



1984年
国际选矿及提取冶金会议
论文集

• 提取冶金部分 •

中国金属学会重金属冶金学术委员会

1984. 10. 昆明

编 者 的 话

中国金属学会和英国矿冶学会于1984年10月27日至11月3日在昆明市联合召开选矿及提取冶金国际会议。中国、英国、加拿大、澳大利亚、日本、波兰、南斯拉夫、联邦德国、比利时和芬兰共十余个国家的冶金工作者发表32篇重有色金属提取冶金文章。为了便于向国内读者及时交流此次会议的经验,为我国的四化建设服务,特编辑出版此中文版会议文集(提取冶金部份)。由于时间匆促,编者水平所限,差错在所难免,希广大读者指正。

中国金属学会
重金属冶金学术委员会

1984年10月

目 录

国 内 部 分

1. 云锡公司锡冶炼技术的发展.....荣先民等(1)
2. 低锡高铁多金属物料的高温氯化焙烧.....亢树勋等(7)
3. 白银炼铜法.....陈百其等(16)
4. 高电流密度(常规电解)生产电解铜.....朱仁康(20)
5. 褐煤自氨性溶液中吸附铜、镍、钴的物理化学研究.....夏光祥(24)
6. 中国沈阳冶炼厂的铅电解精炼.....申殿邦等(31)
7. 硫化亚铜矿流化床氧化动力学研究.....宋庆双等(36)
8. 株洲冶炼厂的湿法炼锌.....刘振亚等(49)
9. 电锌厂回收铜、锗、镓的新工艺.....田润苍等(57)
10. 中国锡矿山炼锡技术.....肖永福等(63)
11. 从溶液中用高压氢还原制取钨、钼低价氧化物动力学研究.....舒代莹等(69)
12. $\text{Hg}-\text{I}^--\text{H}_2\text{O}$ 系的热力学及从含汞 SO_2 烟气中回收汞的研究.....陈伟满等(76)

国 外 部 分

13. 从低品位含锌物料和再生材料中回收金属锌.....G. Bjorling(瑞典)(82)
14. 从锌渣中回收三氧化二砷.....M. Fujimori等(日本)(85)
15. 再生铅的连续精炼.....J. E. BoWers等(英国)(90)
16. 自铈—镉铅合金中提取铈的数值分析.....J. Szmyd等(波兰)(97)
17. 含铈、钼渣及巴西烧绿石的还原氯化.....E. dea. Brocchi(巴西)等(99)
18. 奥托昆普闪速炼铜法及其在炼镍和炼铅生产上的应用.....J. Asteljoki等(芬兰)(106)
19. 锡渣还原和烟化的原型炉研究.....C. L. Lim等(澳大利亚)(117)
20. 有色金属冶炼厂的技术改造.....W. R. N. Sneigrove等(加拿大)(124)
21. 铜溶剂萃取的过去、现在和将来.....M. G. Atmore(南非)等(130)
22. 从复杂矿和炉渣中回收锡的氯化焙烧法.....D. S. Flett等(英国)(140)
23. 低品位锡矿石的火法富集.....P. Halsall(英国)(148)
24. 三菱法强化生产.....Moto Goto(日本)(169)
25. 硫化物颗粒的高温氧化.....W. Wuth(西德)(178)
26. 住友阳极泥处理现状.....M. Fujimori等(日本)(185)
27. 从钼精矿中分离锡.....R. O. Burt(加拿大)等(189)
28. 波兰近代铜熔炼与精炼实践.....Z. Smieszek(波兰)(198)
29. 奥托昆普镍精炼工艺在津巴布韦的发展.....J. D. G. Groom(津巴布韦)等(204)
30. 使用氢气从双丁基卡必醇中还原金.....李瑞新(中国)P. A. Distin(加拿大)(219)
31. 适合于矿山和冶炼厂的小型锡烟化装置.....W. T. Denholm(澳大利亚)等(226)
32. 电锌厂的现代化或重建.....A. Surny(比利时)(243)

云锡公司锡冶炼技术的发展

云南锡业公司 荣光民 黄位森 王克端

摘 要

云锡公司是一个生产精锡、焊锡、副产多种产品的有色金属矿冶联合企业，已有七十余年的炼锡历史。精锡在国内外享有较高声誉。

目前公司的锡冶炼技术已发展到一定水平，本文对公司的锡冶炼发展史以及炼锡生产工艺的演变作了介绍，报导了反射炉还原熔炼处理杂质多的中等品位锡精矿的生产经验。采用烟化法处理反射炉富渣，取代了鼓风炉贫化富渣工序，已彻底解决锡铁分离的问题，从而锡冶炼由两段熔炼发展到一段熔炼。六十年代以来利用烟化法直接处理选矿厂的低品位锡精矿（富中矿），使锡和铅挥发富集于烟尘，并获得可以抛弃的炉渣。这一方法已在生产中起到积极的作用；目前正在研究处理锡中矿的氯化挥发法。采用硫化挥发和氯化挥发已解决了低锡产品的合理处理问题，弥补了选矿厂由于原料品位下降所带来的损失，并且扩大了锡的资源。

迄今还没有分离所有杂质的理想方法，在精矿组份复杂又无炼前预处理的情况下，其精炼方法除使用传统的方法外，还采用连续结晶，电解及真空精炼，比较成功地解决了这些困难。复杂和完备的流程能保持稳定的冶炼总回收率97%左右，因而颇具应用特色，在综合利用方面，报导了蒸馏回收白粉。

前 言

在云南南部的个旧地区，早就是闻名世界的产锡基地。二十世纪初期建立起来的冶炼作坊，采用木炭为燃料的土法古风炉，产出96%的粗锡运往国外精炼。三十年代曾用燃烧柴油的反射炉产出标准锡出口，后因油源断绝，改用简单的机器送风进行土炉冶炼，粗锡采用了结晶法除Pb。后来加硫、加铝提纯试验成功，产出99.8%的精锡及65~70%的焊锡。那时的冶炼工艺比较落后，作业条件恶劣，生产率低，锡冶炼回收率只有88~91%。五十年代初，云锡公司锡冶炼技术进入新的发展时期，将鼓风炉炼锡改为人工加煤的反射炉熔炼，产出的块状富锡炉渣用鼓风炉处理，新建两座熔析炉处理乙锡，结晶放液提纯有了改进，增设12套放液锅。一九五四年九月洪水淹没厂房，一九

五五年选择现在的厂址，建立生产车间。考虑到国家迫切需要锡，仅花了八个月，新建六座26m²反射炉及火法精炼设施，设计能力为年产精锡16000吨，焊锡500吨，一九五六年为我国生产出99.9%的一号精锡，一九五七年锡冶炼回收率达到94%，一九五八年达到了设计能力。

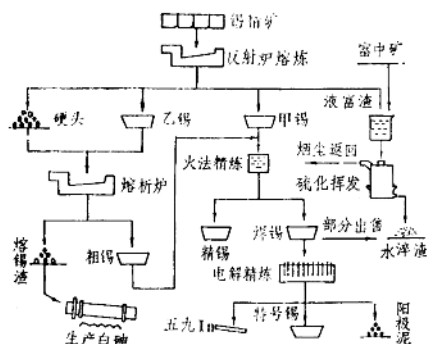
由于个旧锡矿石含铁高，成份复杂，锡铁结合致密和结晶粒度细，加之原矿品位逐年下降，五十年代精矿含锡57~64%，到六十年代精矿含锡为45~55%，含铁和铅都大量增加。为了提高锡的综合回收率，选矿厂除了把锡精矿品位降到45%以下外，还生产含锡3~5%的富中矿和1~2%的贫中矿。

