

北京图书馆藏

13773

科技情报资料

中文资料

# 氯化冶金

(内部发行)

11.19

云锡中心试验所技术情报室

一九七三年一月

外借证

# 毛主席语录

领导我们事业的核心力量是中国共产党。

指导我们思想的理论基础是马克思列宁主义。

路线是个纲，纲举目张。

洋为中用。

红与专，政治与业务的关系，是两个对立物的统一。一定要批判不问政治的倾向。一方面要反对空头政治家，另一方面要反对迷失方向的实际家。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

## 前 言

在伟大领袖毛主席的英明领导下，国际国内形势一派大好。全国的阶级斗争、生产斗争和科学实验三大革命运动蓬勃开展。遵照毛主席“综合利用很重要”和“洋为中用”的指示，配合我司的试验研究项目，我们收集了有关氯化冶金的一些资料，并编译成册，供领导和从事此方面工作的工程技术人员参考。

氯化冶金是一项新的冶金技术，长期以来，冶金工作者对这项技术很感兴趣；并密切注视着它的发展。在国外，对这项技术的研究有许多报道，并有一些试验工厂正在进行试验，日本户畑冶炼厂采用回转窑氯化挥发黄铁矿烧渣较成功地投入了工业生产。在国内，也有好几个氯化冶炼厂，都在不同程度地进行试验和运转，开封钢铁厂采用竖炉高温氯化硫铁矿烧渣，初步摸索到了从烧渣中脱除有色金属的规律。云锡公司第三冶炼厂采用回转窑氯化挥发锡中矿，最近试验进展较快。

氯化冶金的最大优点是能够综合回收有价金属，尤其对于低品位复杂多金属矿来说，用此方法处理是很合适的，是多快好省发展冶金工业的有效途径之一。

本专集以低品位锡矿及锡渣的氯化为主，同时也有黄铁矿烧渣的氯化，氯化物收尘，氯化物溶液的处理以及氯化理论等方面的资料。资料尚不够完整，如氯化设备的腐蚀本专集就没收集，且有重复现象。由于我们水平有限，一定有不少错误，望予批评指正。

本专集承我所冶金室有关同志的大力支持，在此表示谢意。

48  
编 者

一九七三年一月



A 841710

# 目 录

氯化冶金综述·····	黄绍周 黎耀帮	1
锡氯化冶金的概述·····		15
用流态化床氯化回收锡·····		19
氯化挥发法从烧渣球团中回收有色金属·····		33
氯化挥发法从烧渣球团中回收有色金属(讨论部分)·····		46
光和球团氯化法·····		55
光和团球氯化法的改进·····		61
铜铅锌复杂硫化矿的氯化法冶炼·····		64
采用氯化挥发法从低品位精矿中回收金属锡·····		68
锡矿及锡渣的氯化挥发冶炼(报告一)·····		81
锡矿及锡渣的氯化挥发冶炼(报告二)·····		90
锡矿及锡渣的氯化挥发冶炼(报告三)·····		97
贫锡精矿的氯化·····		101
锡冶炼的方法·····		103
矿石和精矿的氯化·····		108
全部利用锌浸出渣的方法·····		116
黄铁矿烧渣制粒氯化挥发和氯化物捕集的半工业试验·····		125
黄铁矿烧渣氯化挥发时氯化物的处理和 烟气中酸性组份的捕收·····		132
氯化挥发法所产溶液的处理·····		137
有色金属氯化物的湿法处理·····		145
氧化锌在高温下氯化的平衡测定·····		152

# 氯化冶金综述

黄绍周 黎耀帮

## 一、氯化冶金的发展和工业应用

### (一) 氯化冶金的发展

氯化冶金就是氯（氯化物或气体氯）与冶金过程的一些组份作用，生成某种中间产物，或单独分离出来，在下步处理时以之回收。

远在十六世纪，欧洲奥地利就有人用混汞法回收金、银时使用氯，后来在较长的一段时间内，氯还只是应用于回收金银。

到1786年，在匈牙利首次用氯化焙烧法处理含银矿石，后又处理冰铜、黄渣等冶金中间产物。此法是把氯化焙烧后的物料在木桶中用水浸出，用铁屑使银从溶液中置换沉淀下来，然后加汞和银生成合金而回收银，但一些盐基金属在焙烧时也被氯化，或被铁屑还原，所以得到的银合金品位低。曾尝试在焙烧时提高温度以除去这些金属，这时银也一起被挥发损失了。当时此法仅处理那些含少量能挥发盐基金属的矿石。

1843年，在德国等地发明了一种新方法，即把氯化焙烧后的矿石用饱和食盐溶液浸出，再用金属铜把氯化银置换沉淀出来。矿石中的金氯化后在低温时不会分解，所以不能和银一起从溶液中回收。

1844年发明了拉曼法，即用氯化焙烧法处理铜矿石。1859年应用于从黄铁矿烧渣中提取铜，这就是后来的中温氯化焙烧—浸出法。

1862年，德国提出用三氯化铁溶解矿石中的铜，此法适用于高硅氧化铜矿物的处理。

1897年，在英国提出了用氯气处理含铅锌和其它盐基金属矿石方法的专利。

1856年提出氯化挥发法（Poble—Croasdale），本来就知道在氯化焙烧时，有些金属会挥发损失，后来就进行了一些试验，探求这些金属挥发损失的条件和数量，结果说明了在下列条件下焙烧时，金银等金属的损失就会增加。

1. 焙烧时配入的盐量增加；
2. 焙烧温度升高；
3. 在氧化焙烧后才加入盐，而不是在开始时加入。

氯化挥发法在1903年方进行大规模的工业性试验。

近世纪以来，氯化冶金在工业上主要应用于黄铁矿烧渣的综合利用。因为钢铁、化学等工业的发展，目前世界上黄铁矿的开采量每年达2000万吨以上，提取硫后的烧渣不仅含较高的铁，还含有许多的有色金属。如不利用，不但造成浪费，而且还占用堆场，污染周围环境，所以烧渣的综合利用问题已引起各国科学工作者的重视。目前，虽研究出多种处理烧渣的方

