

研究报告汇编

第三集

中国科学院化工冶金研究所

1964 北京

研究报告汇编第三集目录

1. 从含铜钴氧化铁矿中提取铜钴
2. 流态化气体还原贫铁矿
3. 低浓度含铜液的液体流态化床置换
4. 某地含铀铜矿的湿法冶金
5. 高压下蒸馏氨水及铜氨溶液
6. 低温还原焙烧-氨浸取自硅酸镍矿中提取镍及钴的研究
7. 从某地高钛渣中提取二氧化钛
8. 管式反应器的研究(一)喷流搅拌及流体停留时间分布性质
9. 空气搅拌反应器的停留时间分布和流动型态
10. 高压湿法冶金处理砷钴矿并综合回收各元素
11. 无介质气流冲击磨细
12. 粉状材料浓相输送问题
13. 测量流态化床筛板漏料规律的电容隙度仪
14. 含铁溶液中钴的分光光度分析
15. 离子交换用于东川湿法提铜流程的探讨
16. 比色法测定微量铜
17. 铁矿石中痕量钴之测定
18. 微量钴测定法(2-亚硝基-1-萘酚显色氯仿提取分光光度测定)
19. 用 β -亚硝基- α -萘酚试剂萃取比色测定微量钴的研究
20. 铁铝连续测定及其分析数据的统计处理

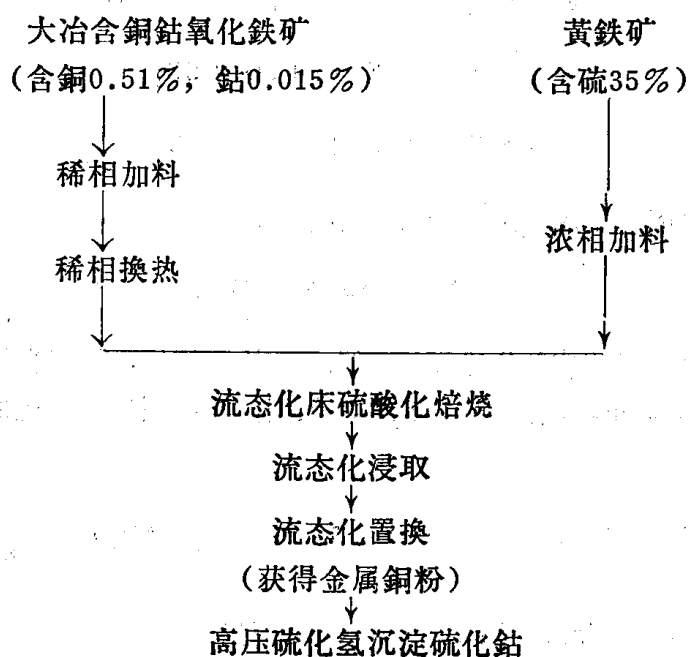
从含铜钴氧化铁矿中提取铜钴

刘淑娟、刘锡涸、郑建生、杨若薰、郭慕孙

一、引言

我国长江流域一带蕴藏着大量含低铜的氧化铁矿，一般含铁 45% 以上，含铜 1% 以下，还含有微量的钴或镍、铬、锰等有色金属。这些矿石中的铜往往以氧化铜的复杂形态存在，不易用选矿方法分离。大冶含铜钴氧化铁矿即属于此种类型，该矿石中的铁主要以赤铁矿 (Fe_2O_3) 及褐铁矿 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)；铜主要以赤铜矿 (Cu_2O) 及黑铜矿 (CuO) 存在。该矿经选矿研究院岩矿组鉴定，认为赤铜矿及黑铜矿均呈细粒星星状 (0.001—0.03 毫米) 不均匀嵌在赤铁矿与褐铁矿中，同时赤铜矿及黑铜矿还与铁的氧化物及氢氧化物混合物组成砖红铜矿嵌在和吸附在赤铁矿与褐铁矿上。根据显微镜下观察认为此种矿物大部呈 $\text{CuO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ 状存在，故很难以选矿方法将铜提出，选矿研究院与化工冶金所曾分别对此矿进行了选矿试验，[1,2] 试验结果指出铜的选矿指标很坏，铜的回收率仅 10—20%。(这就是大冶“难选矿”的名词的由来)。

对以上这种矿石，如果直接送高炉冶炼，不但不能回收这些贵重的有色金属，且由此而炼出的钢含有过高的铜，给轧制加工过程带来困难，因此有必要发展一个经济有效的过程，以除去铁矿中的铜、钴等有色金属，并加以回收，这在综合利用资源方面，将具有重大意义。



38858

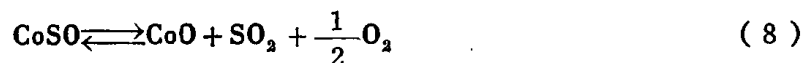
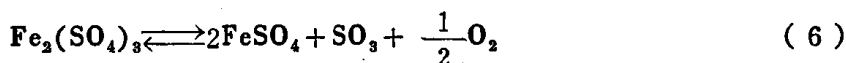
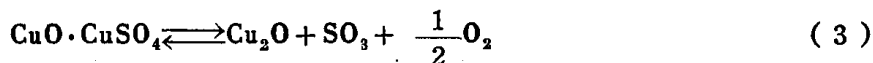
化工冶金所即本着上述目的, 在过去几年中对从大冶含铜钴氧化铁矿中提取铜钴进行了研究。采用了在流态化床中选择性硫酸化焙烧的方法, 通过它使矿石中的铜和钴转化成可溶性的硫酸铜与硫酸钴; 而铁仍保持为不可溶的氧化铁, 这样就可以用水将焙烧矿中的铜钴浸漚出来。采用流态化床的原因是它的温度均匀, 可使焙烧具有高度的选择性。一些过程设计和经济估计^[3,4,5]说明了该方法具有高度的经济意义, 因而发展了上面的生产过程。

对上述过程进行了小型硫酸化焙烧实验以及为分离铜、钴的浸取、置换、提钴等实验室规模的实验, 和建立了日处理15吨矿的硫酸化焙烧中间工厂。实验结果指出了用该方法不仅可以解决武钢高炉含铜高的问题, 而且也为我国很多复杂氧化矿指出了一条不经选矿直接提取金属的道路。

二、硫酸化焙烧条件的选择

要进行选择性硫酸化焙烧, 首先必须了解反应的平衡, 以自理论上确定进行选择性的硫酸化焙烧反应的温度、压力、气体组成和操作范围。为此目的进行了平衡计算与理论研究, ^[6]最终将计算结果用状态图来表示如何选择适当的焙烧条件。

对于铜、钴、铁均以氧化物存在的矿石, 在焙烧过程中可能进行的主要反应有下列几个:



以上任何一个反应所生成的 SO_3 将在气相中分解:



对敞开系统而言, 气体中的 O_2 除了来自硫酸盐的分解外, 还来自外加空气, 因而不能用总压 $\pi = P_{\text{SO}_3} + P_{\text{SO}_2} + P_{\text{O}_2}$ 作为选择条件的依据, 而必须采用相应的 SO_3 分压或换算之 $P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$ 乘积。

根据密闭系统无外加空气情况下的 $\text{SO}_2 \sim \text{SO}_3$ 转化平衡常数 $K = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}$, 以及 $P_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} P_{\text{SO}_2}$ 的关系, 和 $\pi = P_{\text{SO}_3} + P_{\text{SO}_2} + P_{\text{O}_2}$ 联合解出:

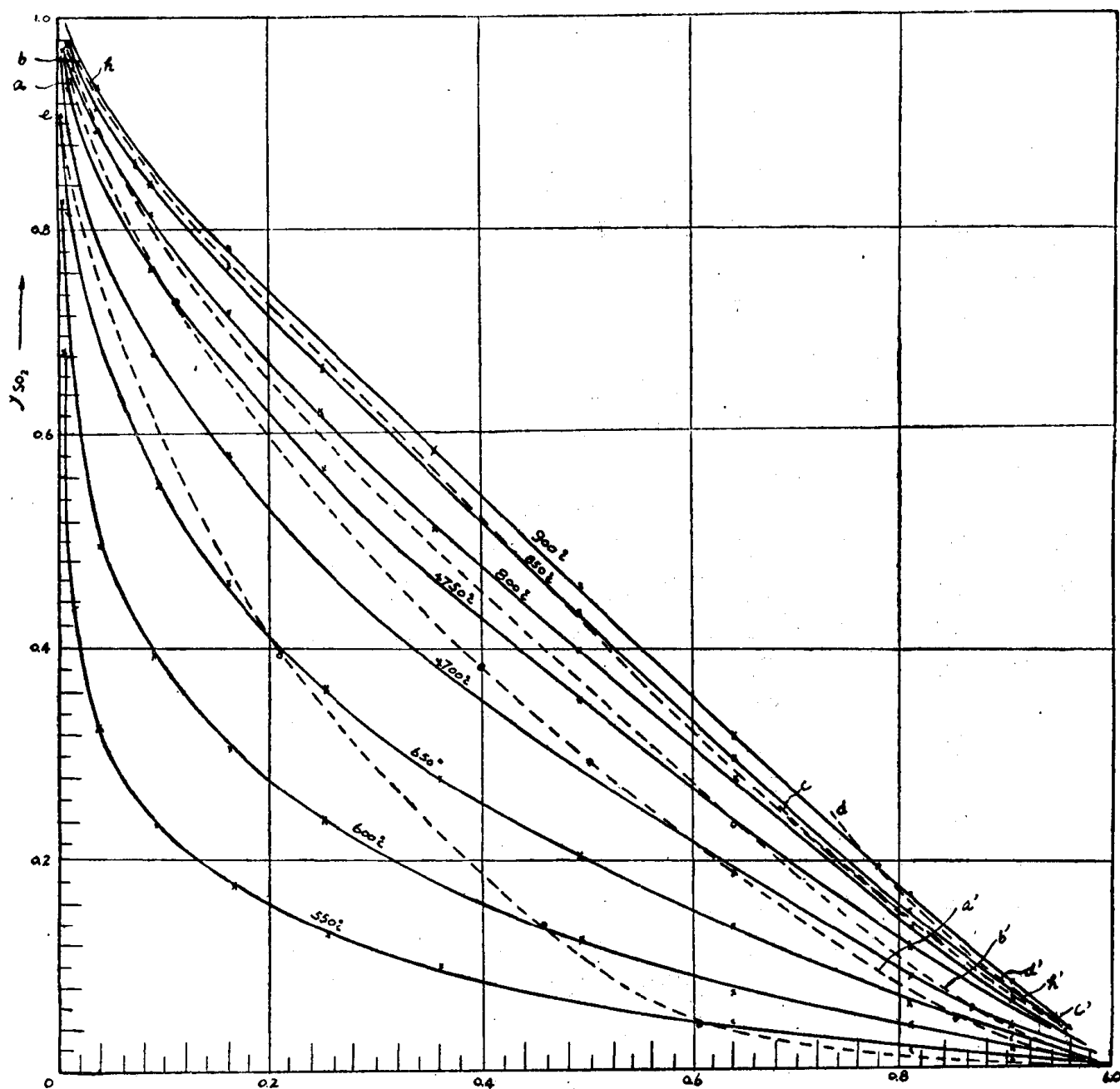
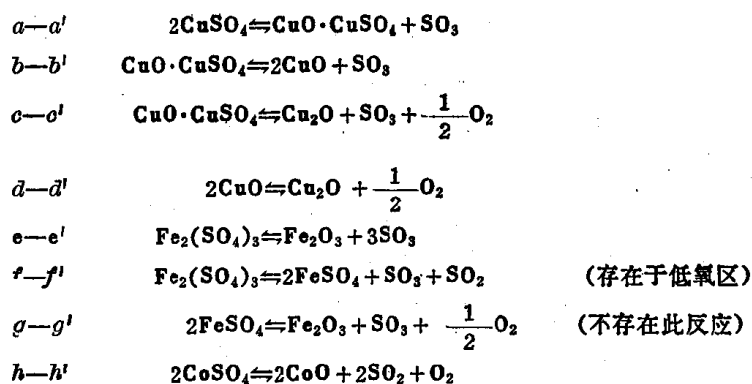


图 1 $\pi=0.2$ 大气压等压状态图



$$\pi = \frac{K_P}{\sqrt{2}} P_{\text{SO}_2}^{3/2} + \frac{3}{2} P_{\text{SO}_2} \quad (10)$$

应用10式及 $\text{SO}_2 \sim \text{SO}_3$ 平衡常数,即可由任何温度下之总压 π 计算得相应的 $P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$ 或 P_{SO_3} 。

在硫酸化焙烧含铜钴氧化铁矿中,若仅考虑铜钴以氧化物状存在,则最重要的不均相反应为 CuSO_4 , $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 及 CoSO_4 的热分解。关于 CuSO_4 与 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 的平衡数据,根据一般文献所载可归纳成三套。郭慕孙在分析了Wöhler[36]与Kelley[29]两套数据后,获得第三套数据[7]。在本过程研究中采用了第三套数据作为硫酸化焙烧物理化学的依据。关于 FeSO_4 与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的平衡,没有可靠的数据,一般文献均采用Wöhler[36]等的的数据,本过程研究也采用了这套数据。

对 CoSO_4 的平衡有G. Marchal[31]和R. Schenck[33]二套数据,在此采用了G. Marchal的数据作为平衡计算依据。

根据上述各种数据,将计算获得的总压0.2, 0.3, 0.45, 0.9, 1.35, 1.8, 和2.7大气压下的反应平衡相应表示于不同的图上,如图1所示。图1为 $\pi = P_{\text{SO}_2} + P_{\text{SO}_3} + P_{\text{O}_2} = 0.2$ 大气压下的硫、氧、铜、钴、铁系统平衡状态图,其中采用了 $\text{SO}_2 - \text{O}_2$ 的数学坐标。在图1中将出现以下七个主要区域,在每个区域中分别有不同的铁铜钴化合物呈稳定态存在。

1. Cu_2O , Fe_2O_3 , CoO ;
2. Cu_2O , Fe_2O_3 , CoSO_4 ;
3. CuO , Fe_2O_3 , CoSO_4 ;
4. $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, Fe_2O_3 , CoSO_4 ;
5. CuSO_4 , Fe_2O_3 , CoSO_4 ;
6. CuSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CoSO_4 ;
7. CuSO_4 , FeSO_4 , CoSO_4 。

图1很明显地指出选择性硫酸化焙烧应当在 Fe_2O_3 , CuSO_4 , CoSO_4 区内进行。图1只能应用一般浅流态化床操作,若流态化床很深,床顶和床底有显著的压差,则必须按变压下平衡的移动来选择操作范围,在这方面本所曾进行了一些理论工作[6]。

三、小型硫酸化焙烧实验

在确定了硫酸化焙烧的物理化学基础后,按照过程分析[3,4]所指出的方向首先进行了硫酸化焙烧实验。焙烧实验共分两个阶段进行,前一阶段为直接应用 SO_2 气体在内径50毫米焙烧器中获得焙烧速度与选择性硫酸化焙烧所需条件,第二阶段为应用黄铁矿产生之 SO_2 气体在日处理15吨中间工厂设备中研究解决一些在流态化床选择性硫酸化焙烧中可能存在的工程技术问题。

小型硫酸化焙烧实验的流程与设备,在61年的补充实验中[8],都较58年的初步实验[9]有了改进。最终的实验系统装置如图2所示:实验所用焙烧气由空气及纯 SO_2 配成,预热管与焙烧器均由不锈钢管制成,外绕电热丝进行加热与保温,焙烧器上有测压、测温、卸料与取样装置。实验所用矿物即前述之大冶含铜钴氧化铁矿,其结构大部分呈 $\text{CuO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ 状,其中含铜0.598%,钴0.0163%,铁46.78%,矿石粒度0~1.5毫米。