烟化炉的应用，是锡冶炼技术的重大发展。它不仅用于处理液态富渣，也可用于处理富锡中矿，彻底解决了锡、铁的分离。铁

王世通同志为回收As部分提供了资料

进入抛渣，消除了铁在流程中的循环，提高了锡的回收率，这对处理含铁高的精矿而言，无疑是一个重大改革。

进入七十年代，精矿品位已下降到40~45%，铅、铁、砷含量总和已高达25%以上。所产出的粗锡含铅在8%有的达15%。因此传统的结晶放液法，已不能适应于生产的发展和原料的变化。七六年电热连续机械结晶除铅、铋试验成功，使得锡的火法精炼进入了新的阶段。粗锡除铅、铋工序的锡直收率由91%提高到96~97%，铅直收率由



图一 演变后的生产原则流程图

92%提高到97~98%，渣率由6%降到2.74%。

通过一系列的科研工作，应用各种新的工艺，精矿中各种金属的回收率为：Sn96.5~97%，Pb90~92%，Cu45~50%，As55~60%，锡的冶炼回收率已进入世界先进水平。目前，能生产各种牌号的精锡、锡基合金、锡酸钠、氯化亚锡和焊料共十四种；并综合利用资源，产生了白砷、硫酸铜、精铜、精铋、三氧化钨粉和白银等产品。演变后的流程见图一。为满足我国市场的需要，正在对产品结构进行改革。

锡精矿及低锡物料的冶炼

一、反射炉还原熔炼锡精矿

选矿已有效地把钨、锆等高熔点化合物

选出，精矿中还含有Fe、Pb、Bi、As、S、Sb、In等元素。Fe主要呈褐铁矿与锡石致密连生，用重选进一步除Fe时，伴随有大量的锡损失。对这种含Fe、Pb很高，含S、As1%左右，以及微量Sb的精矿，直接还原熔炼，再对粗锡进行精炼，再除去其中的杂质。从各精炼渣中回收这些金属时，处理的物料量远小于炼前处理时的物料量，这样锡的回收率高，所用设备少，材料消耗少，因而生产成本低。

精矿来自公司所属和地方企业的选厂，化学成份复杂，性质殊异，矿物组成多达十六种，除锡石占56.7%外，其余为褐铁矿40.30%，废石1.10%以及砷铅矿、黄铜矿、石英石……等，年平均化学成份是：Sn 43.33%，Pb6.5%，Zn 0.346%，Cu 0.169%，As 0.641%，Sb 0.0127%，S 0.435%，Fe₂O₃ 29.57%，SiO₂ 2.23%，CaO 0.467%。

反射炉这一古老的熔炼设备，经几十年的发展，在结构型式、筑炉材料、维护使用方面都有所发展。

同类型反射炉具有不同的热工特性，因而有不同的适应性能，处理不同的物料。由于烟化炉硫化挥发所产烟尘大大增加，因此，反射炉烟尘搭配比例达到30%，加上其他返回品，混合熔炼中返回品的配入量已超过物料总量的40%以上。

精确的配料原则是：减少熔剂加入量，严格控制硅酸度 $K=1.05\sim1.15$ ($SiO_2:FeO:CaO=22\sim24\%:45\sim50\%:2\%$ ， $Al_2O_3<9\%$)；还原剂率15~17%，为理论计算的1.3倍，保证颗粒度，熔剂率3%左右。

长期的实践发现，将精矿迅速投入高温区还原熔炼是有利的。在炉子中心线为“0”压，1350℃，中性气氛的条件下有一最佳还原区。

保证甲锡质量的条件下，铁进入乙粗锡，使其含铁高于甲粗锡10~12倍。乙锡和硬头经熔析设备分离出甲锡进入精炼，熔析

渣进入生产白砷系统。

下面为一九八一年的生产实际数据：熔炼的锡精矿品位为 44.37% 富渣含 Sn 8.79

%, 床能力 $1.24T/m^2 \cdot \text{日}$, 粗锡品位为 81.45%, 锡的直接回收率为 80.83%, 反射炉产出物化学成份列入表 1。

反射炉熔炼产出物化学成份波动范围 (%)

表 1

名 称	Sn	Pb	Cu	As	Sb	Fe
甲粗锡	80—83	12—21	0.3—2	0.25—1	0.046—0.1	0.078—0.5
乙粗锡	70—75	8—17	0.3—1.5	3.6—6.0	0.02—0.03	3.8—4.5
硬 头	27—30	3—5	0.2—1.2	11—12	0.01	33.4—36.0
电烟尘	40—42	8—12	0.03—0.2	1.4—2.7	0.0023—0.05	0.2—1.0
烟道尘	25—28	6—11	0.04—0.2	0.7—1.3	0.1—0.3	0.4—60
富 渣	8—10	0.2—1.2	0.008—1.04	0.1—0.26	0.001—0.004	Fe_2O_3 16—54

二、烟化炉硫化挥发

烟化炉宽广的处理对象，是冶炼厂提高回收的主要设备，处理物料已达三十余种。新投产的风口区断面面积 $4m^2$ 烟化炉，采用三回路自然循环汽化冷却，附产 $3 \sim 4 kg/cm^2$ 的蒸汽。经运转证明，水箱材质和炉型设计是成功的。

含锡 5 % 的贫渣，过去无法处理长期堆存，后建成炉床面积 $2.6m^2$ 烟化炉投产，从此锡炉渣的烟化代替了传统的锡炉渣二次熔炼。后来从单一处理贫锡渣发展到能处理锡冶炼过程中含锡 2—15% 的各种低品位中间产品和返料，为锡冶炼厂低品位物料的回收利用开辟了一条新路。

富中矿为我司各选厂所产，由于矿床类型、产出形式、分布关系等原因，产状、粒度、组份极为复杂。其综合样为棕褐色矿粉，矿物鉴定指出，除含有 4 % 锡石颗粒外，其余为褐铁矿锡石、石英石……等二十种矿物，吸附水 17—33%，结晶水 5.8 %， $910^\circ C$ 时灼减率为 9.6%，这种富中矿用硫化法处理，可提高选冶实收率。

历年以来所取得的主要技术指标是：锡挥发效率 $> 98\%$ ，废渣含锡 $< 0.1\%$ ，炉床能力为 $19 \sim 28T/m^2 \cdot \text{日}$ 。烟煤单耗 $0.6 \sim 10.73T/T$ ，硫化剂率为 $0.08 \sim 0.15\%$ 。

三、回转窑高温氯化挥发

关于锡以氯化亚锡或四氯化锡挥发的问，题国内外许多冶金工作者都进行了大量的试验研究工作，但应用于工业生产的报导不多。早期的泰国 Caveat 法，利用氯化法处理含 Sn 3 % 的矿石，该厂在战时被毁^[1]，美国得克萨斯锡冶炼厂七二年建立一座试验工厂采用卡尔多 (Kaldo) 型炉子进行氯化挥发^[2]，结合我国的具体情况，我们公司研究了一种合于处理杂质多的贫锡物料 (Sn ~ 2 %) 的高温氯化新工艺，利用氯化钙作为氯化剂，并严格控制炉内的温度和气氛，使锡、铅、砷等元素得到令人满意的挥发，锡挥发率达 95% 以上，砷挥发率为 90%，铅挥发率达 98%，并解决了氯化工艺中设备的防腐以及金属氯化物的捕集和分离等技术问题，从收尘产物中回收锡或锡—铅合金以及其他产品。