法，但能应用在工业生产上的，还只有氯化法较为完善。

随着我国社会主义建设事业的日益发展，从1963年以来，我国在烧渣的氯化处理方面也进行了很多的试验研究工作。有些已进行工业生产。近年来还对难选锡中矿和铁矿石进行了高温氯化挥发的工业试验。从综合利用的观点来看，氯化冶金有广阔的发展前途。

## (二) 氯化冶金的工业应用

氯化冶金应用于工业上一般分中温氯化一浸出法和氯化挥发法两大类，目前工业上趋向于采用高温氯化法。本文对前者作一般的介绍，对后者则作较详细的叙述，并对近年来的某些生产实践作一些分析。

### 1. 中温氯化焙烧—浸出法

早在1876年，西德杜伊斯堡炼铜厂就采用此法较完善地回收烧渣中的有色金属，该厂每年处理烧渣200万吨。生产流程是把烧渣与8~10%的食盐混合，在多膛炉中于550~600°C的温度下进行焙烧，焙砂经冷却和湿润后，用水或塔酸渗滤浸出。用铁屑把铜、金、银从溶液中置换出来，溶液送硫酸钠车间，冷却回收硫酸钠后，再分别回收钴、钨、镉和铀等金属。置换铜则经反射炉熔炼和电解精炼处理，贵金属在电解阳极泥中回收。铁渣经烧结后送炼铁厂。此法其回收率铜80%，锌75%，银45%，钴50%。

此法工艺流程虽较成熟。但焙砂需全部经渗滤浸出；工作量大；过程复杂；对粒度太细的粉矿或金属含量低的矿石，处理成本过高；贵金属在焙烧时也有挥发损失；另外，铁渣需烧结方能作为炼铁的原料。

美国维利明特厂也采用该法处理烧

渣。处理能力67~85吨/日，残渣中的铅系用饱和食盐溶液浸出，再加石灰乳沉淀，用塔酸溶解沉淀，最后用铁屑置换铅，回收率为：铜93~96%，锌80%，铅58%，金46%，银67~77%。

其它如古巴、苏联等也有采用此流程的半工业试验工厂。

我国南京钢铁厂采用这个方法回收烧渣中的钴。

### 2. 高温氯化挥发法

高温氯化挥发法首先由芬兰于1951年在工业上得到应用。此方法是将制粒的烧渣在1000°C以上的高温中进行焙烧，使烧渣中的有色金属呈氯化物挥发，然后在烟气中回收此氯化物。残留的铁矿球团可直接作炼铁的原料。此法的优点是能一次脱离对炼铁有害的杂质，挥发的氯化物数量少，约为烧渣量的4~6%，便于处理；能较好地回收贵金属。用氯化钙作氯化剂时，氧化钙残留于渣中，能作为熔剂。此法在芬兰、西德和日本正进行工业生产。在其它一些国家也进行了研究。缺点是处理费用稍高；操作条件需严格控制；脱除硫、砷和挥发的氯化物的处理、材料的腐蚀及收尘技术等问题，还需进一步研究来解决。但此法是有发展前途的。

按炉型和工艺特点，高温氯化挥发可分为两类，即竖炉高温氯化挥发和回转窑高温氯化挥发。

**竖炉高温氯化挥发：**西德杜伊斯堡炼铜厂和鲁奇化学公司合作曾进行过小型和3吨/日规模的半工业试验，在此基础上，1966年建成了100吨/日的工业试验竖炉。用高温氯化挥发法处理烧渣（即LDK法）。生产流程是：烧渣干燥到含水2%，经干磨加入1%皂土，在螺旋给料机中加水至8%，再在圆盘制粒机上加水并

制粒，生球经滚动炉篦隔除粉矿后，送带式干燥机于400~500°C的热气流进行干燥，干球送入一特殊结构的竖炉，含氯的气体送入灼热的炉中，它和烟气、冷却空气是彼此分开的。这样就避免了氯化物与烟气接触而发生氧化、水解等反应；同时减少氯气的消耗；得到的氯化尘含铁少；有采用生球入炉的可能。

挥发出来的有色金属氯化物随800~1000°C的气体送入文氏管和电收尘器进行收集。获得的氯化物溶液用一般的置

换、沉淀法回收。主要数据如下：

干磨烧渣粒度 -0.04毫米占40~60%

生球含水12~14% 粒度10~18毫米 压强1~2.5公斤/个

干球含水<0.1% 压强10~15公斤/个

焙球压强150~300公斤/个

加热气体温度1100~1250°C

氯气耗量15~20公斤/吨矿 气流含氯5~10% (体积)

烧渣金属含量及挥发率(%)

	Fe	Cu	Zn	Pb	Co	Au	Ag
烧渣	55.5	1.78	2.58	0.44	0.03~0.04	1.7克/吨	18克/吨
焙球	61.0	0.016	0.15	0.06	0.02	<0.1克/吨	2克/吨
挥发率%		>99	94	36	30~50	>94	89

杜伊斯堡炼钢厂在100吨/日的工业试验的基础上，已设计新建了500吨/日竖炉高温氯化厂，据说准备用竖炉逐步代替原来的生产流程。

据报道，芬兰依玛特勒厂于1951年建成。用氯化钙作氯化剂，在竖炉中高温氯化挥发处理烧渣，日处理量为120~130吨。但于1963年停产，原因不详。其烧渣送西德处理。

