

氢氧化铍中硫酸根去除试验研究^①

李中¹, 王清良¹, 李乾¹, 胡鄂明¹, 熊晓¹, 肖吉昌², 成泉辉³

(1.南华大学 核资源工程学院,湖南 衡阳 421001; 2.中国科学院 上海有机化学研究所,上海 200032; 3.水口山有色金属有限责任公司 第六冶炼厂,湖南 衡阳 421001)

摘要: 分别采用洗涤法、氯化钡沉淀法、氢氧化钠水解再沉淀法去除氢氧化铍中硫酸根,结果表明:采用洗涤法去除硫酸根的效果最差,硫酸根去除率仅为 50%;氯化钡沉淀法去除硫酸根的效果较明显,能将氢氧化铍中硫酸根含量降至 0.3%以下,但氯化钡沉淀法成本较高、可能带来二次污染;氢氧化钠水解后再沉淀法能将氢氧化铍中的硫酸根含量从 6.77%降到 0.020%以下,硫酸根去除率达 99.7%,此法具有相对成本低、无二次污染等优点,为核纯级氢氧化铍的制备提供了依据。

关键词: 洗涤法; 氯化钡法; 氢氧化钠法; 氢氧化铍; 硫酸根

中图分类号: TQ132.1

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2014.04.020

文章编号: 0253-6099(2014)04-0083-04

Experimental Study on Removal Sulfuric Acid Radical (Ion) from Beryllium Hydroxide

LI Zhong¹, WANG Qing-liang¹, LI Qian¹, HU E-ming¹, XIONG Xiao¹, XIAO Ji-chang², CHENG Quan-hui³

(1. School of Nuclear Resource Engineering, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China; 2. Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China; 3. No.6 Smelter, Shuikoushan Mining Administration, Hengyang 421001, Hunan, China)

Abstract: Tests on removal of sulfate radical contained in beryllium hydroxide were conducted with several different methods, including washing, barium chloride precipitation and a combined method of hydrolysis by sodium hydroxide and precipitation. Results indicated that washing method had the worst effect, resulting in only 50% sulfate radical removed. And the method of barium chloride precipitation brought the content of sulfate radical in beryllium hydroxide remarkably reduced to less than 0.3%, which, however, was put at a disadvantage by its high cost and possibly accompanied pollution problem. By comparison, the third method of hydrolysis by sodium hydroxide followed by precipitation could reduce the content of sulfate radical from 6.77% to less than 0.020%, with removal rate up to 99.7%. Furthermore, this method being characterized by low cost and free of secondary pollution, may be of reference for preparation of beryllium hydroxide of nuclear grade purity.

Key words: washing method; barium chloride precipitation method; hydrolysis using sodium hydroxide before precipitation; beryllium hydroxide; sulfate radical

核能是清洁能源,在我国化石能源日益短缺、雾霾现象日益严重的今天,大力发展核能已成为我国能源中长期发展规划的重点。在众多国家认可的第四代先进核能系统反应堆中,新概念熔盐堆是反应堆中重要的液体燃料反应堆,在安全性、经济性、核废物最小化、核燃料长期稳定供应、核资源可持续发展及防核扩散等方面具有其它反应堆无法比拟的优点^[1-2]。BeF₂作为钍基熔盐堆溶剂盐的重要成分,其质量指标必须达到核纯级

要求。目前市场上没有 BeF₂ 产品,更没有核纯级 BeF₂ 产品。

铍最初来自于铍矿石,经过加工处理后成为 Be(OH)₂,深加工后得到 BeF₂。由于核纯 BeF₂ 的指标要求很高(见表 1),Be(OH)₂ 作为 BeF₂ 的中间产物,纯度要求也极高,特别对 Al、Fe 和硫酸根的含量有更严格要求,参照中科院提出的初步标准,它们的含量要求分别不大于 0.015%、0.01% 和 0.05%。用 (NH₄)₂SO₄ 和铁

① 收稿日期: 2014-02-17

基金项目: 湖南省科技厅重点项目资助(2013GK2023)