锡精炼技术的发展

我司锡精炼一直是以火法精炼为主，辅以电解精炼。火法精炼的特点是生产率高，设备简单，加工成本低，锡的周转量小，杂质元素分别富集于各种精炼渣中以便于回收。

五十年代初，锡精矿含锡品位高，杂质元素含量低，所产粗锡稍加精炼就可得产品锡。精炼设备有熔析炉两座，结晶放液锅32口，容量30吨的合锡锅三口。

随着富矿的逐渐消失，贫锡矿开采量增加，锡精矿成份复杂，反射炉还原熔炼所产粗锡，杂质都很高，其成份波动为(%)：

Sn	As	Fe	Cu
70~80	1.5~5	1~10	0.1~2
Pb	Bi	Sb	S
4~15	0.3~0.5	0.02~0.2	0.1~1.5

对上述粗锡分别采用熔析法、凝析法除砷、铁，加硫除铜，机械结晶除铅、铋，加铝除砷、锑等方法，产出各种品级的产品锡。

加硫除铜，是锡火法精炼的传统作业，在长期生产实践中，摸索了除铜的规律。粗锡含Cu>0.5%，先加硫除Cu，后凝析除As、Fe。处理这种粗锡，加硫温度控制在300~320℃，加入量为理论值的1.3倍。若粗锡含Fe高，影响除Cu效果，解决的办法是，在加完硫继续搅拌时，加入锯木屑，使凝析出来的Fe、As、Sn相互结合生成的各种化合物吸附到锯木屑上变成粉状炭渣，这样就防止了铁对加硫除铜的干扰。

需要产出高纯锡，把铜除到痕迹时，加硫温度可控制在比锡熔点略高，加硫温度低，反应速度慢，到了反应终点，搅散铜渣，容易将锡中的含铜量降到痕迹。

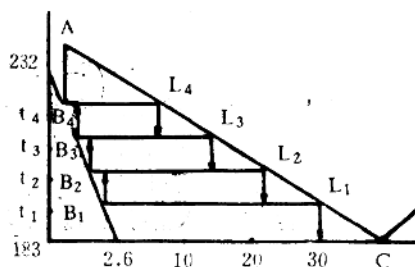
加铝除锑，用铝量按生成铝、锑化合物计算。实际用量比理论要增加3~4倍。加铝除锑的操作必须非常仔细，边搅拌边加铝片，然后降低温度到锡的熔点附近。从这个时候起，到铝渣搅成粉状止，是除锑的最重要的阶段。加铝能否除锑，决定于造渣、捞渣的技术条件和操作，同时，也决定铝渣含锡和铝渣率（当前通过对加硫除Cu，加铝除Sb等过程的改进，能产出高纯锡含锡品位99.99%其铅含量小于0.0035%，

Sb小于0.0003%，Cu小于0.0005%）。

一、连续结晶机除铅、铋

用结晶分离法除去锡中的Pb、Bi，在我司有悠久的历史。早期使用的是油锅熔析法，阶梯捞晶或晶中逼锡法。五十年代后，用人工溜槽和结晶放液法。七六年试验成功连续结晶机，使锡中除Pb、Bi的工艺达到世界先进水平。

为阐明连续结晶除铅的原理，取Sn—Pb系相图之一角，绘制成晶体和液体（液相）含铅变化关系于图二。



图二 连续结晶除铅过程示意图

任意时刻，晶体在提升器作用下，逐渐向炉头移动，因为沿炉头方向的温度是逐渐升高的，即 $183^{\circ}\text{C} < t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5 \dots < t_n < 232^{\circ}\text{C}$ ，温度上升后，原有的晶体和液体成份和数量的平衡关系受到破坏，而按上述对应温度建立新的平衡时，发生熔析，分别熔出 $L_1, L_2, L_3 \dots L_n$ 的熔体，结晶本身的纯度上升一级。依靠重力，熔出的液相向温度低的炉尾方向流，因温度降低，回流的液体与下一级晶体间的平衡受到破坏，液体必须析出晶体 $B_1, B_2 \dots B_n$ 才能建立平衡，结果液体含铅升高。这些和晶体逆流运动的液体，不仅对下一级晶体进行热交换，同时也进行质交换。

由此看出，由于炉内存在温度差异和提升器的作用，不断破坏晶体和液体之间的平衡，建立晶体和液体间的新平衡，使结晶熔析过程连续进行。当晶体到达炉头时，产出

含铅低于0.06%的精锡，液体到达炉尾时，得出含锡低于67%的粗焊锡。

该设备主要指标：锡直收率96.96%，生产率30~40吨/台·日，产渣率2.74%，耗电38度/吨粗锡，金属损失0.15~0.2%。

粗焊锡用氯化亚锡—盐酸溶液电解法处理，生产特1号锡，并为回收铅、铋、铜等准备了条件。

焊锡电解精炼，在二价锡盐酸溶液电解过程中，电位序位于锡之后的Sb, As, Bi, Cu, Ag残留于阳极泥中。Pb生成PbCl₂沉淀粘附在阳极上亦进入阳极泥。Fe、In以离子状态进入电解液。氢有较大的超电压，不在阳极放电，唯有锡在阳极溶解，在阴极析出，达到锡与杂质分离的目的。

二、真空精炼

云锡公司粗锡含Pb、Bi较高，经过机械

结晶后，铅、铋进入粗焊锡，低Bi焊锡可作产品出售，含Bi较高的焊锡可经真空蒸馏除Pb、Bi，然后再经机械结晶产出精锡。另外真空蒸馏法，也用于处理含锡低于50%的锡—铅合金，可产出各种牌号的焊锡。

云锡公司已研制成功的真空炉为内热式多级蒸馏炉，加热体位于蒸发盘的 中心管内，电柱的辐射热直接传到蒸发盘中，热效率高，多级装置使合金有充分的蒸馏表面和冷凝表面，可提高设备效率，保证产品质量。表2为焊锡真空蒸馏除杂质的结果。

当合金熔体温度1050℃，挥发时间10分钟，真空度0.05~0.1毫米，铅、铋挥发率可达90%以上，粗锡含锡95%，粗铅含锡0.4%以下。如果从焊锡经过一次蒸馏得出产品锡（含锡99.5%以上），挥发温度为1250℃，粗铅含锡3%，处理一吨焊锡电耗为750度。

表2

名 称	成 份 (%)						
	Sn	Pb	Bi	As	Sb	Cu	In
原 料：焊锡 I	65.55	33.5	0.417	0.133	0.118	0.154	0.02
产 出 物：粗锡 I	95.74	3.62	0.069	0.114	0.133	0.307	0.026
精锡 I	99.56	0.369	0.009	0.076	0.05	0.029	
原 料：焊锡 II	33.36	65.31	0.166	0.13	0.21	0.205	0.0023
产 出 物：粗锡 II	95.28	3.93	0.055	0.076	0.05	0.029	0.016