我国大连铁厂和开封钢铁厂也是采用竖炉处理黄铁矿烧渣。开封钢铁厂在1970年底建成了100吨/日的竖炉。处理的烧渣粒度为-120目达97%，配入8%氯化钙，混合后在直径为2米的圆盘制粒机上制粒。生球含水12~13%，落强3次/米，竖炉干燥。干球在竖炉中氯化，氯化温度为1100~1200°C。热耗85~90万大卡/吨焙球。出炉烟气温度为500~750°C，

烟气经旋风收尘器，卧式冲连式洗涤器，文氏管来收集挥发的氯化物。

该厂采用强化焙烧作业，即把球团的升温速度提高三分之一，结果提高了竖炉的处理能力，减少了氯化钙在低温时的分解损失，金属氯化挥发良好。所以当用氯化钙氯化时，提高球团的升温速度对氯化挥发是有利的。在71年3月到10月的工业试验中，取得了较为满意的结果，焙球的抗压强度达100公斤/个，用焙球炼出的生铁完全符合质量要求。

**回转窑高温氯化法：**日本光和精矿公司户畑炼厂于1965年10月采用回转窑高温氯化挥发处理烧渣的新流程（见57页流程图）。每月产出优质球团矿20000吨，是目前世界上采用此法规规模最大的一个氯化厂。生产特点是：从沸腾炉排出的约150°C的烧渣，收集于园筒冷却器中，在此用

30~40%浓度的氯化钙溶液喷淋，使烧渣冷却到50~60°C，含水11~12%后，再送到4台30米<sup>3</sup>的混料仓内，用四分法混料。另外，为改善烧渣粒度组成，以获得坚固的生球团，湿料经磨矿，混捏和捣捏机处理，使烧渣粒度-325目的占80%以上。然后在2台φ5米的圆盘制粒机制成10~15毫米的生球团。处理量20~25吨/台·时，生球含水14%，抗压强度为3~5公斤/个。生球团在2台3×30米的带式干

燥机中于250°C下干燥到含水<0.5%。干球团的抗压强度为30~40公斤/个。干球团在两座回转窑(φ2.4×28米和φ2.4×29米)中进行高温氯化挥发处理，窑内控制为氧化性气氛，窑头温度1250°C，窑转速0.5~1.3转/分。产量288~528吨/日。用转炉煤气或高炉煤气加热。热耗33~40万大卡/吨球团。烟气量为8000米<sup>3</sup>/时，炉料在窑内停留时间为110~140分钟。氯化挥发结果如下表：

	Cu	Pb	Zn	S	As	Fe	Au克/吨	Ag克/吨
干球	0.47	0.18	0.59	0.61	0.050	59.1	0.94	33.6
焙球	0.04	0.01	0.01	0.04	0.050	61.5	0.05	7.0
挥发率%	91.0	92.0	97.0	94.4	—	—	95.0	80.0

我国株州钢铁厂于1967年开始采用回转窑高温氯化挥发法处理烧渣的工业试验。烧渣经φ1×6.5米圆筒干燥窑干燥，干渣含水<3%，再用φ1×3.5米球磨机磨碎。人工配料，配料比为烧渣97，氯化钙8，石灰3。在φ300毫米的双螺旋混料机中拌匀。然后在φ3米的圆盘制粒机中制成8~15毫米的生球。生球团含水14~16%，抗压强度1~3公斤/个。生球团在1.6×12米的炉篦式干燥机上干燥后，直接加入φ1.7×22米回转窑中进行氯化。窑转速为0.5~1.2转/分，填充率8~12%，炉料在窑内停留2~3小时，处理量为60~70吨/日，用半煤气或粉煤加热。窑头温度为1000~1200°C，窑尾温度550~630°C。焙球的抗压强度为150~180公斤/个，挥发率为：Cu54.68%，Pb97%，Zn>99%，S74~96%，As60%。

成都红旗钢铁厂也采用上法处理烧

渣。

云锡公司第三冶炼厂在1970年建成了日处理量为500吨的回转窑。采用此法处理难选锡中矿，以回收锡、铅、锌、铜、铋、镉、铁等有价金属。自1970年试生产以来，由于工艺上、设备上存在一些问题而不能正常投产。最近进行的半工业试验所取得的结果，为解决结窑和收尘设备管道堵塞等问题提供了可行的方案。进一步说明高温氯化挥发法也适应于难选多金属锡中矿的处理。锡和铅的回收率高达90%以上，从挥发的氯化物中，能回收得到台格的锡、铅精矿。现在正进一步验证上述的初步结果，并着手500吨/日回转窑的技术改造工作。

总的说来，对选用那种方式进行氯化处理，需根据原料性质，粒度，金属含量，氯化剂来源以及炼铁对原料的要求等来决定。



## 二、氯化冶金工业化须解决的几个主要问题

### (一) 高温氯化冶金的物料准备

用高温氯化挥发法处理物料时，氯化物料准备的好坏对氯化 and 收尘都有很大的影响。国内外的高温氯化工厂一般都是把混合料制成球团，经干燥后才入炉进行氯化挥发。

氯化物料的制团与铁矿球团在工艺操作上基本相同。制团的目的是想得到粒度均匀，强度大的球团，使炉内料层透气性良好，以利于氯化反应的进行；并可改善物料的运动和使炉况正常；减少随炉气带走的机械尘，提高收尘产品的质量；提高直接回收率；而且氯化后得到的铁矿球团不要烧结就可作为高炉炼铁的原料。因此，物料的制团是必要的。

如果在回转窑中加入粉料进行高温氯化挥发，则氯化钙就会过早分解，造成高温带氯不足，从而影响了有色金属的挥发；另外，粉煤也会过早燃烧，造成窑内局部的强还原气氛，使该处物料易粘窑；炉气带走的机械尘也会增加，影响收尘系统的正常工作，并造成金属的分散。如云锡公司第三冶炼厂的500吨/日回转窑，在以前的试生产中，因进湿粉料，机械尘率达16~20%，其中锡、铅、锌等金属含量占总金属量的40%；还引起收尘设备、管道堵塞、窑况不正常等问题。物料的准备包括以下几个方面：

