攀枝花硫钴精矿直接制取搪瓷密着剂的研究

李在妙

（攀枝花钢铁研究院）

本研究提出了利用攀枝花硫钴精矿直接制取搪瓷密着剂的方法，省去了许多复杂的净化、分离过程，通过试验获得了成功。结果表明，工艺流程简短，技术合理，金属回收率高，产品质量与常用的钴镍密着剂相当，成本则有较大幅度下降，经济效益明显。为攀枝花资源综合利用提供了一条颇有实际意义的新途径。

一、前　言

搪瓷产品都要求瓷釉层必须与金属坯体牢固地结合在一起，这种结合就称为“密着”。为了达到密着的目的，在瓷釉中必须引入一些金属氧化物，例如氧化钴、氧化镍和氧化钼等。这些能起密着作用的金属氧化物就叫做“密着剂”。目前国内外常用的钴镍密着剂通常都用纯氧化钴和纯氧化镍配制。在钴镍底釉中，CoO和NiO的含量一般只有0.5～2％，其余百分之九十几的成份则是石英、硼砂、长石、荧石等[1]。

另一方面，冶金部门在提取纯氧化钴和纯氧化镍的过程中，通常都要把Ca，Mg，Si，Al等硅酸盐成份作为杂质予以除去，而且要求除得越干净越好。因此，往往需要进行反复的净化分离过程。这就导致生产流程长、产品成本高[2]。

把冶金和搪瓷这两个过程加以比较，就不难发现它们恰恰是走了相反的过程，这是极不合理的。为了克服这种现状，我们和重庆硅酸盐研究所自1979年开始以攀枝花硫钴精矿为原料进行直接制取搪瓷密着剂的研究。经过几年的共同努力，取得了令人满意的结果。

二、试验流程的确定

一些资料对密着机理有种种的解释，认为象氧化钴、氧化镍等这些在底釉中含量并不多的金属氧化物之所以能起密着作用，是由于它们促使瓷釉与铁坯之间一些电化学反应的进行；或生成某种金属树枝状晶体；或生成某些复杂的螯合物。

把攀枝花硫钴精矿的成份与常用的钴镍底釉对比一下（见表1），便可发现，除S、Fe外，其他成份都是底釉所需要的。于是，通过试验确定了如下的工艺流程（图1）。

攀枝花硫钴精矿和钴镍底釉成份比较 表 1

成份，%	Co	Ni	Cu	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	B_2O_3	Ca	MnO_2	Fe	S
硫钴精矿	0.384	0.20	0.147	7.11	2.10	—	—	—	1.28	0.091	46.84	26.10
钴镍底釉	0.47	0.97	—	51.09	3.13	2.88	15.96	11.78	4.98	2.42	0.42	—

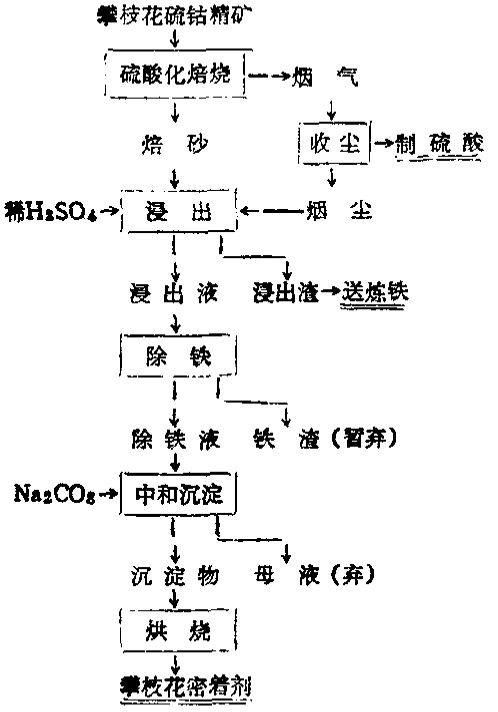

图1 攀枝花硫钴精矿制取密着剂工艺流程

硫酸化焙烧是在一座内径94mm、总高2.334m的直筒式沸腾炉中进行的。沸腾炉的分布板为侧孔风帽式，上面同心排列着十九个蘑菇形风帽，开孔率3.45%。采取下加料、上溢流排料方式。风量由转子流量计控制。温度由电加热自动控制。