三、从高砷烟尘中提取白砷

每年随精矿和富中矿带入冶炼厂的砷约为200~250吨。在冶炼过程中，原料中的砷大部分进入高砷烟尘。高砷烟尘含Sn 8~20%，As 45~60%，Pb 1~2%，Cu 0.4~0.5%，S 0.1~0.3%。从高砷烟尘中提取白砷和回收锡，既可减少砷在冶炼过程中的恶性循环，又可提高锡的回收率。

我司研究了适于处理高砷烟尘的专用炉窑，生产白砷，并回收锡。用这种炉窑处理

高砷烟尘，砷直接回收率75~85%，锡直接回收率92~96%。一九七八年建成年产白砷350吨的生产车间。产品一般含As₂O₃ 95~99.5%，按As₂O₃含量分为五个级别。也可以按用户的要求，生产含As₂O₃高于99.5%的特级白砷。产品质量高，畅销国内外。

高砷烟尘是锡冶炼过程的中间产品，成份比较复杂。为了使砷和其它元素能有效的分离，得到纯净的白砷，必须严格控制蒸馏温度，系统压力，蒸馏时间和冷凝速度等主要技术条件。

生产过程中控制蒸馏温度为 $700^{\circ}\text{C}\sim 750^{\circ}\text{C}$ 。炉窑尾部为微负压,系统压力 $-110\sim -120$ 毫米水柱。这样,能确保产品质量和较高的挥发效率,也不致于因抽力过大造成原料对产品的污染。产品的白度与产品质量有直接的关系。为提高产品白度,必须严格控制原料的水份和冷凝速度。若原料含水份太高,在高温下蒸发的水蒸汽和三氧化二砷一道冷凝,使产品变成肉红色。原料水份和冷凝温度控制适当,产品为洁白的结晶状粒末,便于包装和使用。

白砷是剧毒品,为最大限度地防止砷的危害,采取了完善的保护措施。炉窑和其它设备都处于负压作业,含三氧化二砷的炉气不会外溢;原料运输和产品包装采取了严格的密封措施,减少了砷尘飞扬;控制系统集中在离生产点较远的操作室,配有二级收尘设施,收尘效率在99.95%以上;收尘后的尾气再经冲击式湿式除尘器净化。经监测,由烟囱排出的废气中有害物质的含量符合我国规定的工业卫生标准。整个生产工艺过程中所产生的气、水、渣都得到了妥善处理,对环境不会造成污染。

结 语

云锡公司开采的矿石品位逐年下降,矿石含泥量大,锡石单体离解度差,有用矿物嵌布粒度细。随着富矿的逐步损失,开采的脉锡矿量增加,精矿成份越来越复杂。按过去只生产单一的高品位精矿,势必使锡的回收大幅度下降,锡的生产受到影响。为保证锡的回收水平,选矿厂除产出锡含量低、铁铅高的中等品位精矿外,还产出大量的含Sn

4%左右的富中矿和含Sn $1\sim 2\%$ 的贫中矿。如何综合回收上述原料中的锡和其它有价金属,多年来一直是本公司锡冶炼技术研究的主攻方向。目前,对中等品位的精矿采用一步熔炼,即反射炉熔炼,烟化炉贫化富渣,用连续结晶法和熔析法凝析法以及电解法、真空蒸馏法等进行精炼,获得各种品级的精锡和焊锡;从中间产品中分别制取白砷、硫酸铜、轴承合金。生产实践证明,不经炼前处理,采用上述流程,锡回收率高,加工成本低,并综合回收各种有价金属。

烟化法处理富中矿,Sn、Pb、Bi、In等都有很高的挥发率,获得富锡烟尘,同时利用烟尘含 SiO_2 高的特点,与精矿配合熔炼,弥补了精矿中 SiO_2 量不足。因此烟化法除了贫化反射炉富渣外,还能有效地处理富中矿,提高了选矿回收率,扩大了锡的资源。

含锡中矿是铁为主的锡—铁致密连生体,采用高温氯化挥发的方法亦能有效地回收Sn、Pb、Zn等金属,焙烧后的球团可作为铁原料。

因此,以反射炉、烟化炉、连续结晶机、真空炉、高温氯化窑为主的冶炼设备,构成了处理精矿、富中矿和贫中矿的完整流程,它的显著特点是适应能力强、金属回收率高,经济效益好。是我司锡冶炼技术发展的主要标志。

参 考 文 献

- (1) 《氯化冶金》P.154 中南矿冶学院冶金研究室编 (1978)。
- (2) L. W. Pemmier, 《The Future of the TEXAS City Tin Smelter》(1979)。

低锡高铁多金属物料的高温氯化焙烧

昆明冶金研究所 亢树勋 左以专

摘 要

本文首先计算了用 CaCl_2 、 MgCl_2 作氯化剂时, Sn 、 Pb 、 Zn 、 Cu 、 In 、 Cd 、 Bi 、 As 和 Fe 等氧化物的氯气、 FeAsO_4 的热分解以及铁相的还原诸反应的平衡气相组成, 并绘制了有关反应体系的 $\log P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} - \log P_{\text{MeCl}_x}$ 图, 据此分析了氯化反应所需的气氛、温度和物料组成等条件。又据有关相图判定, 为控制氯化剂的分解速度和避免因易熔渣相生成而造成的物料粘结现象, 应调整物料中的脉石组份, 并应在保证氯化反应顺利进行的条件下尽量减弱焙烧过程气相的还原强度。

在不同的气氛、温度制度、氯化剂种类与数量、物料成份等条件下, 进行了氯化焙烧试验, 并测定了百余种配料的开始粘结温度, 进而用数理统计方法处理所获数据, 得到了诸元素的等挥发率曲线图、挥发速度图和计算物料开始粘结温度的经验式及算图, 据此确定了合理的氯化焙烧条件和配料原则。采用所制订的工艺条件进行了扩大试验和10吨/日规模的半工业试验。试验中作业正常, 各金属挥发率达 (%): $\text{Sn} > 97$ 、 $\text{Pb} > 99$ 、 $\text{Zn} 70 \sim 80$ 、 $\text{As} 90 \sim 97$ 、 In 、 Cd 、 Bi 均 > 85 ; 锡、铅精矿品位均 $> 50\%$; 回收率 $\text{Sn} 85 \sim 88\%$ 、 $\text{Pb} > 90\%$ 。所产含铁48—54%的焙球中杂质含量基本符合炼铁要求。据此认为, 用高温氯化工艺处理某些低锡高铁多金属物料, 能有效提高锡的选冶回收率和有价元素的综合利用水平。

一、前 言

对于选矿、冶金过程产出的某些低锡高铁物料, 目前尚缺乏合理的处理工艺。为此, 我所和云南锡业公司等单位开展了高温还原氯化焙烧的研究。方法的实质是, 首先进行配矿, 然后加入适量碳质还原剂和氯化剂造球, 干燥后入回转窑在弱还原性气氛中升温氯化焙烧, 锡等非铁元素氯化挥发富集于收尘产物中, 再进一步分离回收, 焙砂则成为炼铁原料。

有关用氯化法自含锡物料中回收锡的研究报导^[1—6], 一般多侧重于热力学分析和氯化焙烧条件的基础性研究, 而有关工艺条件选择和物料性质对氯化焙烧过程影响方面的研究较少。针对某矿区所产多金属含锡物料, 我们在论证还原氯化焙烧过程所需条的基础上, 研究了氯化剂的种类和数量、焙烧的温度和气氛、以及物料成份对锡、铅、