#### 1. 物料成份和粒度

物料的成分最好能相对稳定，以满足

制团、氯化 and 炼铁的要求。这可在物料的堆存时来解决。如日本的户畑厂就是采用混料仓四分法混料来使物料成份稳定的。

物料的粒度对球团质量和制粒机生产能力有很大的影响。如粒度粗，制出的球团质量差，强度小，生产能力低。因此，制团的物料粒度愈细愈好，当然还需从经济等方面来全面考虑。如日本户畑炼厂处理的烧渣，原来-325目的占60%，因该厂的原料系经脱泥和浮选处理过，造成粒级组成方面的缺陷，粒子表面复杂，结合力差，因而影响到成球性能，后来增加了湿式球磨细碎工序，这就大幅度的改善了烧渣的粒度组成，粒子间水份也被挤压到表面，因此，改善了烧渣的成球性能。可见下表：

#### 球团的性质

水份%	容重克/升	抗压公斤/个	粒度
磨前 17.1	1.7	2.4	13.1
磨后 13.9	1.7	4.0	14.7

#### 2. 配料与混合

磨细后的物料需配入一定量的氯化剂和还原剂。配料可采用容积法或重量法两种。并要定期的称量检查。如物料水份波动较大时，容积法配料就较难掌握。

配好的物料需进行仔细的混合，调整水份，使成份均匀，以便于下一步处理。氯化剂多用氯化钙水溶液，在配料时可加入一部份或全部。使物料予先增湿和氯化钙接触良好。混料设备多用圆筒混料机和叶片搅拌器。

#### 3. 制粒

国内外的球团厂多用圆筒制粒机和圆盘制粒机制粒。圆筒制粒机在工业上采用最早，但产出不合格的小球，需筛后返回制粒，循环负荷有时高达100~400%，生

产率不高，但国外还有不少工厂在采用。

圆盘制粒机是1949年西德鲁尔吉公司用于铁矿制粒试验的。它的优点是：制出的生球粒度均匀，不需筛分，全部是产品；结构简便，配置简单。近年来在国外某些球团厂得到推广，我国的球团厂或氯化厂也大多使用圆盘制粒机。但圆盘的面积利用率低，因此，生产率只有0.5~1吨/米<sup>2</sup>·时。

#### 4. 生球团的干燥

生球团强度低，焙烧时会碎裂，且带入大量水份，除增加燃料消耗，降低处理量，易引起湿结圈外，还对挥发的氯化尘的性质有影响。因此，生球需进行干燥，以除去水份和提高球团的机械强度。

球团的干燥设备在工业上采用竖炉和带式干燥机两种。

竖炉是用得较早的一种干燥设备，断面多为矩形，便于热量分布和布料。其优点是结构简单；运转部件少；易维修；基建费用低。但要求生球强度要高；操作严格；粉碎较多；单炉生产率较低。

带式干燥机结构上和烧结机相似。在工业上应用尚不久。其优点是干燥质量好，产量大；机械化程度高。但设备较复杂，一次投资费用大。因它工作稳定可靠，很多工厂都乐于采用。

球团干燥设备的选择要按物料的性质，生产规模等来决定。

#### 5. 球团质量的检查

高温氯化挥发法要求球团粒度均匀；机械强度较高；热稳定性良好。所以球团质量的检查内容是：

##### (1) 粒度组成

用筛分方法测定球团各粒级的数量。如>20毫米，5~20毫米，<5毫米三种。

##### (2) 抗压强度

测定球团破裂时所承受的压力公斤值。每次测5个，取其平均值计算。

生球抗压强度一般每个球为1~3公斤。

干球抗压强度一般每个球为10~40公斤。

##### (3) 落下强度

将球团自0.5~1米高处落在厚为10毫米的钢板上，重复下落至破碎为止的落下次数，就是落下强度。每次也是测5个，取平均值计算。

生球团的落下强度一般为在0.5米高处下落3次以上。

干球团的落下强度一般为在0.5米高处下落10次以上。

##### (4) 破裂温度

将管状炉子热到一定温度，然后将盛有5个球团的瓷舟放入炉内，保温5分钟，依次变动温度，球团开裂时的温度就是破裂温度。

## (二) 高温氯化焙烧设备

如前面所述，目前世界上趋向于采用高温氯化焙烧，这是因为金属回收较全面，基建费比中温氯化焙烧—浸出法少33%。高温氯化焙烧设备是高温氯化流程中的主体设备，所以对该设备选择是否合理，直接影响到该工艺流程能否经济合理的正常生产。下面介绍高温氯化挥发工业设备的应用情况。

### 1. 沸腾炉氯化挥发

荷兰采用沸腾炉氯化挥发法提取锡已进行中间试验。处理低于25%的锡精矿，用氯化氢作氯化剂并加入还原气体，在沸腾炉中进行焙烧，焙烧温度为700~800°C，使氧化锡转变为氯化锡挥发。

我国对于贫镍矿石(含Ni 0.58%, Cu 0.34%)曾采用φ0.22米的沸腾炉进行过氯化焙烧试验。矿与煤粉一起加入炉内,往炉内通入氯气。合理的技术条件为:混合气体中氯的浓度是10%左右,温度为1050~1100°C,煤比35~40%,焙烧时间90~100分钟,各种金属的挥发率为Ni 94~95%,Co 92~95%,Cu 96~99%,Fe 87~91%。