浸出、除铁及中和沉淀均在同一台锥底圆筒形的机械搅拌槽中进行。搅拌槽的尺寸为：$\phi 400\times 400$mm，锥底高130mm，搅拌桨直径130mm。搅拌速度387rpm。电加热控温。

三、研究结果和分析

（一）硫酸化焙烧

国内外对于黄铁矿型的硫钴精矿虽已有较充分的硫酸化焙烧生产实践[3]，但对于以磁黄铁矿为主的攀枝花硫钴精矿[4]，还缺乏足够的硫酸化焙烧研究工作。我们在试验中，重点考察了温度、线速度、空气过剩系数和添加剂加入量等条件对金属酸化率的影响。结果如图2、3、4、5所示。

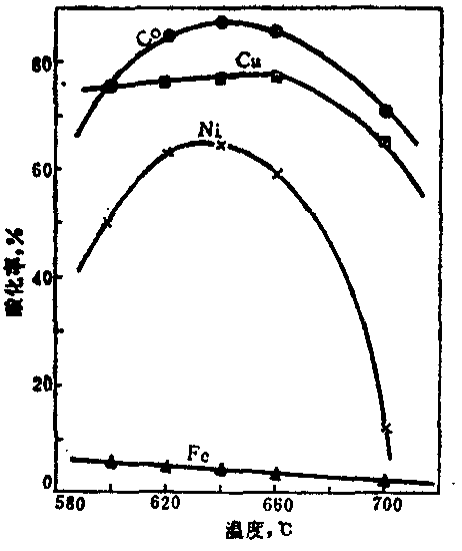

图2 温度对金属酸化率的影响

由图2可以看出，攀枝花硫钴精矿进行硫酸化焙烧时，Co、Ni、Cu的酸化率随温度的升高而上升，在640℃达到最高，至660℃时开始降低，660℃以上至700℃，下降很快。这主要是由于这时已接近或达到$CuSO_4$、$CoSO_4$和$NiSO_4$的分解温度。而且在较高温度下，精矿中的CaO、MgO等脉石成份也将促进钴镍硫酸盐的分解。另外，在较高温度下，炉料软化，粘滞性增大，使沸腾状态恶化，以致酸化效果变差。

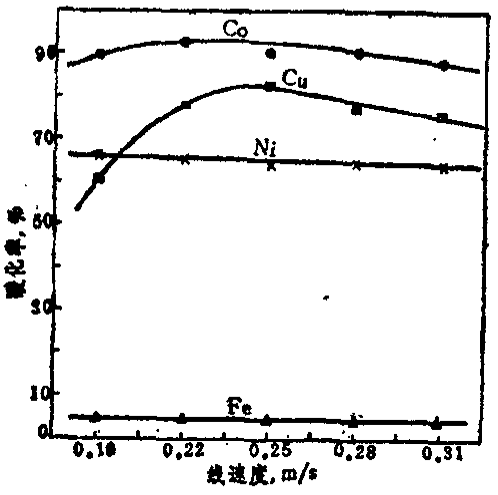

图 3　线速度对金属酸化率的影响

由图 3 可见，焙烧线速度以 0.22～0.25m/s为宜。在这一范围内，Co、Ni、Cu的酸化率都比较高，Fe的酸化率则保持在4.5%左右，基本不随线速度变化。

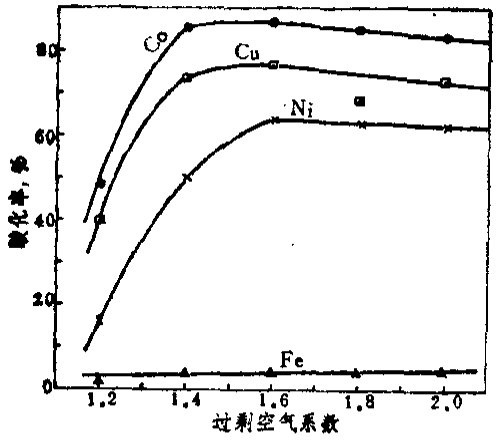

图 4　过剩空气系数对金属酸化率的影响

图 4 的结果表明，过剩空气系数取 1.4—1.8是适宜的。这与工业生产上对含钴黄铁矿的硫酸化焙烧一般采用1.2—1.8的范围是吻合的。

添加Na_2SO_4能起到提高有价金属酸化率的作用，这已为国内外的焙烧实践所证明。由图 5 可见，Na_2SO_4的加入对攀枝花硫钴精矿焙烧效果的影响，Co、Ni、