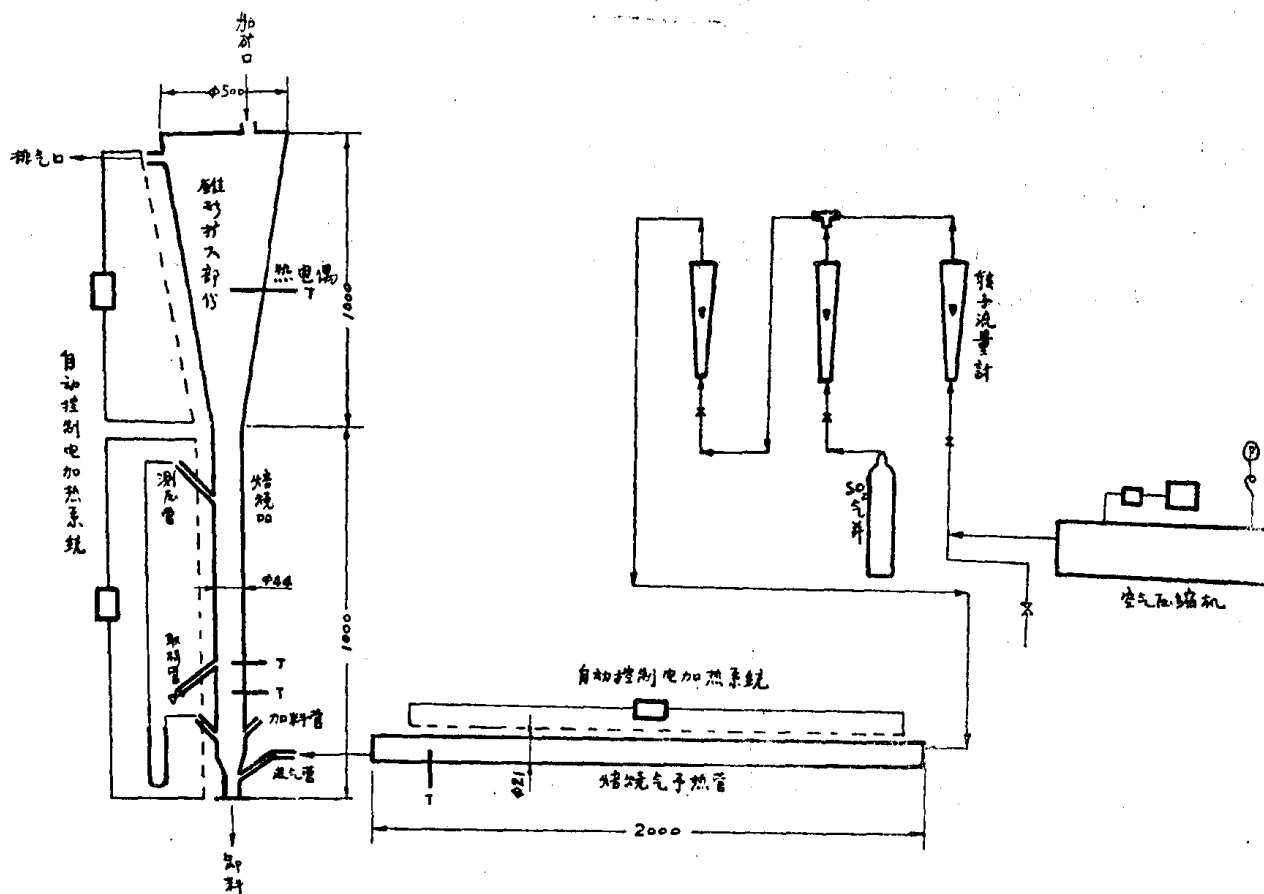


图 2 小型硫酸化焙烧实验流程

焙烧实验在常压下进行，实验温度范围 $450\sim 700^{\circ}\text{C}$ ， SO_2 浓度7，10，12%，焙烧时间5，10，15，30分钟，气体流速0.825米/秒。

实验结果说明了在 $550\sim 600^{\circ}\text{C}$ 的焙烧温度，12%的 SO_2 浓度，经10~15分钟焙烧后能使铜钴焙烧率达70%左右；而铁的浸取率在1%以下。铜钴焙烧率的定义为：

$\frac{\text{矿石中可溶铜(或钴)的}\%}{\text{矿中全铜(或钴)的}\%}$ ，可溶铜(或钴)指在重量0.3% H_2SO_4 中所溶解的铜(或钴)。

实验同时指出，铜、钴之硫酸化焙烧往往以较快速度进行，一般在5—10分钟即能达焙烧率~时间曲线上的最高点。对于 SO_2 浓度效应的实验指出在用纯 SO_2 及空气配成之气体进行实验时，由于可保持充分的 O_2 浓度，故铜钴焙烧率在7~12% SO_2 范围内随 SO_2 增加而增加。焙烧温度的增加能加速硫酸盐的生成，但增高至一定温度后，由于硫酸盐的分解以及铁酸盐的形成而使焙烧率降低，特别是后者影响更大。因而对大冶含铜钴氧化铁矿并不要求较高的焙烧温度，一般采取 $550\sim 600^{\circ}\text{C}$ 为宜。

四、中间工厂硫酸化焙烧实验

小型硫酸化焙烧实验既已证实了一些过程探讨所指出的以硫酸化焙烧为基础的提铜钴过程的方向是可行的，因而本所在1958年12月与大冶冶炼厂合作建立一座日处理15吨大冶

含銅鈷氧化鐵礦的硫酸化焙燒中間工廠^[10]。此中間工廠于1960年初建成，經過一年左右的運轉試車及修改設備，于1961年开始进入正式實驗阶段并于1961年3月結束了實驗。

4.1 流程与設備——

图3表示了中間工厂的流程。磨碎至0~2毫米的大冶含銅鈷氧化鐵礦（含銅0.51%，鈷0.015%）用壓縮空氣經休止角噴咀在管道內輸送至一个高20米的硫酸化焙燒爐的頂部。矿粉在內徑850毫米，高12米的稀相預熱段下降，与来自預熱段底部上升的燃燒廢气进行逆向換热。为了使气体及矿粉分布均匀并降低矿粉下降速度，在預熱段內以每隔一米的間距共按装了四排角鋼。为了使气体及矿粉分布均匀并降低矿粉下降速度，在預熱段內以每隔一米的間距共按装了四排角鋼。