砷等的挥发速度和挥发效果, 及对焙烧料高温软化特性的影响, 从而确定了合理的焙烧条件和适宜的配料原则。并用 $\phi 1.0 \times 12$ 米回转窑进行了长期的半工业试验。试验确证氯化工艺可行, 各有价金属在过程中能有效回收, 焙球可作为炼铁原料。

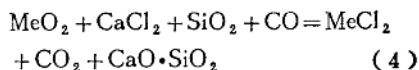
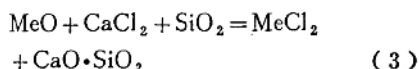
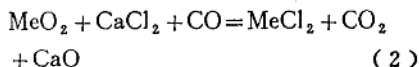
二、氯化焙烧过程的理论依据

(一) 氯化挥发条件分析

重有色金属氯化物多具有较高的蒸汽压, 在焙烧温度下一旦生成, 一般皆能较顺利地挥发。因此, 以下仅就对氯化——挥发过程起主导作用的有关金属化合物在与 CaCl_2 、 MgCl_2 发生氯化反应时的行为进行探讨。由于氯化反应本身具有十分复杂的反应历程, 不拟作全面讨论, 现仅依直接交互反应, 对

* 参与本工作的主要研究人员还有刘志光、杨刘祥和张元现等。

氯化反应的条件进行分析。各金属氧化物的氯化反应以下式表示。



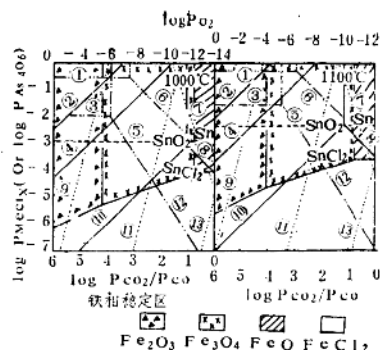
据文献^[7-8]给出的基本热力学数据, 计算有关金属氧化物氯化反应的平衡气相组成进而将其绘成 $\log \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} - \log P_{\text{MeCl}_2}$ 图。图一

示出了1000°C和1100°C的结果。由图可见, 就反应的热力学条件而言, SnO_2 的氯化反应能在 Fe_3O_4 区进行, 而且在 SnO_2 刚能被还原为金属锡的气氛条件下 (1000°C时 $\log \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$

约为1), 具有最大的热力学推动力。但是, 若既要加快氯化反应的进行, 又不希望出现过多的浮士体 ($\log \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = 0.69$ 即已进

入 FeO 区) 而降低物料的耐软化性、可在料内酌加少许碳质还原剂并控制气相还原强度在 $\log \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = 0.4 \sim 1.1$ 的范围。此时体系的 $\text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2) = 0.075 \sim 0.29$, 当以空气助燃时, 气相含 CO 在1.6~7.0%范围。再者, 提高温度, SnO_2 氯化所需气相还原强度向减弱的方向移动, SnCl_2 平衡分压向升高的方向移动, 更有利于反应的进行。

在图示气氛范围内, PbO , ZnO 的氯化均较锡容易进行, 而且 P_{MeCl_2} 均随温度升高而进一步升高。二者的区别在于, 氧压较高时铅更易氯化, 而气氛的还原强度与 ZnO 的氯化趋势无关。但由于 ZnCl_2 是很活泼的氯化剂^[2], 能进一步使 SnO_2 等氯化, 从而影响它自身的挥发效果。显然, 在焙烧过程中, 只有当物料内的 SnO_2 , PbO 等残余不多



图一 有关反应体系的状态图

- ①— $\text{PbO} + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{CaO}$
- ②— $\text{SnO}_2 + \text{MgCl}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{MgO} + \text{CO}_2$
- ③— $\text{CuO} + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{Cl}_3 + \text{CaO}$
- ④— $\text{SnO}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{SiO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$
- ⑤— $\text{ZnO} + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{CaO}$
- ⑥— $\text{Pb} + \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{CaO} + \text{CO}$
- ⑦— $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{As}_4 + \text{CO}_2$
- ⑧— $\text{Sn} + \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{CaO} + \text{CO}$
- ⑨— $\text{FeAsO}_4 + \text{CO} \rightarrow \text{As}_4\text{O}_6 + \text{CO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
- ⑩— $\text{SnO}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{CaO} + \text{CO}_2$
- ⑪— $3\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 + \text{CO} \rightarrow \text{As}_4\text{O}_6 + \text{CO}_2 + \text{MgO}$
- ⑫— $\text{Cu} + \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{Cl}_3 + \text{CaO} + \text{CO}$
- ⑬— $3\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 + \text{CO} \rightarrow \text{As}_4\text{O}_6 + \text{CaO} + \text{CO}_2$

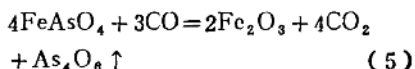
时, 剩余的 CaCl_2 (或 MgCl_2) 才有可能氯化余下的 ZnO , 由此可见足够的氯化剂是彻底脱锌的必要条件。铜的氯化宜在氧化性和很弱的还原性气氛中进行, 在 SnO_2 氯化的适宜气氛条件下, 铜难于氯化去除。由图亦可看出, 由于 SiO_2 的参与使反应的 ΔG_T° 降低了约20千伏/克分子, 提高了 MeCl_2 的平衡分压, 从而能促进 MeOx 氯化反应的进行。有试验表明^[2, 11, 12], 添加 SiO_2 , Al_2O_3 几乎都能提高氯化物的产出率, 而添加 CaO 等碱性脉石时, 都能阻碍氯化反应的进行。但是, 由于氯化焙烧窑内不可避免地存在着水蒸汽, 因此若配料中 SiO_2 含量过高或 CaO 含量过低, 将加剧氯化剂的早期分解而不利于氯化过程的进行。相反, 若 SiO_2 含量过低而 CaO , MgO 含量过高时, 也将阻碍氯化过程的顺利进行。

以 MgCl_2 为氯化剂的氯化反应 ΔG_T° 比

CaCl_2 的约低30千卡/克分子, MgCl_2 平衡分压大幅度上升, 这将大大促进氯化过程的进行。但是, 由于 MgCl_2 在水蒸汽等组份的作用下, 在较低温度时即开始分解。此种过份的早期分解, 将导致高温区氯化剂不足而影响氯化挥发效果。但是, 如采用 CuCl_2 - MgCl_2 混合氯化剂, 将可充分发挥两种氯化剂各自的长处而收到更好的氯化挥发效果。

计算有关 In , Cd , Bi 氯化反应及 SnCl_2 氧化水解反应的 ΔG_T° 表明: 在锡等金属的氯化焙烧条件下, 这些金属皆易于氯化挥发; 而反应 $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SnO}_2 + 2\text{HCl}$, 因其 ΔG_T° 为较大的负值 ($\Delta G_{1073}^\circ \approx -40$ 千卡/摩尔), 故极易向右进行。因此在含有大量水蒸汽的工业窑中, 又同时存在一定的游离氧, 则挥发至气相的 SnCl_2 可依此式反应转化为 SnO_2 。