作者简介: 李中(1986-),男,河南郑州人,硕士研究生,研究方向为溶浸采矿。

通讯简介: 王清良(1969-),男,湖南新宁人,教授,硕士研究生导师,主要从事生物技术和溶浸采矿技术研究。

矾法^[3-5]可有效分解除去 Al 和 Fe, 能够达到核纯要求; 而 SO_4^{2-} 去除还存在技术难度。 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的原料为高品位铍矿或浮选铍精矿, 用高浓度硫酸浸出^[6-10], 浸出液经过除 Al 和 Fe 后, 再沉淀^[8]得 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 产品, 此产品中 SO_4^{2-} 含量高, 不能达到纯度要求^[12-15]。

表 1 核纯级氟化铍杂质含量上限(质量分数)/%

| Ba | K | Ca | Mg | Si | S | Fe | Al |
|-------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|
| 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.025 | 0.01 | 0.015 |
| Cu | Li | Cr | Zr | Cd | B | Ni | Cl |
| 0.005 | 0.005 | 0.0025 | 0.025 | 0.001 | 0.0005 | 0.0025 | 0.01 |

氟化铍纯度不低于 99.9%, 含氧酸根离子总和(包括硫酸根、磷酸根、硝酸根等)不高于 0.015%。

目前, 降低 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 中 SO_4^{2-} 含量的可能途径包括: ① 沉淀 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 前, 先去除 SO_4^{2-} ; ② 对 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 沉淀后进行二次处理, 去除 SO_4^{2-} ^[16-23]。本研究选用以下 3 种方法进行试验: 用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4Cl 和 NH_4OH 等溶液分别洗涤 $\text{Be}(\text{OH})_2$, 将 SO_4^{2-} 洗脱; 氢氧化铍用盐酸溶解后加入 BaCl_2 使 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 生成 BaSO_4 沉淀去除 SO_4^{2-} , 对铍进行二次沉淀; 根据氢氧化铍的特性, 用氢氧化钠将氢氧化铍溶解后进行二次沉淀, 硫酸根留在溶液中, 达到去除硫酸根的目的。

1 材料与方法

1.1 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 试验样品

试验用原料 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 来自湖南某铍矿企业, 其成分如表 2 所示。高品位铍矿石或铍精矿用高浓度硫酸浸出液除杂后, 用 NH_4OH 沉淀得到 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 产品, 该产品 SO_4^{2-} 含量为 6.77%, 需要进一步去除 SO_4^{2-} , 本文以此为原料, 进行 SO_4^{2-} 去除试验。

表 2 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 成分(质量分数)/%

| SiO_2 | Fe | Na | K | Ca |
|----------------|--------|--------|--------|--------------------|
| 0.0026 | 0.0052 | 0.0064 | 0.0006 | 0.0061 |
| Mg | Cd | Cu | Al | SO_4^{2-} |
| 0.0013 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0001 | 6.77 |

1.2 试 剂

盐酸联苯胺; 硫酸联苯胺; 浓盐酸; 氢氧化钠; 氯化钡; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; NH_4Cl ; NH_4OH ; 0.2% 甲基橙溶液; 1% 酚酞指示剂; 硫酸钠。试剂均为分析纯。

5% 的盐酸联苯胺(200 mL): 准确称取盐酸联苯胺 10 g 于小烧杯中, 加入 5~10 mL 浓盐酸溶解成糊

状, 再定容到 200 mL, 如果配制的溶液出现浑浊, 过滤即可。

饱和硫酸联苯胺: 称取少量硫酸联苯胺于烧杯中, 加入煮沸的蒸馏水煮沸约 5 min, 烧杯中有少量沉淀即为饱和硫酸联苯胺。

0.1 mol/L NaOH: 称取分析纯固体 NaOH 4.0 g 于烧杯中, 以少量水溶解, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摆匀, 加入 0.5~2 g BaCl_2 , 摆匀后静置数小时, 使溶液中 CO_3^{2-} 沉淀完全, 再加入 1 g BaCl_2 , 摆匀, 将溶液放置过夜, 使溶液澄清, 然后吸取澄清液使用, 再对 NaOH 溶液进行标定。