沸腾炉具有投资少,结构简单,生产率高等优点,但存在着热效率低,机械尘率高,致使收尘设备复杂等缺点,故目前在工业上还没有采用。

### 2. 竖炉氯化挥发

国内外一些工厂也有采用竖炉来氯化处理黄铁矿烧渣。竖炉具有基建投资少,生产率高,热效率高和燃料消耗低等一系列优点。其缺点主要是炉气和温度沿竖炉横断面的分布不易均匀,特别是在炉子横断面较大的情况下更为突出。由于上述的缺点致使竖炉容易产生高温炉结。在防止竖炉炉结方面应采取如下措施:

(1)保证入炉球团质量,防止粉料入炉;

(2)避免炉内出现还原性气氛(特别是硅含量高的情况下);

(3)根据不同的原料采取不同的焙烧温度;

(4)做到连续、均匀地加料、排料。

### 3. 鼓风炉氯化挥发

云锡中心试验所于1963年在风口断面面积为0.21米<sup>2</sup>的鼓风炉中进行过锡中矿氯化挥发半工业试验。锡中矿成份为:Sn 1.55%, Pb 2.5%, Zn 1.13%, Cu 0.19%, As 0.62%, Fe 49.7%, SiO<sub>2</sub> 3.44%。矿粉与煤粉,胶泥及氯化钙混合,压成35×40×45毫米的椭圆球形团。球团矿在300~350°C下干燥后,得到强度为50~60公斤/个的干团矿。挥发时料柱约1.1米高,炉顶温度134°C。挥发的烟气通过沉降室(2.5×1×0.9米)、淋洗塔(φ1.25×4.5米)、文氏管(颈口直径为70毫米)及HH-11型气水分离器进行收尘。试验结果见下表:

鼓风炉氯化挥发结果

球团	配料 %			氯化配料 %			渣含金属 %			挥发率 %		
	烟煤	粘土	氯化钙	团矿	焦炭	石英	Sn	Pb	Zn	Sn	Pb	Zn
100	6	5	8	100	14.5	15	0.07	0.17	0.38	94.98	92.23	63.0

试验结果证明:主要金属的挥发率较高。锡进入收尘溶液,铅进入收尘沉淀,这就可以简化处理收尘产品的流程。

鼓风炉氯化挥发具有投资少,设备简单,操作技术容易掌握,生产能力高等优点。此法最大的缺点是铁渣不能利用,所以在工业上还没有被采用。如果所处理的物料中含铁不高,铁的利用价值不大,

并且在熔炼过程中外加熔剂不多的情况下,对难选的多金属含锡物料仍可考虑采用。

### 4. 回转窑氯化挥发

回转窑具有设备简单,易于控制,可利用低质燃料等优点。但其生产率较低,基建投资较大。鉴于鼓风炉氯化挥发存在

铁不能利用的缺点，故必须寻求一种使锡中矿的有色金属与铁能有效分离，以提供炼铁的氯化设备。另一方面，还必须考虑个旧地区缺乏焦炭，而附近小龙潭则蕴藏着大量的褐煤，价值便宜，如用来作为燃料，不仅可降低生产成本，而且具有非常重大的现实意义，故采用回转窑作为处理锡中矿的氯化挥发设备。

根据我们的实践，要使回转窑正常作业和得到良好的技术经济指标，必须控制好下列因素：

(1) 焙烧温度。金属挥发的好坏取决于焙烧温度的高低。但在还原氯化条件下，温度超过 $1100^{\circ}\text{C}$ 是危险的，因为有铁的还原引起结窑和物料熔结，金属挥发不出来；温度过低金属挥发不完全。对锡中矿的焙烧温度应控制在 $1000\sim 1050^{\circ}\text{C}$ ，掌握好焙烧温度是防止结窑的关键。另外，还原剂过多，也使铁还原，易引起结窑；

(2) 回转窑的正常作业要求加料量稳定，窑速不要经常变动，抽力波动范围要小，以保证稳定的高温带；

(3) 为了减少返尘，提高窑的处理能力，应采取物料制粒和干粒进料；

(4) 在试验过程中，有粘窑现象，在作业过程中它能自行脱落，也可以采用急冷急热的方法进行处理。

从以上所列举的氯化焙烧设备来看，对设备的选用可考虑如下几点：

1. 应根据所处理的物料的性质和该地区的经济地理情况，特别是燃料的供应情况；

2. 应考虑尽可能的全面综合利用金属资源；

3. 应综合设备的生产率，基建费用，经营费以及工业化的现实性和易控制的程度来全面考虑。

### (三) 金属氯化物烟尘的捕集

为了捕收氯化焙烧炉气所带出的金属氯化物，可采用干法和湿法进行捕收。一般都采用湿法快速收尘。因铜、锌的氯化物易溶于水，所以被水捕收下来。有些金属氯化物溶解度虽小，但易于被液雾或液滴吸附，也能在捕收金属氯化物的同时来回收。它与干法收尘比较有一系列的优点，即设备简单，投资少，制造和操作简便，配置紧凑。这就是湿法快速收尘被广泛应用的最重要的原因。湿法快速收尘由三个主要设备组成。