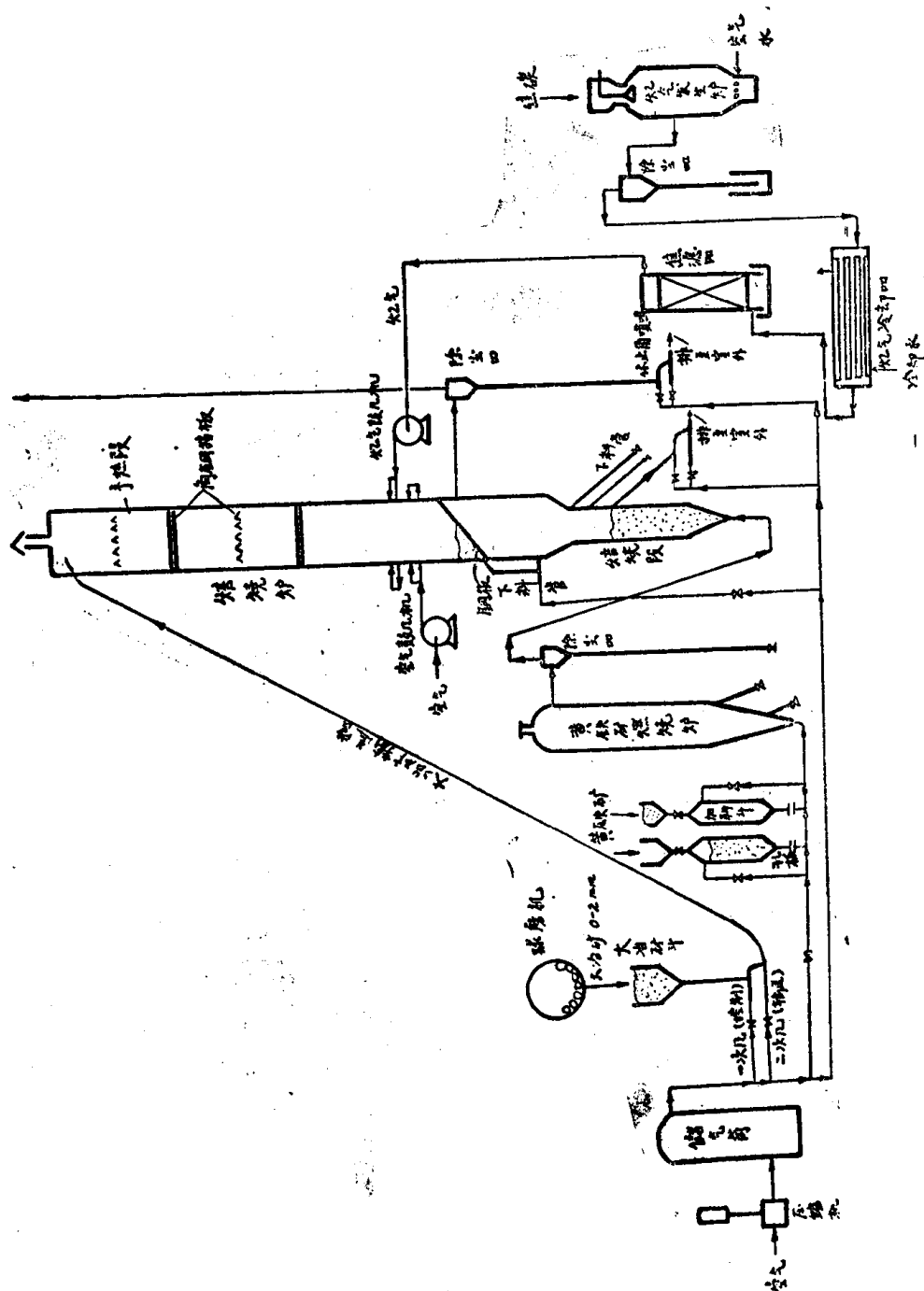


图3 硫酸化焙烧大冶含銅鈷氧化鐵礦中間工厂流程

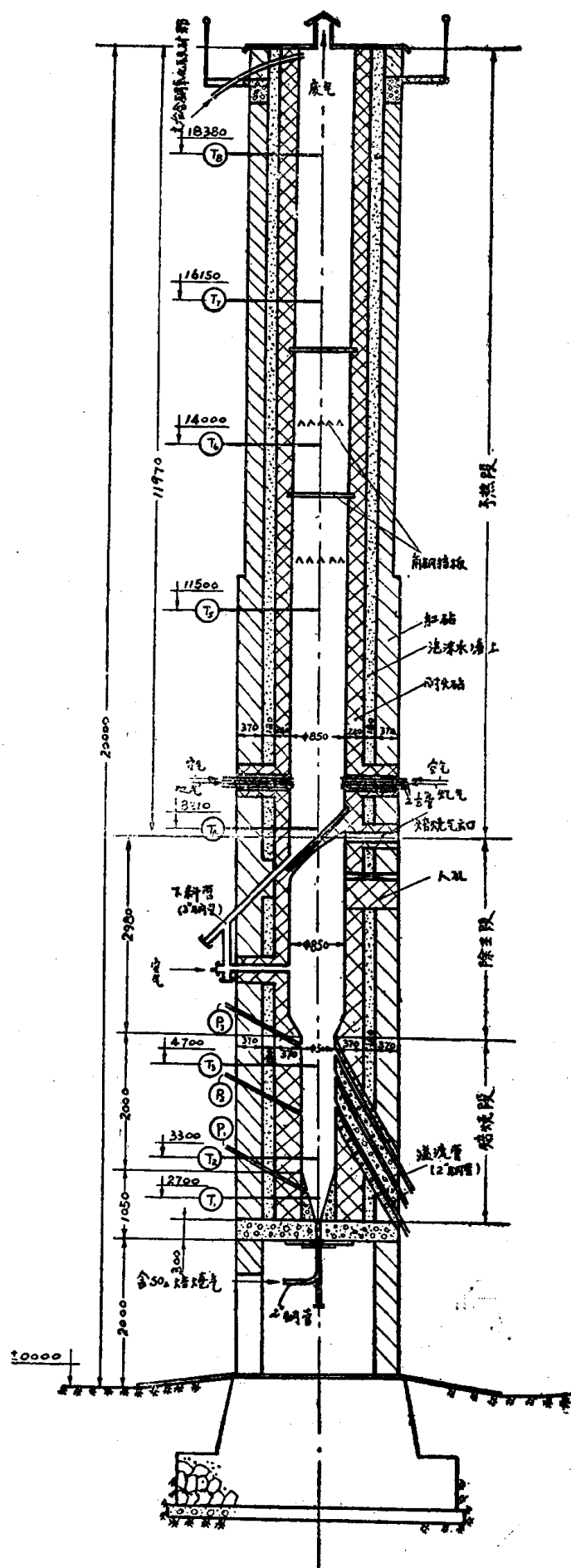


图 4 中间工厂硫酸化焙烧炉

預热后之矿粉用休止角噴咀，卸入焙烧炉下部的 500 毫米內径的焙烧段內进行硫酸化焙烧反应。用于焙烧的含 SO_2 及 O_2 的气体自燃烧炉进入焙烧段的錐形底端。焙砂自溢流管經休止角噴咀吹出， SO_2 废气經除尘器逸入大气中。（在生产流程中，此废气供制硫酸用）。

用于产生 SO_2 的黃鉄矿，在两个交替使用的压力罐中用压差孔板加料法，以固定的速度加入燃烧炉內，与同时鼓入的空气在 700°C 左右燃烧生成 SO_2 气体。在中間工厂实验中，只需用 50—60 公斤/时的含硫 35% 的黃鉄矿来硫酸化焙烧 1 吨/时的大冶难选矿。

預热段所用煤气来自附設的煤气发生炉。

中間工厂的主要設備焙烧炉如图 4 所示，基本上全部用砖砌成。由于焙烧段內气压較高，所以采用双层砖墙，中間充以泡沫水渣，以防漏气。上部的稀相换热段与下部的焙烧段用一个拱形 45° 斜层隔絕。稀相换热段的压降甚低，基本上只需一个烟囱式的結構，在中間工厂中也采用了双墙泡沫水渣的設计。在焙烧炉設備上装有测压测温装置。

4.2 新技术的采用——

在中間工厂中，采用了一些不常用的新設備与新技术。

4.2.1 物料的輸送——在中間工厂实验中，矿物的加料和卸料多采用休止角噴咀的构造，如图 5 所示。矿粉自立管下降，在橫管中以自由休止角堆积。橫管的长度按矿粉的休止角設計，使不吹空气时，矿粉不至于流入直管，但向橫管中吹入少量控制空气，矿粉的休止角就会减小，使矿粉流入直管。矿粉的流量随控制气流量的增加而增加。矿粉流入直管后即被輸送空气于輸送管内吹至指定的地点。在中間工厂中每米³空气可輸送約 20 公斤的矿。

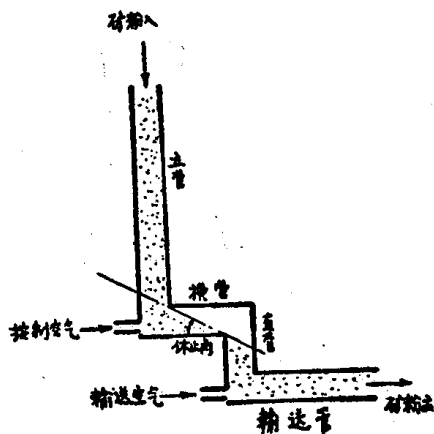


图 5 休止角噴咀

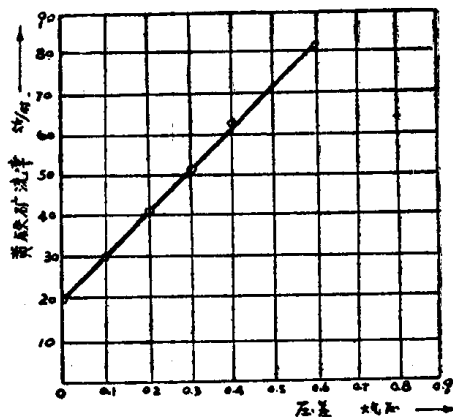


图 6 黃鉄矿流率与压差的关系

4.2.2 压差孔板加料——焙烧过程要求将黃鉄矿粉加进一个高达 0.5 大气压的空气气流中。中間工厂采用了两个交替使用的压力罐，使矿粉在指定的压差下流经一个孔板，在矿粉的流量，孔径及压差間有一定的关系。中間工厂压差孔板之小孔直径为 3 毫米，在压差为 0.3 大气压下，黃鉄矿的流率即可达 60 公斤/时左右。图 6 表示了中間工厂黃鉄矿流率与压差的关系。

