焦炭时(此为炉内正常燃烧的标志), 方可转入正常加料。当炉料加本料綫后, 即开始鼓全风。

2) 加料: 炉料加入次序是焦炭、黏土矿熔剂, 按照配料比例进行。炉料必须均匀的加入, 要做到勤加和少加。经常保持料面高度, 粘附在黏土矿和石灰石表面的泥土要预先洗去, 粉碎的焦炭也要预先筛出, 以保证炉料干净, 粒度适中, 为炉内气流均匀创造良好条件。在加料时, 大块炉料应加在聚于炉的中央, 较碎的则分布四周, 因炉之四周为风口所在, 风力较强, 易于贯穿碎块。反之, 若碎块集于中央, 则鼓风往往沿四周直升达不到中央遂成死心, 引起故障。若炉子较小或鼓风机压力大, 则可不考虑。

3) 炉前操作

(1) 经常检查风口是否正常, 如发现有黑块堵塞时, 应即用钢钎把黑块凿去。一般钢钎应向下打, 而不应向左右及上方乱捣。正常风口是光亮的, 面上约有蛛网状黑条, 当黑条延伸展成块时即需凿去。

(2) 经常检查风压表, 若风压突然升高, 说明炉内熔化情况不正常, 可能在风口上方产生了壁块或吊挂, 若风压降低, 则可能料面太低或焦炭量太多, 应及时加以处理。

(3) 随时注意出渣口、渣流及火焰情况，若发现渣流小、渣口有焦炭阻塞时，应及时用长钢条通风。若渣口火焰短而呈黄色，则应立即检查风口或渣口并凿去底块。

(4) 及时检查冷却水的流量及温度，冷却水温度一般应控制在60—70℃。

(5) 放钴铁须在正式加料约1.5小时放一次，以后每隔20—30分钟放一次。放钴铁时要小心凿眼認真保护前床寿命，放完钴铁后见有少量渣流出，即用小木棒頂上炭泥輕輕阻塞。

4) 停炉：在停炉前2小时就停止加料，但繼續鼓弱风，直到炉料全熔出渣口逐漸冻结时才停止鼓风，再乘热从渣口和风口渣出粘附炉渣，并修理前床以备下次开炉。

5) 故障的处理

(1) 炉頂冒明火，这是作业中較常見的故障，尤其是采用低料面，其原因大致为炉料下降不均匀，或加料分布不均匀，炉料中碎矿过多，风压过高或矿石焦炭块太大，炉内发生壁块等。处理办法等炉料下降0.5至1米后速加噴湿的炉料加至原来之料線，并可加入少量的炉渣于現明火之处，如是二三次即可，如仍不見效只有設法取去壁块。

(2) 炉料下降不均匀：有时因加料不适当引起炉内壁块或吊挂生成后，致使上部之炉料不能下降，下部之炉料又不易起反应，料面下降不均匀，处理办法可加較多的焦炭(即輕料)于壁块生成之处，而加較多的矿石熔剂于炉料下降迅速之处，并减少壁块处冷却水的水溶量以增高此处的温度，如仍不見效可用角鋼鉗自上部凿下壁块或吊挂。

(3) 风口全黑：当风口被炉渣凝結阻塞并延伸炉内时，