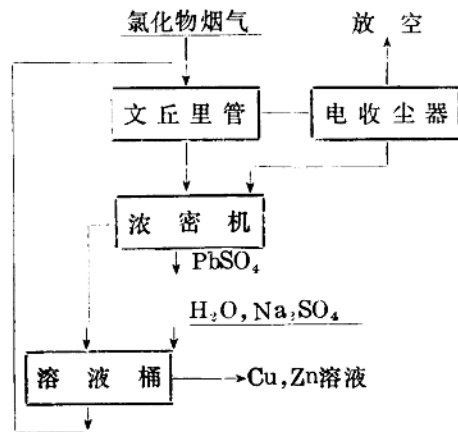
淋洗塔：它的作用是使烟尘降温或增湿，并初步捕集烟尘。

文丘里管喷雾器：烟气以高速通过文丘里管，喷入雾化的水将烟尘捕集。

气水分离器：回收烟气中的烟尘和水滴，以和烟气分开。也可以用湿式电收尘器代替。

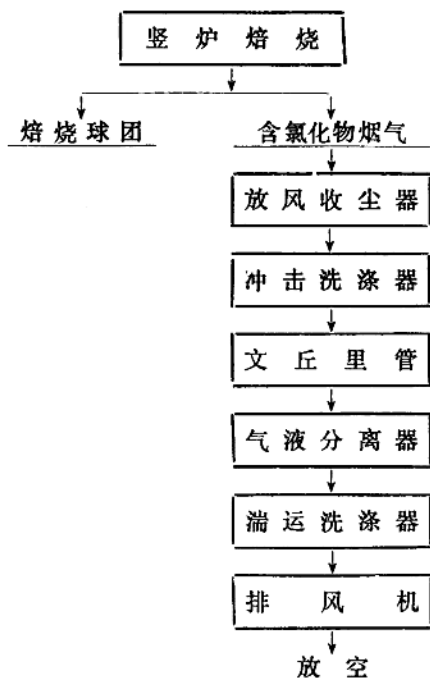
下面介绍湿法快速收尘在工业上的应用情况。

1. 杜伊斯堡炼铜厂100吨/日的试验竖炉的收尘系统的流程如下：



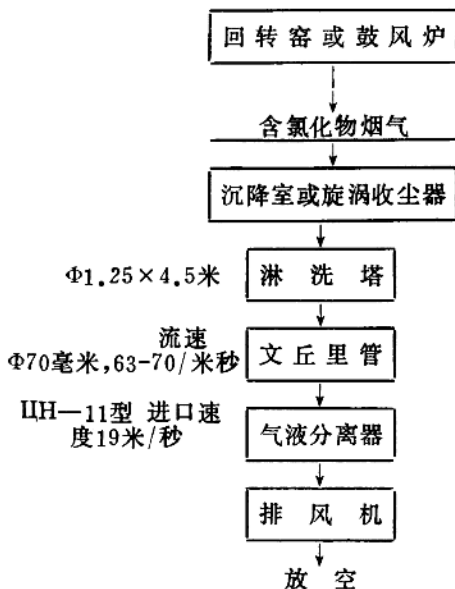
硫酸钠溶液作为一种洗涤液加入溶液槽中，泵至文丘里管。浓密机的上清液含固体少于1克/升，溶液槽中的上流液含Cu 20~30克/升，Zn 30~45克/升，Pb < 1克/升。

2. 开封钢铁厂用竖炉处理黄铁矿烧渣的收尘系统如下图：



采用上述收尘系统，其收尘效率为：Cu 85%，Zn 75%，Cl<sup>-</sup> 90%。由于竖炉操作条件的变更，炉气量波动较大，致使收尘效率偏低。

3. 云锡中心试验所用回转窑（鼓风机）处理锡中矿的半工业试验的收尘系统如下图：



上述收尘系统，其收尘效率为：Sn 97.23%，Pb 91.27%，Zn 98.58%，Cl<sup>-</sup> 90.88%。铅的收尘效率较低的原因是因为取样的误差。

下面主要把云锡中心试验所和第三冶炼厂在试验或试生产中采用湿法快速收尘遇到的一些问题，解决过程的点滴经验介绍如下：

### 1. 收尘设备的堵塞问题

国外用湿法快速收尘法捕集回转窑的烟气时，设备运转几天后，便发现文丘里管的收缩部份、颈口、以及淋洗塔至文丘里管的管道都有严重的积灰，以致完全堵塞。结块很结实，用水冲洗不掉，只有用敲打或刷刮的办法才能把它除去。

云南锡业公司第三冶炼厂在φ3.18×50米回转窑的收尘中，以前采用旋涡收尘器捕集机械尘，经多次实践，在旋涡进

口处经常堵塞，一般操作三至六天便要清理，致使作业不能连续。另外收尘产品也不合格。为了进一步查明堵塞的原因，分别在 $\phi 0.23 \times 5$ 米和 $\phi 0.76(1) \times 12$ 米回转窑上进行了收尘试验。

### (1) 快速旋涡收尘器的试验

在 $\phi 0.23 \times 5$ 米回转窑上所进行的试验，原料为锡中矿，进粉矿 配比为中矿： $\text{CaCl}_2 = 100 : 8$ ，混合料含水 15%。旋涡进口气流速度 16 米/秒。试验结果见下表：

快速旋涡试验结果

编号	还原剂种类	还原剂用量(%)	考察条件	旋前温度(°C)	作业时间(时)	处理中矿(公斤)	堵塞情况
14	褐煤	30	管道、旋涡不保温	360	11	75	旋涡切线方向全堵死，成羽毛状，结块硬度大。
12	褐煤	30	管道、旋涡保温	420	10	79	从变径管至切线方向，只留有 $30 \times 30$ 毫米小孔，结块硬度大。
13	褐煤	30	管道、旋涡保温	500	41	299	管道堵塞严重，切线方向呈不致密的结块。
15	半焦	23	半焦	380	11	103	切线方向全堵死，结块成羽毛状，硬度大。
16	褐煤	30	进干矿	400	15	143	切线方向全堵死，结块成鸟巢状。
21	烟煤	15	中矿制粒含水 12%	370	41	450	切线方向全堵死。
22	—	—	不加还原剂	360	31	344	在切线方向未完全堵死。
17	半焦	23	不加氯化钙	400	23	150	在切线方向未发现堵塞结块。

在 $\phi 1 \times 12$ 米回转窑上进行了验证试验，旋涡进口尺寸为 $155 \times 460$ 毫米，进口速度为 15 米/秒时，旋涡只能操作三至五天，便要进行清理。