4.2.3 矿粉的預热——在应用高温废气預热矿石时，必須考虑两个問題：

第一气体量不可太多，第二用于輸送气体的功能不可太高。要减少气体流量要求采用逆相换热，要减低輸送气体的功能要求低的操作压降。稀相换热中矿粉如雨一般地在上升

的加热气流中降落，因此换热是逆向进行的；同时由于颗粒呈稀疏状下降，气体的压降很低。化工冶金所对于稀相换热曾进行了理论分析^[11]，并在一套10米高的换热设备中进行了实验^[12]，由实验证实，在稀相流态化床中，矿粉和气体间的换热系数为浓相流态化床的10倍以上。在中間工厂的具有挡板的稀相换热段中，用750℃的废气可将矿粉加热至650℃，废气出口温度约380℃，而稀相换热段总压降仅几十毫米水柱。输送预热用之空气仅需一个通风机即可。

4.2.4 无分布板的锥形焙烧床——中間工厂焙烧炉之焙烧段采用了无分布板的锥形底，这样可以消除分布孔堵塞的问题，从而减少烧结的危险。关于锥形流态化床的流体动力学也进行了理论分析和实验研究^[13]。

4.3 焙烧实验——

4.3.1 焙烧实验主要结果——

对中間工厂硫酸化焙烧实验的6个参数：矿粒度，加矿率，平均停留时间，SO₂浓度，焙烧温度与气体线速共进行了16个条件实验，取了近1000个矿样。实验所获主要结果如下：

4.3.1.1 在焙烧温度500~550℃，SO₂浓度6~7%，气体线速0.5米/秒与平均停留时间0.5小时的条件下，铜与钴的焙烧率（0.3%硫酸浸取）稳定在60%左右；而铁的浸取率在1%以下。

4.3.1.2 用于产生SO₂的黄铁矿消耗量仅1吨黄铁矿（35% S）/15吨大冶矿，这样低的消耗量可以节约黄铁矿的资源 and 降低铜钴的生产成本。焙烧的过剩气体可供制硫酸用，达到综合利用资源的目的。

4.3.1.3 获得各种参数（粒度、加矿率、时间、浓度、温度、线速）与焙烧率的关系。尤以温度对焙烧率的影响最大，当温度高于550℃时，铜钴焙烧率急剧下降。

4.3.2 诸参数对焙烧率的影响——

4.3.2.1 焙烧温度效应：

焙烧温度与焙烧率的关系如图7所示。自图7中可以得到如下结论：

（1）焙烧温度对铜和钴的焙烧率有同样的效应。

（2）大冶含铜钴氧化铁矿的硫酸化焙烧反应，要求在较低的温度下进行，一般在450~550℃范围内，铜钴的焙烧率较高约60%，若温度高于550℃焙烧率随温度的上升而迅速下降，在此450~550℃范围内，温度效应不显著。

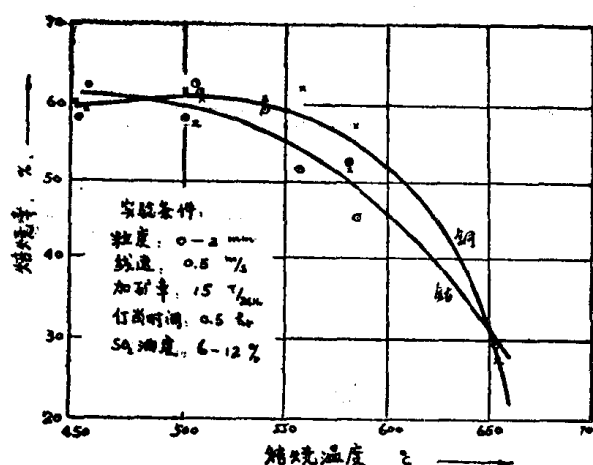


图7 焙烧温度与焙烧率的关系

将硫酸化焙烧大冶难选矿中的温度效应与前人的数据进行比较，就可以发现所有铜和钴的焙烧率均出现最大值（标志着最佳焙烧温度）。另外发现大冶难选矿的最佳焙烧温度与焙烧率均低于一般前人的数据。对于最高焙烧率（或最佳焙烧温度）的一种解释为超过这最佳温度后，生成的硫酸盐将进行分解，但在中間工厂的操作条件下，硫酸铜的分解反应必须在600℃以上^[7]，硫酸钴的分解温度更高，因此硫酸盐的热分解不能成为大冶难选

矿焙烧率在最佳温度后降低的理由，中间工厂硫酸化焙烧率降低的理由认为是由于生成了铜钴的铁酸盐。在一些文献中曾记载当矿物中的铜（钴）与铁非常接近，而铁以三氧化二铁状态存在时，在 $550\sim 600^{\circ}\text{C}$ 以上的温度即可形成铁酸盐^[26,30,32]，而已形成的铁酸盐是不易分解的。根据这些资料来看在中间工厂实验中，生成铁酸盐的可能性是存在的，其理由如下：

1. 中间工厂焙烧实验的温度为 $450\sim 650^{\circ}\text{C}$ 范围，自 550°C 以上焙烧率迅速下降这点来看，符合生成铁酸盐的假定。另外大冶难选矿中的铁基本上均成三氧化二铁状态存在，并与氧化铜结合成紧密的混合物，呈 $\text{CuO}\cdot(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ 状态存在，因而在焙烧时很易促使铁酸铜的生成。