由图一可见, 物料中呈 FeAsO_4 形态的含砷矿物, 在还原性气氛中于一定温度下将依 (5) 式分解, 使砷以 As_4O_6 形态挥发。



但由图还可看出, As_4O_6 还可进一步与钙系或镁系化合物发生固砷反应形成 $3\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ 或 $3\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$, 而且二者有不同的优势存在区。在上述分析指出的 SnO_2 氯化反应适宜气氛条件下, 后者几乎不能稳定存在, 前者却有较大的稳定性, 升高温度其分解趋势的增加也不甚明显。故 $3\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ 一旦生成势将影响砷的彻底脱除。因此, 若以 MgCl_2 代替部分 CaCl_2 或减少配料中的含钙量, 都将能抑制固砷反应的发生而有利于砷的彻底脱除。

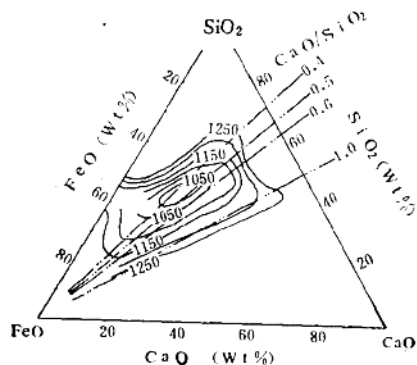
(二) 脉石矿物对物料软化特性影响的分析

回转窑高温氯化焙烧过程, 应在物料不发生严重粘结的情况下进行。以铁相为主体的含锡物料在焙烧过程中的软化特性, 主要

取决于浮士体与 CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 等反应形成液相的数量、熔点和粘结性等。任何能减少液相生成量或能提高其熔点, 粘度的因素都有利于改善物料的高温软化特性。由 $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 三元系熔度图⁽¹³⁾可粗略推断, 若最终焙烧料碱度 ≥ 1.0 时, 将能避开低熔区。同样, 若减少造渣组份含量及减弱焙烧过程气氛的还原性以减少 FeO 生成量, 都将有助于避免氯化焙烧料发生高温软化粘结。由图三⁽¹⁴⁾所绘 $\text{CaO}-\text{FeO}$ 系和 $\text{MgO}-\text{FeO}$ 系熔度图可知, 当 FeO 中加入 CaO 时, 熔点下降, 加入 MgO 则熔点上升。并且溶有 MgO 的浮士体中的 Fe^{2+} 稳定, 能减慢 FeO 向渣中的扩散溶解, 从而减少 FeO 在渣中的溶解量⁽¹⁵⁻¹⁶⁾。因此, 增加物料中的 MgO , 将能提高还原焙烧过程液相的生成温度和减少其生成量, 而有利于改善物料的高温软化特性。

综合上述分析可以认为, 低锡高铁物料的适宜氯化焙烧条件是: ①气相 $\log \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$ 约

为 $0.4 \sim 1.1$, 料内应添加少量碳质还原剂; ②配料中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 含量搭配应得当, 以兼顾金属挥发特性和物料的高温性状; ③氯化焙烧温度应在物料软化特性允许的条件下尽可能高些, 以加速反应的进行; ④应加入足量的氯化剂。若采用 CaCl_2



图二 $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 三元系熔度图

三、研究方法

(一) 试料

所用试料为脉石组成及含锡品位均有较大差异，并都含有数量不等的铅、锌、铜、砷、锑、铋、镉的十数种褐铁矿类型的难选氧化锡中矿。其中部分试料的成分例示于表1。

矿物鉴定表明，其中锡的主要赋存状态是与铁矿物致密共生的细粒锡石，钙、镁主要为石灰石、白云石类碳酸盐矿物，硅则多为游离石英。

(二) 试验研究方法

挥发及粘结试验皆在硅碳管加热的卧式管状电炉中进行，电炉由任意程序给定器与PID调节器按预定程序自动控温，由煤气发生炉连续供入煤气，成份由红外线气体分析

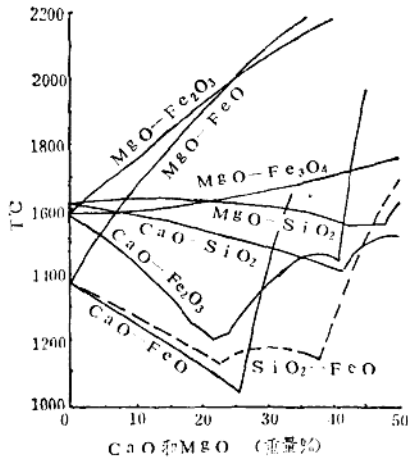


图3 CaO—MeOx或MgO—MeOx的二
元系熔度图

—MgCl₂ 混合氯化剂，不仅有利于有价值元素与砷的挥发脱除，还能改善物料的软化特性。

所用试料的化学成份

表1

中矿 编号	化 学 分 析 结 果 (%)												碱 度	
	Sn	Pb	Zn	Cu	As	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Mn	S	$\frac{CaO}{SiO_2}$	$\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3}$
1	1.46	1.81	0.97	0.27	0.56	39.88	9.35	2.78	1.79	4.55	2.72	0.11	0.299	0.330
2	1.17	1.12	0.90	0.30	0.76	36.87	1.55	10.53	5.07	0.99	0.27	0.32	6.79	6.14
3	1.03	2.46	0.97	0.16	0.48	35.95	6.07	5.28	2.67	5.59	2.82	0.22	0.871	0.682
4	1.20	3.18	0.50	0.21	0.56	48.51	3.73	0.47	0.44	2.84	4.26	0.15	0.145	0.155
5	1.46	1.92	0.80	0.36	0.82	40.50	6.68	3.81	2.04	4.41	2.33	0.21	0.571	0.527

器连续记录。

氯化试验按如下程序进行：将试料按预定配比混匀并加入4~5%的还原剂，用氯化剂溶液制成d=13~15毫米的球团，干燥后送入电炉，由500°C升温焙烧达预定温度及时间后取出焙球送化学分析，据试验前后球团各元素含量计算挥发率。

为研究物料在回转窑焙烧过程中的软化

行为，采用经过改进的三角锥法进行试验。将待测物料配入还原剂、氯化剂制成样锥，推入炉内升温氯化焙烧，并用光学观察装置连续读取样锥弯曲弧的弓高值，同时用电位差计测定与之对应的温度，绘成物料在氯化焙烧过程中的高温软化特性曲线，据曲线斜率，亦即样锥的软化弯曲速率判定物料的初始软化温度。

四、试验研究结果

(一) 氯化挥发试验

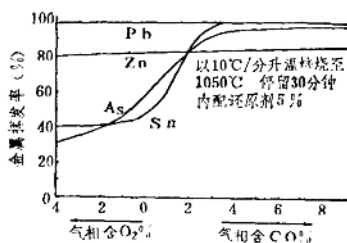
1. 气氛对氯化挥发效果的影响

变动气相 O_2 和 CO 含量进行的氯化挥发试验结果绘于图四。由图可见,在氧化性气氛中锡、砷的挥发极差。在气相含 $CO_3 \sim 8\%$ 时锡、铅、砷、锌的挥发率可分别达到 $>96\%$ 、 $>99\%$ 、 $\sim 95\%$ 和 80% 以上,只有铜仍大部残留在焙球中。焙球的 x 射线衍射分析与化学物相分析表明,焙球中的铁相主要为 Fe_3O_4 (占全铁的 $80 \sim 88\%$),其余为 FeO 。这说明球团内反应气氛的还原强度恰处于前述分析所指明的范围,此时各元素挥发效果也与理论分析析颇为一致。