### (2) 慢速旋涡收尘器试验

在 $\phi 0.23 \times 5$ 米回转窑上所进行的收尘试验，是进的粉矿，混合料含水 15%，配比为中矿：褐煤： $\text{CaCl}_2 = 100 : 30 : 8$ 。旋涡进口尺寸为 $65 \times 130$ 毫米，进口气流速度为 7 米/秒，作业时间 102 小时，共处理中矿 679 公斤。主动停炉观察，只有旋涡进口下部有 30 毫米厚的机械尘，未发现结块。

为证实上述结果，又在 $\phi 0.76 \times 12$ 米回转窑上进行了验证试验。旋涡进口速度为 11 米/秒，连续运转 542 小时，未发现旋涡内部及旋涡进口堵塞结块现象。但在文

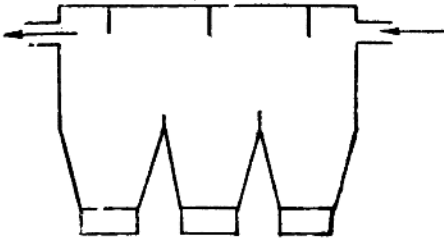
丘里管前面的管道经常堵塞，一般只能操作七天左右。

通过对旋涡收尘器的试验可以初步说明，结块是由于氯化尘具有低熔点的金属氯化物（氯化铅的熔点为 $498^\circ\text{C}$ ，氯化锌的熔点为 $326^\circ\text{C}$ ），在快速（16 米/秒以上）和离心力大的地方最容易引起结块。结块成份为：Sn 18.17%，Pb 26.35%，As 3.91%，Fe 6.22%，Cl 9.12%。结块的铅相分析：含氯化铅 11.07%，氧化铅 2.73%，金属铅 0.41%，磷酸铅 12.39%，其它铅 0.08%。

### (3) 沉降室收尘试验

此试验是在 $\phi 0.23 \times 5$ 米回转窑上进行的。锡中矿制成粒度为 3~5 毫米的球团，含水 12%。配比为中矿：烟煤： $\text{CaCl}_2 = 100 : 15 : 8$ 。

沉降室尺寸为：宽500毫米，高300毫米，长1500毫米。沉降室上部有三块档板，高200毫米，下部有两块档板，高100毫米，如下图所示。气流速度为0.3~0.5



米/秒，烟气沉降速度0.1米/秒。经过试验未发现堵塞。在 $\phi 1 \times 12$ 米的半工业回转窑上采用此沉降室收尘，进行一个多月的试验，未发现堵塞。只是在文丘里管之前的管道有堵塞现象，应定期清理。

综上所述，解决堵塞的措施是：

①采用制粒和干粒进料的方法，可以减少机械尘带入收尘系统；

②采用沉降室分离机械尘比旋涡收尘器好，即解决结块堵塞的可靠性大。在沉降室收集的烟尘金属的分布率也比旋涡收尘器要低（见下表）。但在使用沉降室时，应使沉降室内的气流分布均匀，减少漏风，出口烟气温度应保持在200~250°C；

旋涡收尘器和沉降室尘的  
金属含量及分布

	尘率	金属含量%			分布率%		
		Sn	Pb	Zn	Sn	Pb	Zn
旋 涡	5.75	5.00	5.35	1.50	22.8	18.4	11.5
沉降室	6.43	2.52	2.86	1.64	11.6	10.3	13

③在文丘里管前，应增设淋洗塔，这样能改善快速收尘器的收尘效率，防止文丘里管之前的管道堵塞，文丘里管最好安装成垂直的形式；

④在试验时发现，沉降室后的管道经常堵塞，一般操作五至六天便要清理。因此在考虑收尘系统配置时，应尽量缩短管道，并在管道上开工作门，下部设灰斗，以便于清理积灰。所设的管道应有一定的倾斜度，防止90°的转弯。

## 2. 湿法快速收尘设备的收尘效率

完善的收尘设备是提高收尘效率的关键，同时还能创造良好的劳动条件，消除对周围环境的污染。烟气净化的好坏取决于文丘里管的操作条件。由于烟气流速和喷淋量的增加而引起文丘里管的压力降增加，对收尘效率的提高是有利的；文丘里管的加工不良或被堵塞使压力降增加对收尘效率的提高是有害的，还会增加电能的消耗。另一方面，收尘效率还取决于最后的设备—气液分离器。它不仅是水滴捕收器，而且是烟尘的捕集器。如需要更高的收尘效率时，可在快速收尘器后面安除沫塔或湿式电收尘器。

## 3. 收尘设备的腐蚀问题

氯化焙烧炉排出的烟气含有氯化氢，水蒸汽，金属氯化物等。在露点以下，金属氯化物极易吸潮，其中氯，氯化氢等遇水则生成盐酸，铜、锌氯化物皆溶于水中。它们对金属设备的腐蚀极为严重，这是氯化冶金中的致命弱点。由于塑料以及其它耐腐材料的出现，在某种程度上减轻了这一困难，但仍然是一个没有彻底解决的问题。现将开封钢铁厂和云锡公司第三冶炼厂对主要设备的防腐措施列于下表。

厂名	设备名称	材质及防腐措施	设备防腐性能
开封钢铁厂	旋风收尘器	钢制	耐腐
	冲击洗涤器	冲击管: 1. 钢板双面搪瓷 2. 石墨洗涤器, 钢板内衬橡胶	冲击管不耐腐, 石墨耐腐, 洗涤塔耐腐
	文氏管	1. 钢板焊接内表面搪瓷 2. 硬聚氯乙烯塑料	均耐腐蚀
	气液分离器	硬聚氯乙烯塑料	耐腐
	湍动洗涤塔	钢制	耐腐
	排水机	壳体: 钢制衬橡胶 叶片: 钢制涂酚醛树脂	耐腐
云锡三冶	沉降室	上部用耐火砖, 灰斗用钢板	耐腐
	淋洗塔	1. 喷嘴用玻璃钢 2. 淋洗塔用钢板, 内衬铅皮	耐腐
	文氏管	钢制内衬橡胶	耐腐
	气液分离器	钢制内衬橡胶	耐腐
	排水机	壳体: 钢制, 衬橡胶 叶片: 钢制, 涂环氧树脂, 玻璃布	耐腐