1.3 仪器设备

试验使用仪器设备见表 3。

表 3 试验用仪器和设备

| 序号 | 名称 | 型号 | 生产厂家 |
|----|------------|----------|--------------|
| 1 | 数显控磁力搅拌器 | 85-2 | 金坛大地自动化仪器厂 |
| 2 | 酸度计 | pHS-3C | 金坛盛蓝仪器制造有限公司 |
| 3 | 自动内校电子分析天平 | FB244 | 上海舜宇科学仪器有限公司 |
| 4 | 电子万用炉 | DK-98-II | 天津泰斯特仪器有限公司 |
| 5 | 智能数控恒温锅 | HH-S4 | 巩义市予华仪器有限公司 |
| 6 | 2×24 旋转真空泵 | 2XZ-4 | 上海真空泵厂 |
| 7 | 电热恒温干燥箱 | 202 | 天津市泰斯特仪器有限公司 |
| 8 | 分光光度计 | 722N | 上海光学仪器厂 |

1.4 试验方法

化学法除 SO_4^{2-} 的方法主要有: 钡法(包括氯化钡法、碳酸钡法^[24])、钙法(包括氯化钙法、碳酸钙法), 还有洗涤法、冷冻法、离子交换法和膜分离法^[25-27]等。由于处理后原料和要求不同, 所以实际处理方法不尽相同。根据 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的性质和含杂质情况, 本文提出用氢氧化钠水解法去除硫酸根的新方法。本次实验着重考察洗涤法、氯化钡法以及氢氧化钠水解法对氢氧化铍中硫酸根的去除效果。

1.4.1 洗涤法试验方法

考虑到不同离子的存在可能减少 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 对 SO_4^{2-} 吸附, 试验选用 NH_4Cl 溶液、 NH_4OH 溶液、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液和蒸馏水进行洗涤试验。分别准确称取 10 g $\text{Be}(\text{OH})_2$ 试样于 4 个 1 L 烧杯中, 试样中 SO_4^{2-} 含量均为 6.77%, 编号分别为 1-1、1-2、1-3 和 1-4, 在 1-1 烧杯中加入浓度为 5% 的 NH_4Cl 溶液 200 mL, 进行制浆, 搅拌 30 min, 然后过滤, 滤饼用 500 mL 蒸馏水洗涤, 滤饼于烘箱 105 °C 烘干, 分析滤饼中 SO_4^{2-} 含量。在 1-2 烧杯中加入浓度为 150 g/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液 200 mL, 搅拌 30 min, 加热赶 CO_2 和 NH_3 至 $\text{pH}=7$, 冷却至 40 °C, 再加入 NH_4OH 至 $\text{pH}=$

8.5, 过滤, 滤饼用 500 mL 蒸馏水洗涤, 滤饼 105 ℃ 烘干, 分析滤饼 SO_4^{2-} 含量。在 1-3 烧杯中加入浓度为 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液 200 mL, 搅拌 30 min 后过滤, 滤饼用 500 mL 蒸馏水洗涤, 滤饼 105 ℃ 烘干, 分析滤饼 SO_4^{2-} 含量。在 1-4 烧杯中加入蒸馏水 200 mL, 搅拌 30 min 后过滤, 滤饼用 500 mL 蒸馏水洗涤, 滤饼 105 ℃ 烘干, 分析滤饼 SO_4^{2-} 含量。

1.4.2 氯化钡沉淀-洗涤法^[15] 试验方法

1) BaCl_2 用量试验。准确称取 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 试样 7 份, 每份 10 g 于 1 L 烧杯中, 编号分别为 2-1、2-2、2-3、2-4、2-5、2-6 和 2-7。用浓 HCl 全部溶解, 加蒸馏水稀释至 100 mL, 此时溶液中 SO_4^{2-} 浓度为 6.77 g/L, 然后加入不同质量的 BaCl_2 固体, 以期找到 SO_4^{2-} 与 Ba^{2+} 在何种浓度比例下生成的 BaSO_4 沉淀更为完全。然后过滤、计量滤液体积, 用 NH_4OH 调节滤液 pH 至 8.5, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 沉淀、过滤, 用 200 mL 蒸馏水洗涤、计量滤液体积, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 滤饼于烘箱 105 ℃ 烘干, 分析 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 滤饼中 SO_4^{2-} 含量。