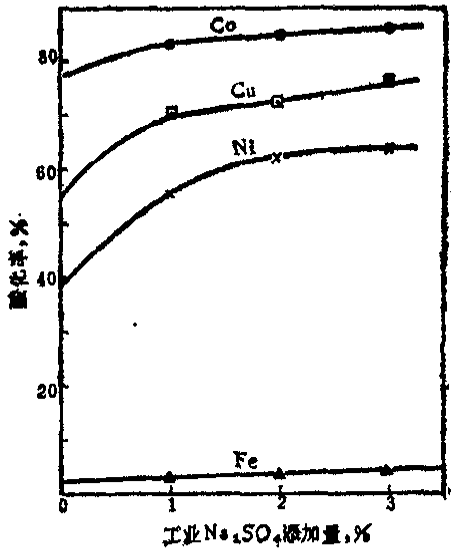

图 6　Na_2SO_4添加量对金属酸化率的影响

Cu的酸化率随Na_2SO_4添加量的增加而有所提高，但添加量超过 3 %之后，酸化率提高不多。由于Na_2SO_4的加入增加了物料的粘滞性，加大Na_2SO_4的加入量就容易产生结块，以致变成死烧块，这对焙烧是不利的。因此，加入Na_2SO_4的量以 2～3 %为宜。

由优选试验和正交试验的结果可确定攀枝花硫钴精矿的较佳焙烧条件为：

焙烧温度640℃，线速度0.25m/s，过剩空气系数1.6，工业硫酸钠添加量3%，床层高1.4m，下加料、溢流排料。

以此较佳条件进行焙烧，可以得到焙砂的质量为：金属酸化率Co 86～90%、Ni64～77%、Cu74～82%、Fe＜5%。产出烟气含SO_2 5～7%，可用于制硫酸。焙砂浸出渣含Fe＞56%，S＜0.4%，可以作炼铁原料。

（二）焙砂浸出液的除铁试验

攀枝花硫钴精矿经过硫酸化焙烧后得到的焙砂，在浸出时尽管其中的Fe只有不足 5 %进入溶液，但其绝对量比Co、Ni、Cu等要多得多，约为Co的10倍（表 2）。

搪瓷底釉中对Fe的含量要求也比较严格。因此，除铁是本流程中的关键环节之一。

浸出液成份 表2

成份，g/l	Co	Ni	Cu	Fe	CaO	MgO
浸出液—1	2.0	1.05	1.08	19.15	1.00	4.67
浸出液—2	2.1	1.05	1.06	18.55	1.04	2.96

在现代冶金中，水溶液除铁的方法通常采用离子沉淀或溶剂萃取或离子交换等技术。

本试验流程中采用黄铁矾法除铁。该法的优点是：沉淀不吸附阳离子，Co、Ni吸附损失少，试剂消耗低，沉淀物过滤性能好等。

生成黄钠铁矾的反应可表示为：

$$3Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 12H_2O = Na_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}\downarrow + 6H_2SO_4 \quad (1)$$

由（1）式可知，pH控制和Na_2SO_4量是生成黄钠铁矾的主要影响因素。此外，温度、加碱速度、晶种等也是重要的影响因素。

1.pH控制

由反应式（1）可看到，1 mol Fe^{3+}离子生成黄钠铁矾沉淀的同时就有1 mol硫酸生成。因此，为使反应继续向右进行就得不断把酸中和。试验采用Na_2CO_3或NaOH作为中和剂控制pH的范围，其结果绘于图6。

由图6可看出，溶液中的Fe随pH的提高而被大量除去，并且pH只需控制在较低的范围下（<2.5），便可使Fe除得比较干净（<0.1g/l）。但如果要继续保持以黄钠铁矾形式把Fe进一步除至0.05g/l以下，就不太容易了。因为当Fe^{3+}离子浓度越低，生成黄钠铁矾的趋势就越