2. 自中间工厂焙烧实验中矿预热温度效应也可证实铁酸盐生成的可能性。图8表示了一定的变数范围内，铜焙烧率随矿预热温度升高而下降，这表示了在还未进入焙烧炉

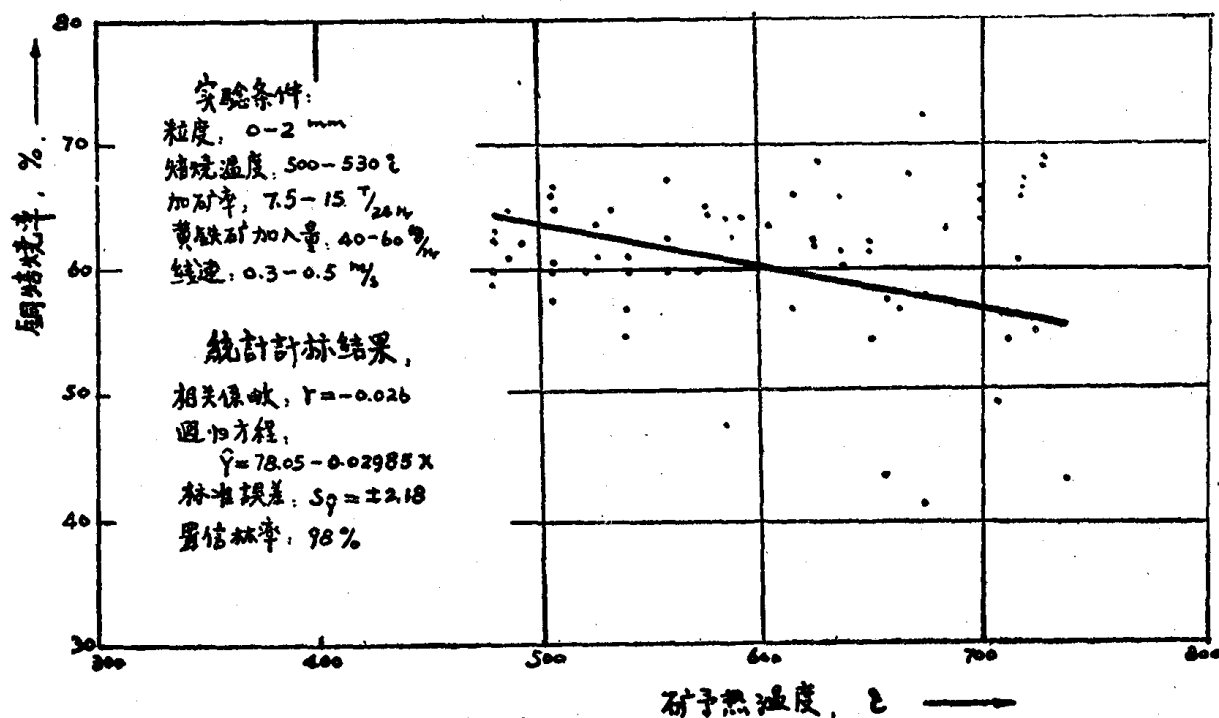


图8 矿预热温度与铜焙烧率的关系

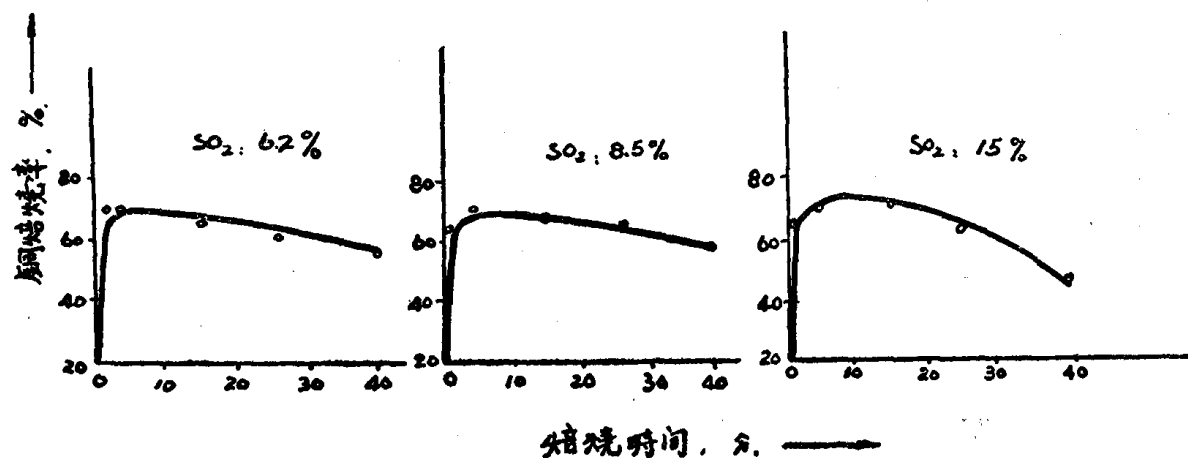


图9 焙烧时间与铜焙烧的关系

前, 很可能就有一部分銅在高溫的預熱過程中直接以 $\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 反應形成鉄酸銅。

3. 自小型焙燒實驗中焙燒時間與銅焙燒率的关系 (圖 9) 也可以說明很可能通過硫酸銅, 硫酸鈷與氧化鉄的反應而生成鉄酸鹽。Umdsu和Suyuki[37, 38]認為鉄酸鹽的生成與分解的反應是按下式進行:

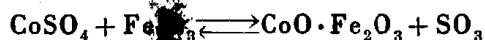
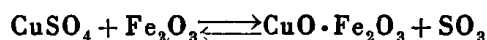


圖 9 的焙燒率與時間曲綫, 一方面說明了隨着時間的增長, 鉄酸鹽不斷形成, 故在曲綫上出現兩頭低, 中間高的現象。另一方面也指出了鉄酸鹽與硫酸鹽的生成為一競爭反應, 而鉄酸鹽的生成較硫酸鹽需更長時間, 故在實驗過程中必須設法使硫酸鹽反應速度加快, 以便硫酸鹽提至鉄酸鹽所需反應時間以前完成, 以避免鉄酸鹽的生成。

4.3.2.2 SO_2 與 O_2 濃度效應:

實驗中所獲主要結論如下:

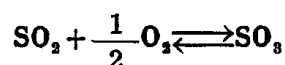
1. 若以 SO_2 作為一個獨立變數, 則在實驗所用 3~10% 的 SO_2 範圍內, 濃度效應不顯著, 但在 450~550°C 溫度範圍內, SO_2 濃度採用 6~7% 為宜。

2. 根據硫酸鹽生成的可能機理嘗試找出 SO_2 與 O_2 的聯合效應, 但發現 $P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$, $P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}$, 與銅鈷焙燒率的关系亦均不具一定的規律, 而銅焙燒率隨着 $P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}$ 的增加而增加, 鈷焙燒率却隨着 $P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}$ 的增加而下降。

不少學者對硫酸化焙燒的濃度效應的研究指出在用純 SO_2 及空氣的混合物進行焙燒時, 由於有充分的 O_2 存在, 焙燒率隨 SO_2 濃度增大而增加 [22, 23]。而用黃鉄礦或焙燒之硫化礦本身作為硫酸化劑進行焙燒時, 由於 SO_2 濃度的增加會相應地減少 O_2 的濃度, 因而當 SO_2 濃度大於某一上限, 由於 O_2 的不足使焙燒率下降 [24, 34]。

大冶中間工廠實驗中, SO_2 來自黃鉄礦的燃燒, 因而也出現 SO_2 濃度增高而使 O_2 下降的趨勢, 由於硫酸鹽的生成同時依靠 SO_2 與 O_2 的聯合效應, 故不能用單獨的 SO_2 濃度來說明焙燒時的濃度效應。關於 SO_2 究竟以何種聯合的分壓效應來影響焙燒率, 就牽涉到對不同的反應機理的假定而有所不同。

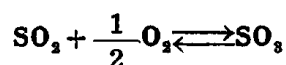
關於硫酸化焙燒反應的機理, 均為在有固體催化劑參與的條件下獲得的, 一般工業上多應用鈳觸媒為硫酸化焙燒反應過程中的主要反應



的催化劑, 但很多作者認為 Fe_2O_3 是上述反應的良好催化劑 [21, 23, 26], 大冶礦中大量的 Fe_2O_3 完全可能成為 SO_2 轉化成 SO_3 反應的催化劑。

關於硫酸化焙燒的反應的可能機理, 有以下几种:

1. 硫酸銅、硫酸鈷的生成是通過生成 SO_3 的機理



(1) 反應速度由活化吸附了的 SO_2 分子與活化吸附了的氧原子的表面反應所控制, 而並非吸附所控制。Goldman[28]與 Watson[35]在上述機理之假定基礎上提出了反應速度方程式:

$$r = \frac{kEK_{O_2}^{1/2} K_{SO_2} [P_{SO_2} \sqrt{P_{O_2}} - P_{SO_3} / K]}{[1 + \sqrt{P_{O_2} \cdot K_{O_2}} + P_{SO_2} \cdot K_{SO_2} + P_{SO_3} \cdot K_{SO_3}]}$$

并通过实验加以证实该反应机理的正确。

根据上述反应机理，可以确定反应速度是与 $P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}$ 分压有关，而其变化要比 $P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}$ 变化要慢一些。

(2) 反应速度由已吸附的 SO_2 分子与气相中的 O_2 分子进行的氧化反应速度控制，Calderbank[27]提出了反应速度方程式：

$$r = k_1 P_{SO_2}^{1/2} \cdot P_{O_2} - \frac{k_2 P_{SO_3} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{SO_2}^{1/2}}$$

所以根据上述机理，反应速度应与 $P_{SO_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}$ 有关，且比 $P_{SO_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}$ 变化要慢。