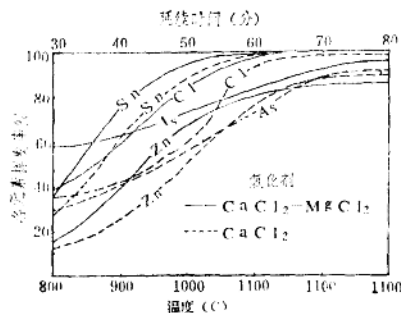
2. 氯化剂种类与加入量对挥发效果的影响

分别采用单一 $CaCl_2$ 和 $CaCl_2-MgCl_2$ 混合氯化剂进行挥发速度试验,结果示于图五。正如所预期的那样,氯化剂中含有氯化镁时,锡、锌、砷以及氯的挥发(脱除)速度曲线都向低温方向移动。由此可见,对于以挥发锡、砷为主的物料,采用混合氯化剂可降低氯化焙烧温度。

两种氯化剂的氯离子脱除速度曲线有不同的特点, $CaCl_2$ 在 $1000 \sim 1100^\circ C$ 温区脱除速度极快,10分钟内即有约占添加量 40% 的氯离开球团,而 $CaCl_2-MgCl_2$ 在 $800^\circ C$ 就已具有较高的脱除速率,并大致维持此速率直到高温。



图四 气氛对金属挥发效果的影响



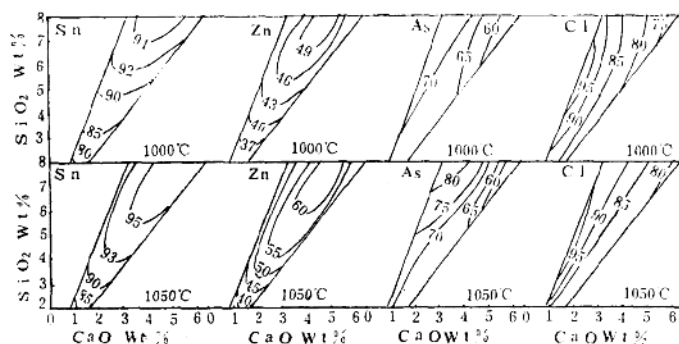
图五 采用不同氯化剂氯化焙烧时各元素的挥发速度曲线 (氯化剂为理论量的二倍)

变化氯化剂用量进行的试验表明,氯化剂用量以将锡、铅、锌全部氯化所需氯化剂量的 $1.8 \sim 2.1$ 倍为宜,此时 Sn 、 Pb 挥发率均达 98% 以上,进一步增加氯化剂虽可使锌的挥发更为彻底,但对锡、铅已无明显效果。故若物料不含锌或含锌较少时,氯化剂添加量较低也能确保锡、铅的氯化挥发。

3. 物料成份、焙烧温度和时间对挥发效果的影响

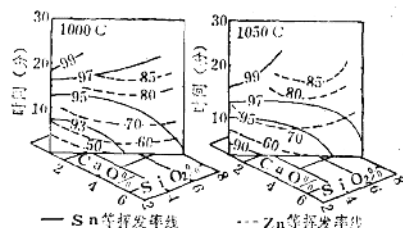
使用表1所例示的试料搭配成碱度为 0.4 、 0.6 、 0.8 , SiO_2 含量为 2 、 3 、 4 、 5 、 6 、 7 和 8% 的21种配料,于弱还原性气氛下进行氯化挥发试验,由 $500^\circ C$ 以 $10^\circ C/分$ 升温焙烧至 $1000^\circ C$ 和 $1050^\circ C$,考察物料成份对挥发效果的影响。将各元素的挥发率,对试料的碱度与 SiO_2 含量进行正交多项式回归分析,得各元素的一系列挥发率曲线图。图六例示了部分结果。由图可见,锡、锌挥发率皆随物料中 SiO_2 的增加而升高,低硅量时尤为明显,高硅量时随 SiO_2 增加,锌挥发率的上升极为缓慢,甚至还略有下降;另外还可看出在不同硅量的情况下,锡、锌挥发率都在碱度 0.5 附近出现极大值。如所预期的那样,砷的挥发率和氯离子脱除率,皆随物料 CaO 含量和碱度的增高而下降。

但是,温度及高温停留时间试验表明,物料成份对挥发效果的影响,随焙烧温度的



图六 焙烧料的成分对挥发效果的影响

升高及高温停留时间的延长而减弱。由图七所示的该项试验部分结果可知，在试验条件下，欲使锡彻底挥发，至少应在1000°C停留20分钟以上，或在1050°C停留10分钟以上。



图七 高温停留时间与物料成份对氯化挥发效果的影响

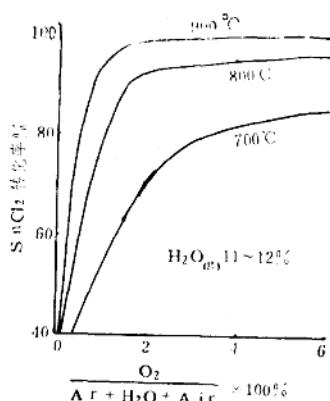
另外，以 CaCl_2 — MgCl_2 混合氯化剂进行的试验表明，物料成份、停留时间对挥发效果的影响，与上述试验相似。此时，虽使锡、锌的快速挥发的温度有所降低，但由于 MgCl_2 较快的分解速率也导致高温区剩余氯化剂量的不足，因而升温或延长时间对最终的金属脱除效果提高不大。由此可见，混合氯化剂更宜于氯化 SiO_2 含量稍低或碱度稍高的物料。

综合上述氯化挥发试验可知，为取得良好的挥发效果，焙烧料的碱度应为0.4~0.7 SiO_2 含量应在4~8%之间，并应在配加4~5%还原剂及理论量1.8~2.1倍氯化剂的情况下，在 $\text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2) = 0.1 \sim 0.25$ 的弱还原性气氛中进行焙烧；延长高温停留时

间和升高焙烧温度，有利于有价元素的彻底脱除；若欲彻底脱除锌，则须提高氯化剂过剩倍数和延长高温停留时间；对于以脱除锡、砷为主的试料，用部分 MgCl_2 代换 CaCl_2 ，能起到降低氯化焙烧温度、减少燃料消耗、促进焙烧过程顺利进行的

4. SnCl_2 氧化试验

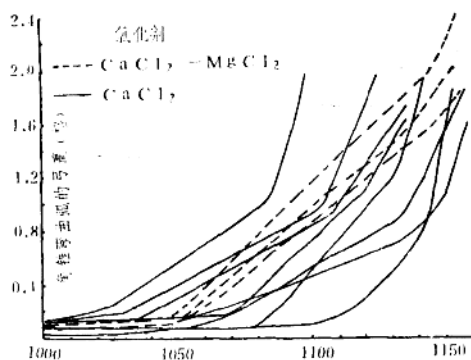
挥发至气相中的 SnCl_2 ，如不被氧化，将以此形态进入收尘产物，但前已述及， SnCl_2 极易氧化水解，由于窑尾漏风，此反应必然发生，为使锡不致以 SnCl_2 和 SnO_2 两种形态进入收尘产物造成回收困难，研究了使其全部转化为 SnO_2 的条件。试验以氩气为载流气体，其中配入一定量的水蒸汽、 O_2 和 SnCl_2 蒸汽，使之约含 SnCl_2 50g/ M^3 。将该气体以一定速度通入保持恒定温度的反应管中进行反应。结果绘于图八。由图可见，只要气相含 $\text{O}_2 > 1\%$ ，于900°C下反应5~7秒钟， SnCl_2 的氧化率就高达99%。而以含 O_2 1~2%并与工业窑气相相近的气体为载体进行的试验更表明，只需在800°C反应5~7秒， SnCl_2 的氧化率即可达99%以上。由此可见，为便于从收尘产物中回收锡，只要使窑腔中750~850°C温区的气相中含有适量的游离氧，即可使几乎全部已挥发至气相中的 SnCl_2 转化为 SnO_2 而进入收尘沉淀。