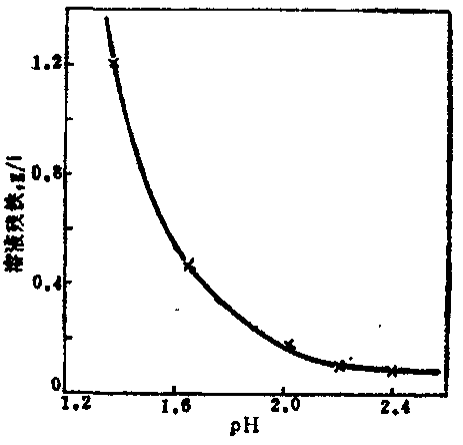

图6 pH对除铁的影响

弱。这时若加碱稍不注意就极易使pH超过2.5。pH一旦超过2.5，生成的就是$Fe(OH)_3$沉淀了。操作中有时发现除铁后期伴随有红棕色沉淀物，就是由于pH较高引起Fe^{3+}离子水解而生成$Fe(OH)_3$：

$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ \quad (2)$$

由（2）式可知，每个Fe^{3+}离子水解生成$Fe(OH)_3$时有3个H^+离子产生，而生成黄钠铁矾时只产生2个H^+离子。这也正是氢氧化铁沉淀除铁法比黄铁矾除铁法碱耗大的原因。理论上大50%，实际上还要更大一些。

2.加入Na_2SO_4的影响

由反应（1）可看到，Na_2SO_4的加入是必要的，而且Na_2SO_4的增加将加大反应向右进行的趋势。但试验结果发现这种趋势并不明显（表3）。

Na_2SO_4加入量对除铁的影响 表3

Na_2SO_4量，g/gFe	0	0.434	0.478	0.564	0.649
溶液残Fe，g/l	0.170	0.160	0.135	0.105	0.115

Na_2SO_4加入量对除铁效果不显著的原因，是由于在进行黄钠铁矾除铁的过程

中加入Na_2CO_3或NaOH，就提供了足够的N_a^+离子，而溶液本身就是硫酸盐溶液，SO_4^{2-}离子也是足够的。所以，反应过程实际上不需另外补充Na_2SO_4。

3.温度控制

较高的温度是生成黄钠铁矾沉淀的必要条件。因为随温度的提高，Fe^{3+}的水合作用减弱，才有利于生成黄钠铁矾的反应。表4列出了在相同反应时间和相同pH范围的条件下不同温度的除铁效果。可以看出，反应温度控制在80—85℃的范围是适宜的。

反应温度对除铁的影响　　表4

反应温度，℃	65	75	81	85	90
溶液残Fe，g/l	4.602	3.038	0.050	0.063	0.062

4.晶种的影响

晶种的加入可以提高黄钠铁矾的反应速度。由于黄钠铁矾晶核的形成是很缓慢的。因此，在反应初期加入一些晶种以缩短成核的过程，这对缩短沉淀的时间是必要的。表5的结果表明，加或不加晶种的效果就很不一样。

晶种对除铁效果的影响　　表5

加晶种量 mg/l	0	4.7	46.7	93.3	186.7	373.3
溶液残铁 g/l	0.206	0.066	0.062	0.045	0.107	0.099

5.不同碱种及加碱速度的影响

试验以几种不同浓度的Na_2CO_3和NaOH溶液作中和剂，考察了它们的除铁效果。结果见表6。

由表6的结果表明，用Na_2CO_3或NaOH作中和剂都可达到很好的除铁效果。但用NaOH比Na_2CO_3的金属损失

Ma_2CO_3和NaOH对除铁的影响　　表6

碱种	除铁率 %	金属损失率，%			备注
		Co	Ni	Cu	
10%Na_2CO_3	99.64	2.41	2.30	29.57	
1.5N NaOH	98.50	5.38	6.08	24.70	
0.75N NaOH	98.72	3.58	3.98	25.54	
1N NaOH	98.98	0.91	0.83	18.82	碱滴较分散

大。这主要是NaOH的碱性比Na_2CO_3强，更容易使局部pH过高。另一方面，也正是由于碱性强的原因，NaOH的消耗量比Na_2CO_3少。另外，在加碱方式上能作到碱液尽量分散，将可尽量减少局部沉淀引起的金属损失。