2. 对于硫酸铜的生成与 SO_2 与 O_2 直接和氧化铜反应的机理。

化冶所曾对氧化铜硫酸化焙烧反应的动力学进行了研究[14]，指出氧化铜与 SO_2 及空气作用时，第一步先生成盐基性硫酸铜 ($CuO \cdot CuSO_4$)，第二步才生成硫酸铜 ($CuSO_4$)。在生成盐基性硫酸铜时，过程速度为表面化学反应，即已吸附在氧化铜上的 SO_2 与邻近活性点的反应 $[SO_2 \cdot CuO] + CuO \rightleftharpoons Cu_2O + SO_3$ 所控制；而生成硫酸铜时，过程速度最初为反应 $SO_3 + CuO \cdot CuSO_4 \rightleftharpoons 2CuSO_4$ 所控制，继之为硫酸铜外壳层的扩散所控制。实验指出以上两个反应之反应速度均与 P_{O_2} 分压无关，只有当 P_{O_2} 在一定数值下（约50毫米汞柱）才有利于反应，根据此点推论出由于 O_2 的存在会分解成原子氧吸附在表面双活性点上，而阻挠了反应的进行。生成盐基性硫酸铜与硫酸铜的反应速度均可用

$$r = \frac{k_1 P_{SO_2}}{1 + k_3 \sqrt{P_{O_2}} + k_4 P_{SO_2}} \text{ 或用 } r = \frac{k_1 P_{SO_2}^{0.3}}{1 + k_3 P_{O_2}^{1/2}} \text{ 近似式表示}$$

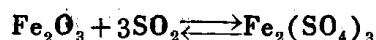
因而反应速度直接与 P_{SO_2} 分压有关，且比 P_{SO_2} 的变化要慢。

根据以上三种不同机理所表示的浓度效应与焙烧率（在焙烧时间固定时即比例于反应速度）作图，以寻求浓度效应，但在 P_{SO_2} 、 $P_{SO_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}$ 和 $P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}$ 与焙烧率图上均不能获得一定规律，只是在 $P_{SO_2} \cdot P_{O_2}$ 与焙烧率图上发觉有一些规律，但也只能说明硫酸盐的生成同时依靠着 SO_2 与 O_2 的联合效应，而不能最终肯定反应的机理。关于硫酸化焙烧反应的机理以及浓度效应有待今后进一步的研究。

在中間工厂实验中，虽初步获得浓度与焙烧率的关系，并获得了初步的结果，但这些结果不能指出浓度对焙烧率明显的影响，考虑主要是由于实验过程中 SO_2 浓度波动很大，其原因估计为：

1. 锥形流态化床燃烧炉操作不够稳定——由于设计时炉径较小，因而炉内线速达0.3米/秒，使大部分黄铁矿细粉未能燃烧完全而带入上层空间，造成稀相床，同时操作中黄铁矿加料的不够稳定与连续，也会使燃烧温度与 SO_2 浓度波动。

2. 在部分实验中由于加料率和燃烧温度控制不严，在温度下降时，在燃烧炉中很可能使矿石中含有的三氧化二铁与炉气中的 SO_2 进行反应而生成硫酸铁，减低气体中的 SO_2 。



但当温度升高时，又可能使硫酸铁进行分解而放出 SO_2 ，因而 SO_2 浓度在整个燃烧过程中就会引起波动。

4.3.2.3 矿的停留时间效应:

由于中间工厂焙烧炉溢流管高度的限制, 决定了实验的停留时间为 0.5 及 1 小时两种。实验结果进行统计分析, 发觉在 0.5 及 1 小时范围内, 停留时间对铜与钴的焙烧率无显著性的关系。

关于增加停留时间不能使焙烧率增高的主要原因, 考虑是由于增加停留时间对铁酸盐的生成是有利的。这在温度对焙烧率的影响中已详细讨论过了。如小型实验图 8 所示, 当焙烧时间增长至一定程度后, 铜钴硫酸盐生成速度减慢, 而铁酸盐的生成速度加快, 因而在焙烧一定时间后, 焙烧率开始下降。

4.3.2.4 气体线速效应:

在中间工厂实验中曾对 0.3, 0.5, 0.8 米/秒三种气体线速进行了实验。根据统计分析, 在 0.3 米/秒的气体线速时, 铜和钴的焙烧率基本上与 0.5 米/秒时的数据相同; 但在 0.8 米/秒线速时, 铜和钴的焙烧率迅速下降, 故中间工厂焙烧实验的最佳线速范围为 0.3 米/秒至 0.5 米/秒。

上面出现的线速与焙烧率的关系, 可能由于生成硫酸盐的过程为一个扩散控制的过程, 在流态化床中的扩散不仅包括气固界面的扩散, 而且还牵涉到流态化床本身的湍流扩散。当线速增高时, 由于气膜阻力的减小, 和床层中颗粒间湍动的增加, 扩散速度亦随之增加, 提高了反应速度。但是线速的增加会使流态化床层的密度降低, 减少颗粒停留时间, 同时增加颗粒的短路, 这些均不利于反应。

所以由于线速的增加会带来两种不同的效应, 在 0.3 米/秒至 0.5 米/秒的低线速范围内, 增加线速所引起的增加反应速度的效应与减低反应速度的效应可能互相抵消; 而在 0.5 米/秒至 0.8 米/秒的线速范围内, 减低反应速度的效应产生较大的作用, 因而线速愈高, 焙烧率愈降低。

4.3.2.5 加矿率效应:

在实验所采取的 7.5 至 22.5 吨/日的加矿率范围内, 铜的焙烧率随加矿率的增加而下降, 但对于钴的焙烧率, 加矿率的多少无显著的影响。根据实验结果, 采取 15 吨/日的加矿率, 虽使铜钴焙烧率稍低于 7.5 吨/日时的焙烧率, 但生产能力却可提高一倍, 因此采用 15 吨/日的加矿率比 7.5 吨/日更为适合。当加矿率增加至 22.5 吨/日时, 在固定不变的床高时, 即意味着停留时间的降低, 同时短路现象也相应增加。可能由于铜钴硫酸化焙烧反应所需时间的不同, 因而当加矿率增加, 停留时间减少时, 使铜的硫酸化焙烧反应不及完成; 而钴的硫酸化焙烧反应却较快完成, 所以加矿率增加对铜与钴的焙烧率产生不同的影响。

4.3.2.6 矿的粒度效应:

由于粒度效应实验做得不够, 数据很少, 很难自这两套实验数据中进行深入的分析与讨论, 有待今后进一步的实验与讨论。

4.4 今后硫酸化焙烧的研究方向:

中间工厂硫酸化焙烧实验虽得出了一些各参数间的相互关系, 及最佳焙烧率的条件, 但由于实验设备与实验时间的限制, 未能进行一些深入的理论性的研究, 建议今后对硫酸化焙烧着重进行下列课题的研究。

4.4.1 从矿物结构研究反应机理—前人在研究硫酸化焙烧反应机理中, 虽已获得不少成就, 但均以纯氧化物或纯硫化物为研究的对象, 对于不同矿物的硫酸化焙烧的研究却多

半属于反应条件实验；而对于各种不同条件，不同结构矿物的硫酸化焙烧反应机理却没有详细的研究。根据大冶中间工厂的研究，很明显的要解释焙烧温度、 SO_2 浓度、线速等因素对焙烧率的影响，必须自矿物结构着手，从不同矿物的成分来考虑气固的异相反应。

4.4.2 铁酸盐的生成—中间工厂虽初步认为大冶难选矿的焙烧率与最佳焙烧温度降低的理由主要是由于铁酸盐的生成，但尚缺乏更充足的论据，另外对于已生成之铁酸盐的分解的条件，研究得更不够，这样对如何避免铁酸盐的生成，以及促使已生成之铁酸盐进行分解，尚不能很好掌握。为了更好地实现硫酸化焙烧反应，必须对铁酸盐的生成机理进行研究。