2) 洗涤剂的选择。准确称取 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 试样 3 份, 每份 10 g 于 1 L 的烧杯中, 编号分别为 3-1、3-2、3-3。用 HCl 全部溶解, 加蒸馏水稀释至 100 mL, 然后按 $[\text{Ba}^{2+}]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比例为 1.2:1, 分别在 3 个烧杯中加入 1.25 g BaCl_2 , 过滤, 计量滤液体积, 滤液中加入 NH_4OH 调节 pH 至 8.5, 沉淀 $\text{Be}(\text{OH})_2$, 过滤, 分别用 NH_4Cl 溶液、 NH_4OH 溶液、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液各 200 mL 洗涤滤饼, 再用 200 mL 蒸馏水进行洗涤, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 滤饼于烘箱 105 ℃ 烘干, 分析 SO_4^{2-} 含量。

1.4.3 氢氧化钠水解法试验方法

本文拟对 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 试样溶解之后进行二次沉淀精制, 以获得更高质量 $\text{Be}(\text{OH})_2$, 降低 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 中 SO_4^{2-} 含量。氢氧化铍能溶于氢氧化钠, 不溶于水, 提出采用氢氧化钠水解法进行精制。氢氧化铍是一种白色固体, 在水中溶解度很小(在 25 ℃ 时为 2×10^{-3} g/L), 能溶于氢氧化钠, 反应式为:



因此, 可以根据氢氧化铍的这一性质, 将氢氧化铍固体溶解在高浓度氢氧化钠溶液中, 然后用蒸馏水稀释水解, 使氢氧化铍二次沉淀析出, SO_4^{2-} 留在溶液中, 达到去除 SO_4^{2-} 的目的。

1) 氢氧化钠用量试验。称取 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 各 3 份, 每份 200 g, 分别放入 3 个 2 L 烧杯中, 各加入 300 g、400 g、500 g NaOH 和 500 mL 蒸馏水, 加热至 60~80 ℃, 搅拌 60 min, 确定氢氧化钠溶解氢氧化铍所需的合适比例。

2) 蒸馏水稀释水解沉淀试验。选择合适的氢氧化钠用量, 加热搅拌 60 min, 再按氢氧化铍:蒸馏水(质量)=1:(3.8~4.2)补加蒸馏水 800 mL, 在磁力加热搅拌器上搅拌 10~15 min, 精密过滤, 计量滤液体积, 滤液按 1:1.5 加蒸馏水, 稀释水解得到 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 沉淀, 加热煮沸 30~40 min 后, 计量体积, 再按总稀释比 1:2.2 补加蒸馏水, 并煮沸 60 min 后过滤 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 。滤饼按固液比 1:20 用热蒸馏水洗涤后, 在 105 ℃ 下烘干, 称重, 分析滤饼中 SO_4^{2-} 含量。

2 结果与分析

2.1 洗涤法试验结果

用 NH_4Cl 、 NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液和蒸馏水对 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 试验样品进行洗涤试验, SO_4^{2-} 去除结果见表 4。

表 4 4 种试剂洗涤对 SO_4^{2-} 的去除结果

| 编号 | 洗涤液 | 滤饼中 SO_4^{2-} 含量/% |
|-----|------------------------------|-----------------------------|
| 1-1 | NH_4Cl | 3.05 |
| 1-2 | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | 3.60 |
| 1-3 | NH_4OH | 4.13 |
| 1-4 | 蒸馏水 | 4.50 |