对防腐材料的选用方面, 还要继续做工作, 特别是在烟尘通过速度快的部位。因此必须寻求耐磨、耐高温、耐腐蚀的新型材料。

#### 4. 收尘溶液的冷却问题

日本户畑厂对收尘溶液的冷却使用过汽化式冷却机, 由于在管内粘附着铅盐类, 因而发生很多操作故障。自从改用真空式冷却机以后, 获得了良好的结果。

株州冶炼厂用真空冷却机冷却锌电解液。开封钢铁厂采用钢管涂环氧的办法来冷却收尘溶液。

云锡公司第三冶炼厂也在考虑收尘溶液的冷却问题。因收尘溶液冷却后可以减少铅金属的分散和氯的损失, 并能提高收尘效率。但冷却设备的选择, 有待于进一步的研究来解决。

### (四) 从收尘产物中提取金属

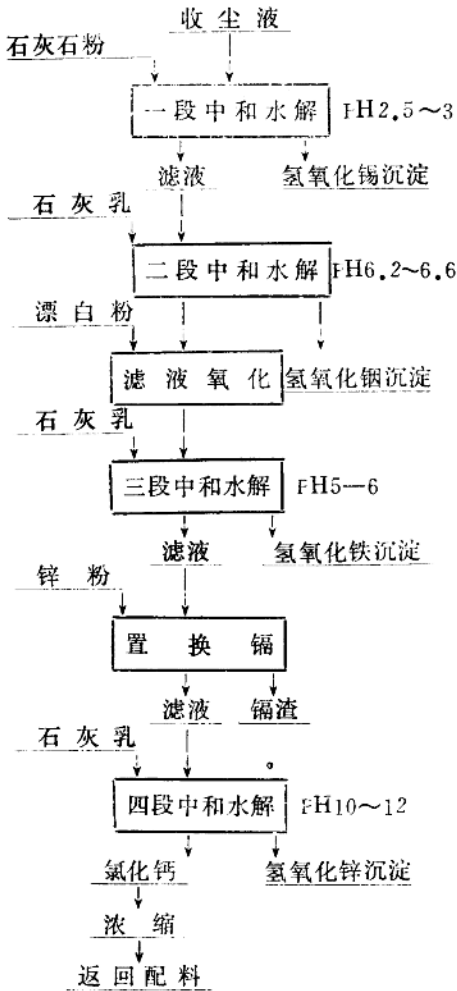
高温氯化挥发所得的收尘产物的性质与原料的组成、焙烧条件和收尘的方法有关。所以湿法处理的条件也有差异。常用的方法有选择浸出, 水解沉淀, 置换沉淀, 萃取和离子交换等。

在选择处理方案时, 应考虑到尘的性质, 当地区的地理经济条件和该方案的工业化现实性以及能有效地分离和提取有色金属和稀有金属。

云锡公司中心试验所对锡中矿的氯化挥发所进行的半工业试验, 采用鼓风机和回转窑两种氯化设备, 所得到的尘的性质差异较大。故在处理方法上也有所不同。下面列举两种设备所获得的收尘产物的湿法处理的原则流程:



### 1. 鼓风炉收尘产物处理流程



收尘液成份(克/升): Sn 20.62; Pb 1.01; Zn 10.43; As 0.024; In 0.0835; Cd 0.11; Bi 0.00217。

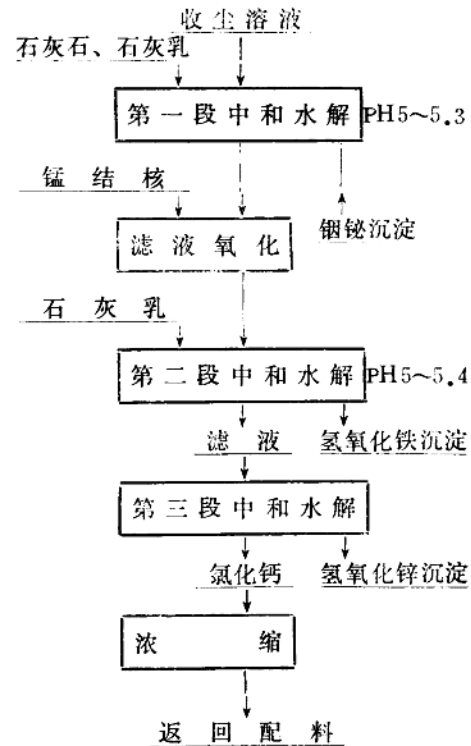
对收尘沉淀的处理主要是回收其中的铅、铋和锡。从收尘沉淀的物相分析结果表明: 其中95%的锡呈酸溶锡, 因此可在

收尘过程中使其尽量进入收尘溶液, 这样不仅可以提高锡的直接回收率, 同时还可简化收尘沉淀的处理流程。收尘沉淀含 Sn 1.25%, Pb 65.64%, Bi 0.17%, Zn 0.27%, Cl 24.00%, Fe 0.46%, Cu 0.25%, As 2.65%。

对氯化铅的处理可采用加石灰及煤粉进行还原熔炼, 其铅铋等还原成金属, 而氯呈氯化钙回收, 返回作氯化剂使用。

### 2. 回转窑收尘产物处理流程

收尘溶液的处理流程如下:



收尘液成份(克/升): Pb 1.082; Sn 0.031; Zn 3.68; Bi 0.042; In 0.006; Cd 0.0026。

收尘沉淀的处理流程如下。