五、流态化浸取实验

为了分离出硫酸化焙烧后矿粒中所含的硫酸铜与硫酸钴，必须将焙烧矿用水浸取。本

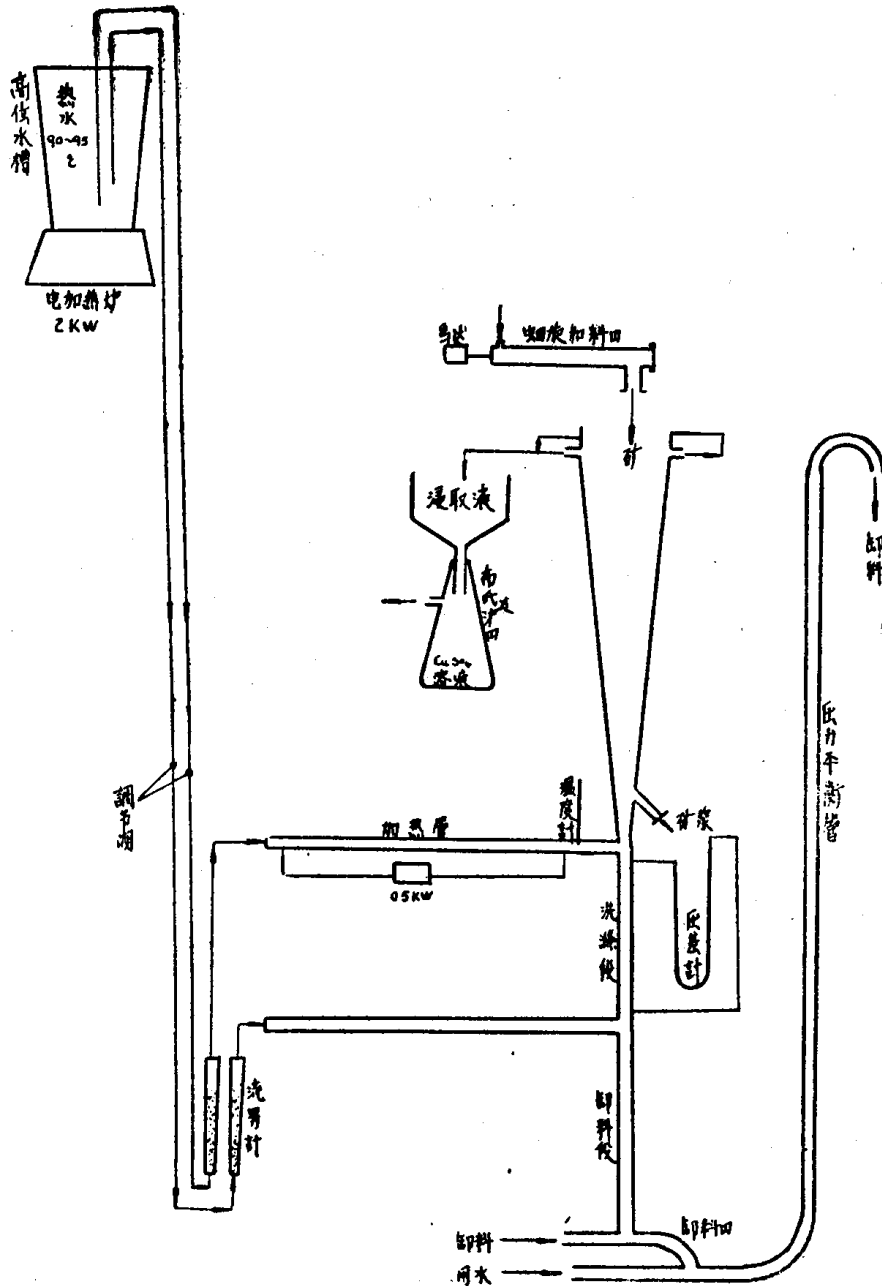


图 10 锥形流态化床浸取实验设备

实验采用了锥形流态化床浸取设备^[15]，在锥形床中液体流速自下向上逐渐降低，因此对混有不同粒度的固体，不仅能使之充分搅拌；同时亦可防止过多细粒自浸取器顶部逸出，减低过滤设备的负荷。

实验所用矿粒含硫酸铜0.61% (Cu^{++} 0.24%，尚未考虑硫酸钴)，粒度范围+0.6毫米占43.5%；-0.6+0.3毫米占31.5%；-0.3毫米占25.0%，这些矿为铜官山硫酸化焙烧试验的产品。

实验设备如图10所示，锥形流态化床采用硬质玻璃制成，床外壁绕有电热丝供保温用。经加热后的热水与矿粒分别自锥形床底与顶连续加入，浸取后溶液经真空过滤后即得硫酸铜溶液。

实验结果得出在液固比为1:1，温度65~90℃，矿粉平均停留时间4分钟时，铜的浸取率可达92%左右，同时指出利用锥形流态化床浸取矿粒在技术上是可行的。

锥形流态化床虽较一般带机械搅拌的浸取设备为优越，但对于粒度分布较广的物料在单级锥形床中还不能显示出它的优越性，自经济技术合理角度考虑应将颗粒分级后逐级处理，目前已发展了逐级流态化床浸取和正在进行实验。

六、液体流态化床置换

含低品位氧化铜的铁矿，经硫酸化焙烧及浸取后得到约含2%的硫酸铜溶液。从含铜低的溶液中直接提铜，工业上一般采用加铁置换的方法，在静止槽中进行，该法由于设备庞大，加热不易，因此反应温度低，反应速度也慢。为了加快反应速度，强化生产，本实验采用铁珠液体流态化床置换法^[17]，使反应在激烈搅拌与加热下进行。反应中所生成的铜粉依靠在流态化床中的铁珠的互相撞击而脱落分离，然后为流动液体自床中带出。

实验所用流态化床装置如图11所示，主要设备为内放铁珠的直径29毫米高1700毫米的玻璃管，底部装有黄铜丝网作液体分布与支撑铁珠用。

实验所获主要结论如下：

1. 在75℃、0.5%游离硫酸、和0.21米/秒流速下，经10秒的反应时间，置换率即可达94%。

2. 铁珠成分对置换速率起重要的作用，含磷高的铁珠置换率低，且铜粉不易脱落。

3. 流体流速对反应速度影响较显著，当速度由0.15米/秒增至0.32米/秒时，反应速率常数增加将近三倍。

4. 铁珠表面疏松铜粉的存在与否对反应速率影响不显著。

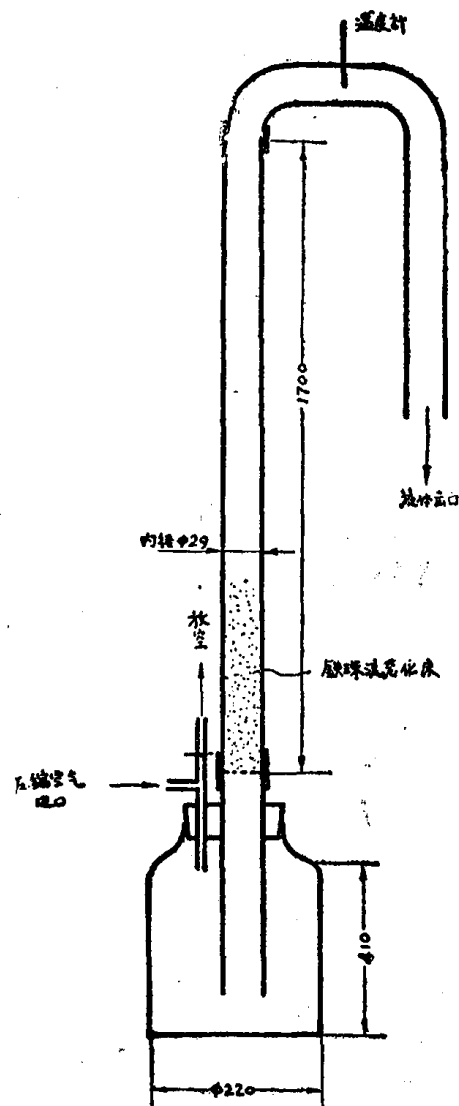


图 11 在液体流态化床内用铁置换铜实验设备