由表 4 结果可以看出, 选用 NH_4Cl 、 NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液作洗涤剂比蒸馏水作洗涤剂的效果好, 但这 4 种洗涤剂洗涤 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 去除 SO_4^{2-} 的效果均不理想, SO_4^{2-} 的去除率只有约 50%, 不能满足 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 产品的 SO_4^{2-} 指标要求。洗涤效果不好的主要原因可能是 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 试样中 SO_4^{2-} 主要不以简单吸附状形式存在, 以致难以用洗涤方式去除干净。

2.2 氯化钡沉淀法试验结果

2.2.1 BaCl_2 用量试验

通过加入不同质量 BaCl_2 , 确定 $[\text{Ba}^{2+}]$ 和 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的合适比例, BaCl_2 沉淀法去除 SO_4^{2-} 试验结果见表 5。

表 5 BaCl_2 用量对 SO_4^{2-} 去除效果的影响

| 编号 | $[\text{Ba}^{2+}]$: $[\text{SO}_4^{2-}]$ | BaCl_2 加入量/g | 滤液体积/mL | 滤饼 SO_4^{2-} 含量/% |
|-----|---|-----------------------|---------|----------------------------|
| 2-1 | 0.8:1 | 0.84 | 95.2 | 0.256 |
| 2-2 | 1:1 | 1.03 | 94.1 | 0.245 |
| 2-3 | 1.2:1 | 1.25 | 95.3 | 0.220 |
| 2-4 | 1.4:1 | 1.44 | 93.4 | 0.220 |
| 2-5 | 1.8:1 | 1.85 | 95.5 | 0.220 |
| 2-6 | 2.0:1 | 2.06 | 95.6 | 0.220 |
| 2-7 | 2.5:1 | 2.58 | 95.2 | 0.220 |

由表 5 数据可知, 随着 BaCl_2 用量增加, 产品中 SO_4^{2-} 含量逐渐降低, 当 $[\text{Ba}^{2+}]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比例达到

1.2:1时, SO_4^{2-} 去除效果最好, 滤饼中 SO_4^{2-} 去除率达到 96.8%, BaCl_2 沉淀法去除 SO_4^{2-} 效果明显, 但继续增加 BaCl_2 用量将不能有效降低滤饼中 SO_4^{2-} 含量。

本次试验的原料 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 为固体粉末, 考虑原料 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 中的 SO_4^{2-} 可能以碱性硫酸盐形式存在, 因而采用先溶解、再沉淀去除 SO_4^{2-} 、最后沉淀 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 产品的方法。试验结果表明此方法去除 SO_4^{2-} 效果较好, 但处理过程较复杂, 试验结果仍不能满足核纯 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 中 SO_4^{2-} 含量要求。

2.2.2 洗涤剂选择试验结果

$\text{Be}(\text{OH})_2$ 样品用氯化钡沉淀并过滤后, 分别用 NH_4Cl 溶液、 NH_4OH 溶液、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液、蒸馏水洗涤滤饼, 然后分析滤饼中的 SO_4^{2-} 含量, 结果见表 6。

表 6 不同洗涤剂对 SO_4^{2-} 的去除效果的影响

| 编号 | 洗涤液 | 滤饼中 SO_4^{2-} 含量/% |
|-----|------------------------------|-----------------------------|
| 3-1 | NH_4Cl | 0.218 |
| 3-2 | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | 0.219 |
| 3-3 | NaOH | 0.218 |
| 3-4 | 蒸馏水 | 0.220 |

由表 6 可知, 在 BaCl_2 用量合适的条件下, 用 NH_4Cl 、 NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和蒸馏水作洗涤剂对 SO_4^{2-} 的洗涤去除效果差别不大, 且对 SO_4^{2-} 的去除效果不明显。

2.3 氢氧化钠水解法试验结果

试验结果表明 NaOH 为 400 g、500 g 的两个烧杯中 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 溶解完全; NaOH 为 300 g 的烧杯中 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 不溶解, 继续加热搅拌 8 h, 也不能溶解。因此, 确定 NaOH 与 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的质量比不小于 2。