图八 气相中 O_2 、 H_2O 含量对 $SnCl_2$ 氧化程度的影响

(二) 软化粘结试验

为全面评价物料是否适宜于用高温还原氯化挥发工艺处理,除金属的挥发性能外,还应了解其在氯化焙烧过程中的软化粘结行为。为此,在上述试验确定的还原剂、氯化剂用量及气氛条件下,测定了百余种不同组成配料的高温软化性状,绘出了如图九所例示的各物料的高温软化特性曲线。曲线斜率即为物料的软化变形速率。由图可见,曲线



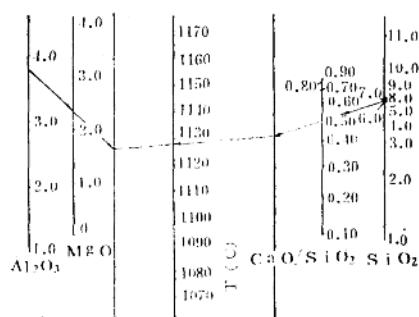
图九 不同成份的氯化焙烧料的高温软化特性曲线示例图

大体分为三段:第一段,变形速率很小;第二段,变形加快;第三段,变形更为急剧,速率为前段的两倍以上。显微镜检验与 $\times$ 射

线分析证实,试样内各矿相间发生的变化,随焙烧温度高于或低于曲线第二拐点对应的温度而有较大的差异。温度低于第二拐点时,试样内的铁相几乎全是 Fe_3O_4-FeO , Fe_3O_4 晶粒多与渣相连生,其边缘出现一定数量的浮士体,且能辨识出少量 $CaO \cdot SiO_2$ 类固相反应的产物。温度高于第二拐点时,出现许多由 FeO 与脉石矿物形成的低熔化合物、固熔体和玻璃相, FeO 在镜下仅呈细小晶粒嵌布在透明的渣相中。粘结试验进一步表明,当温度高于第二拐点时就开始发生软化粘结现象。因此,可将曲线第二拐点的温度,认作是物料的开始软化温度。于是,进一步据软化特性曲线判定了上述百余种配料的氯化焙烧开始软化温度。

将所得开始软化温度数据对焙烧料的成份进行回归分析,剔除不显著因素后,得到以物料中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 含量及 CaO/SiO_2 比值为变量计算物料开始软化温度的回归方程,为使用方便,将其制成平行算图(图十)。

方程表明,提高物料的 MgO 含量与碱度和降低 Al_2O_3 、 SiO_2 含量均有助于提高物料的开始软化温度,这与前述由三元系熔度图及添加 MgO 影响的分析所预示的趋势是一致



图十 氯化焙烧料开始软化温度算图

的。

回归方程系对试验所用褐铁矿类型氯化焙烧料开始软化温度数据的数理归纳,对于

此类物料按方程进行的运算表明, 碱度大于0.5时物料的开始软化温度一般都不低于1110°C, 而且若计入CaCl₂分解产生的CaO, 焙球在进入高温区后碱度都已达0.9~1.1, 其在图上的组成点都离低熔区较远。显然, 这样的物料已能满足氯化焙烧工艺对软化性能的要求。

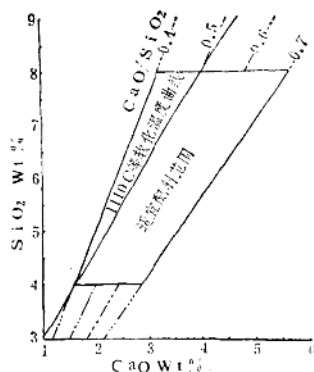
采用CaCl₂—MgCl₂混合氯化剂在同样条件下测试物料的高温软化性状, 结果与只用CaCl₂时有明显差异。不仅使开始软化温度提高了约20°C, 而且大大促进了球团的收缩, 从而, 有可能在低于物料开始软化温度的情况下实现球团的固结。

(三) 适宜配料范围的圈定

在SiO₂—CaO坐标系中可将前述挥发试验确定的易于取得良好挥发效果的物料组成, 用SiO₂=4%和8%、CaO/SiO₂=0.4和0.7四条线圈定。但易挥发区内仍可能有部分物料其高温软化特性尚不能满足氯化焙烧工艺的要求, 应予剔除。为此, 将试验用物料组成波动范围(CaO+MgO)/(SiO₂+Al₂O₃)=0.8~1.0, $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ 、Al₂O₃=0.5~0.7·SiO₂

的中值代入算图进行运算, 结果可在图十一上绘出针对此类物料的1110°C等软化温度曲线。曲线左侧区物料的耐软化性较差。将其自易挥发区中剔除后即得到氯化焙烧的适宜配料区。又由图可见, 1110°C等软化温度曲线约略位于碱度0.4~0.5之间, 故对于与本试验所用试料大体相似的物料, 以CaCl₂为氯化剂的高温氯化焙烧过程的配料原则可简述为: 应使配料中的SiO₂含量在4~8%之间、碱度在0.45~0.70的范围内。

显然, 物料中MgO、Al₂O₃含量变化时, 1110°C等软化温度曲线的位置将随之移动, 使适宜配料区缩小或扩大: Al₂O₃量增加或MgO/Al₂O₃比值变小时曲线右移, 适宜配料区缩小, MgO量增加或MgO/Al₂O₃比值增



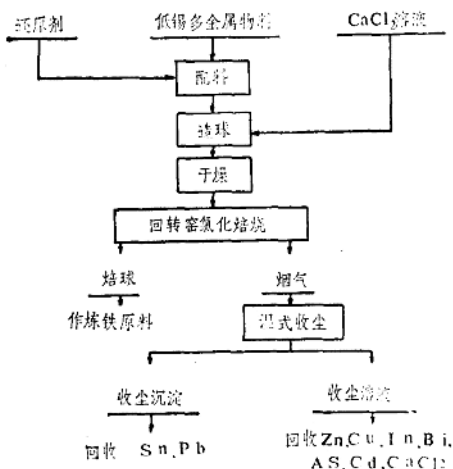
图十一 以氯化钙为氯化剂氯化焙烧褐铁矿型低锡高铁物料时的适宜配料范围

大时则反之。

另外, 当采用CaCl₂—MgCl₂混合氯化剂时, 由于前述试验所表明的MgCl₂对物料的挥发性及耐软化性的影响, 适宜配料范围的SiO₂下限应当下移, 碱度也可略向高碱度侧扩张。

(四) 扩大试验与半工业试验结果

在一系列小型试验的基础上, 依图十二所绘原则流程, 先后分别以柴油和煤气供热, 在φ0.3×6米回转窑和φ1.0×12米回转



图十二 低锡高铁多金属物料氯化焙烧流程