从表6中还可发现，无论用Na_2CO_3还是NaOH，Cu的损失都高达18%以上。其原因主要是有一部分Cu^{2+}离子形成$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$的碱式盐沉淀：

$$3Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 4OH^- = CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2 \quad (3)$$

在25℃及Cu^{2+}离子和SO_4^{2-}离子的活度为1时，形成碱式盐$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$的pH=3.1[5]。这一pH值在滴入碱液的局部是很容易达到的。特别在接近终点时，pH更容易过高。因此，Cu的损失大是难以避免的。

加碱速度的控制主要决定于反应的速度。由于生成黄钠铁矾反应比较缓慢，特别在初期，晶核的生成和长大比较困难，快速中和将容易生成草黄铁矾$(H_3O)_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$。到后期，则由于$Fe^{3+}$浓度已很低，生成黄钠铁矾的反应趋势已大大减弱，加碱速度太快就容易使溶液pH值过高而产生$Fe(OH)_3$沉淀。草黄铁矾和氢氧化铁都有胶体的性质，都将导致过滤困难。因此，反应过程的加碱速度

应控制“慢—稍快—慢”的节律。

（三）中和沉淀及灼烧

中和沉淀主要是在除铁后把溶液中的Co、Ni、Cu等元素加以富集。用Na_2CO_3作中和剂，沉淀主要为碳酸盐。用NaOH作中和剂，沉淀主要为氢氧化物。沉淀物经烘干和灼烧后便可直接作为配制搪瓷底釉的密着剂。

用此密着剂配制的搪瓷底釉所生产的搪瓷产品，其理化性能和外观质量均达到国家质量标准，即与常用的钴镍底釉相当[6]。

四、经济效果及实际应用的意义

流程的Co回收率和产品成本列于表7、8。

各工序的回收率　　表7

工序	焙烧	浸出	除铁	沉淀	灼烧	总计
Co回收率%	94.23	78.33	97.09	99.00	99.00	70.24

产品生产成本估算　　表8

原材料	硫钴精矿	Na_2SO_4	H_2SO_4	$NaClO_3$	Na_2CO_3	水电	工资和管理	合计
成本，元/吨Co	49734.72	2214	428.4	1328	1530.9	3452.25	10356.75	69045.02
比例，%	72	8				5	15	100

由表7和表8可见Co的总回收率为70.24%，生产成本为6.9万元/吨Co。与生产纯氧化钴的流程比较，Co的回收率高10%以上，生产成本可降低30%以上。以此密着剂取代常用的钴镍密着剂，底釉的成本可降低55.84%。

全国约有日用搪瓷厂80家和工业搪瓷厂40家，总计每年消耗Co一百多吨，Ni三百多吨。如果全部以本流程生产的密着剂代替，其经济效益是很可观的。将来攀枝花大选钛厂建成后，其硫钴精矿产品如果都用来生产密着剂，就差不多可以满足目前全国搪瓷的需要。

五、结　论

1.攀枝花硫钴精矿直接制取搪瓷密着剂，工艺流程简短，技术合理，金属回收率高，经济效益明显。为攀枝花资源综合利用提供了一条颇有实际意义的新途径。

2.本研究制取的密着剂所生产的搪瓷制品质量与纯氧化钴镍密着剂的相当，而成本在考虑税收后还要低40%以上。

3.流程中采用的黄钠铁矾除铁法，与其他除铁法相比，具有渣少，容易过滤，Co、Ni吸附损失少等优点。但由于存在周期长、Cu的损失大等缺点，因而仍然不是最好的方法，应继续寻找更理想的除铁途径。

参考文献

〔1〕日用搪瓷生产基本知识编写组，日用搪瓷生产基本知识，轻工业出版社，1982，71.

〔2〕冶金部矿冶研究院、攀枝花钢铁研究院，太和硫钴精矿小型试验阶段报告，1974，86.

〔3〕葫芦岛锌厂，重有色冶炼，1975，5.1.

〔4〕地质部矿产综合利用研究所，攀西地区四大矿区钒钛磁铁矿中钴、镍、铜赋存状态的初步研究，1980.2.

〔5〕傅崇说，冶金溶液热力学原理与计算，冶金工业出版社，1979，386.

〔6〕重庆硅酸盐研究所、攀枝花钢铁研究院，攀枝花硫钴精矿制取搪瓷密着剂扩大试验报告，1983，1.