在 NaOH 与 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 质量比为 2:1 的条件下加热溶解 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 后, 补加蒸馏水, Be 水解沉淀、过滤、烘干, 分析滤饼中 SO_4^{2-} 含量, 结果见表 7。

表 7 氢氧化钠水解法对 SO_4^{2-} 的去除效果

| $\text{Be}(\text{OH})_2$ 质量 /g | NaOH 质量 /g | $\text{Be}(\text{OH})_2$ 中 SO_4^{2-} 含量/% | Be 回收率 /% | 滤饼中 SO_4^{2-} 含量/% |
|--------------------------------|---------------------|--|-----------|-----------------------------|
| 200 | 400 | 6.77 | 98.0 | 0.0104 |

从表 7 可以看出, 经过上述方法处理后的 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 中 SO_4^{2-} 含量为 0.0104%, 达到低于 0.020% 的要求, 而且只用蒸馏水作洗涤剂, 减少了其他离子的干扰, 减少了污染。

3 结 论

1) 用 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4OH 和蒸馏水等洗

涤去除 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 中 SO_4^{2-} , 效果均不理想, SO_4^{2-} 去除率仅为 50% 左右, 处理后的 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 中 SO_4^{2-} 指标达不到要求。

2) 氯化钡法去除 SO_4^{2-} 效果明显, SO_4^{2-} 去除率达到 96.8%, 但产品中钡离子和氯离子含量不能达到核纯 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的指标要求, 氯化钡法还存在二次污染严重、成本高等问题, 且硫酸根指标仍没达到核纯 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的纯度要求。

3) 氢氧化钠水解法处理后的 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 中 SO_4^{2-} 含量为 0.0104%, 低于 0.020%, 达到核纯级 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的 SO_4^{2-} 含量要求, 其引入的钠离子不会对核纯 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的指标体系造成影响, 为将来核纯级 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的制备提供了依据。

参 考 文 献:

- [1] 欧阳予, 汪达升. 国际核能应用及前景展望与我国核电的发展 [J]. 华北电力大学学报, 2007(5): 1-10.
- [2] 周胜, 王革华. 国际核能发展态势 [J]. 科技导报, 2006(6): 15-17.
- [3] 王乾坤, 马荣骏, 谭泊曾. 黄铁矾法除铁动力学研究及应用 (I)——草黄铁矾沉淀的研究 [J]. 矿冶工程, 1985(4): 48-52.
- [4] 王乾坤, 马荣骏, 谭泊曾. 黄铁矾法除铁动力学研究及应用 (II)——黄铁矾法除铁动力学 [J]. 矿冶工程, 1986(1): 30-35.
- [5] 沈湘黔, 谢建国. 铁矾法炼锌工艺中回收银的研究 [J]. 矿冶工程, 1992(2): 51-55.
- [6] 韩阳, 陈思学, 姚文溪, 等. 菱锰矿硫酸浸取试验的研究 [J]. 矿业快报, 2007(2): 32-34.
- [7] 高枫, 葛颖新, 刘涛, 等. 硫酸浸出硼泥中镁离子过程研究 [J]. 无机盐工业, 2012(12): 51-53.
- [8] 刘瑶, 丛自范. 腐植土层镍红土矿常压硫酸浸出 [J]. 有色矿冶, 2008(2): 34-36.
- [9] Martínez-Luévanos A, Rodríguez-Delgado M G, Uribe-Salas A, et al. Leaching kinetics of iron from low grade kaolin by oxalic acidsolutions [J]. Applied Clay Science, 2011, 51(4): 473-477.
- [10] Wen C Y. Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1968, 60(9): 34-54.
- [11] 朱新明, 李春雷. 浅谈氢氧化铍的沉淀 [J]. 新疆有色金属, 2007(S1): 86-88.
- [12] 谢亦斌, 温亚勇, 庞文林. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定工业氢氧化铍中杂质元素 [J]. 湖南有色金属, 2011(1): 61-63.
- [13] 全俊. 提高工业氧化铍产品质量的工艺措施 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2006, 34(2): 61-63.
- [14] 徐建涛. 提高工业氧化铍回收率的生产实践探讨 [J]. 新疆有色金属, 2012(6): 57-58.
- [15] 贺宇梁, 王松林. 工业氧化铍生产除磷工艺的研究 [J]. 工业技术, 2012(8): 72-73.
- [16] 李冬梅, 王海增, 王立秋, 等. 焙烧水滑石吸附脱除水中硫酸根离子的研究 [J]. 矿物学报, 2007, 27(2): 109-114.
- [17] 袁斌. 新法脱除硫酸根技术国内外进展 [J]. 氯碱工业, 2000(11): 3-6.

(下转第 91 页)

表4 入炉半钢重量分布

| 半钢质量/t | 炉次 |
|---------|-----|
| 125~130 | 3 |
| 131~135 | 149 |
| 136~140 | 256 |
| 140~145 | 165 |
| 146~150 | 20 |
| >150 | 2 |

表5 入炉半钢温度分布

| 温度/℃ | 炉次 |
|-------------|-----|
| 1 200~1 240 | 20 |
| 1 241~1 280 | 5 |
| 1 281~1 320 | 209 |
| 1 321~1 360 | 88 |
| 1 361~1 400 | 221 |
| 1 401~1 440 | 50 |
| 1 441~1 480 | 2 |

表6 入炉半钢碳含量分布

| 碳含量/% | 炉次 |
|---------|-----|
| <3.5 | 2 |
| 3.5~3.8 | 108 |
| 3.8~4.1 | 344 |
| 4.1~4.4 | 79 |
| 4.4~4.7 | 44 |
| 4.7~5.0 | 13 |
| >5.0 | 5 |

影响模型计算精度的另一重要原因是半钢冶炼要求的氧枪枪位控制方法和加料制度。转炉操作人员结合基本操作制度和个人经验进行操作,这不可避免的带来人为因素干扰,一般来说吹炼后期氧枪活动非常频繁,且上下幅度大。

(上接第86页)

- [18] 王广兴,郭连才.盐水中硫酸根的脱除技术[J].中国氯碱,2006(8):5~7.
- [19] 关刚,唐红建.膜法除硝与钡法除硝技术的比较及应用[J].中国氯碱,2012(1):7~9.
- [20] Benattia C T, Tavares C R G, Lenzi E. Sulfate removal from waste chemicals by precipitation [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(1):504~511.
- [21] Kabdasli I, Tünay O, Orhon D. Sulfate removal from indigo dyeing textile wastewater [J]. Water Science and Technology, 1995, 32(11):77~84.
- [22] Ghigliazza R, Lodi A, Rovatti M. Kinetic and Process Consideration on Biological Reduction of Soluble and Scarcely Soluble Sulfates [J]. Resources Conservation and Recycling, 2000, 29(3):181~194.
- [23] Schaezler D J. Precipitation of calcium aluminates and sulfoaluminates from water [J]. Journal Water Pollution Control Federation, 1978, 50(7):1821~1826.
- [24] 张坚,张素环.碳酸钡法除盐水中硫酸根[J].中国氯碱,2007(5):10~13.
- [25] 付军凤.纳滤膜法除硫酸根技术进展[J].氯碱工业,2009,45(1):7~10.
- [26] 周延红,朱建强.膜法脱除硫酸根装置运行总结[J].氯碱工业,2008,44(12):9~11.
- [27] 崔莉,赵军晖.DCS在膜法除硫酸根工艺中的应用[J].氯碱工业,2012,48(2):42~44.

3 结论

副枪终点控制模型是基于补吹氧量反应碳温变化的经验模型,因此典型炉次数据的选择、模型参数的调整都会对计算结果带来很大的影响。只有经过大量的数据筛选,不断地调整模型参数,才能建立适合不同转炉的终点控制模型。为进一步提高转炉动态模型命中率,还要在以下几个方面做出改进:入炉原料精料,保证半钢成分、温度、废钢成分、尺寸稳定,确保辅料、增碳剂/冷却剂化学成分和物理性质稳定;确保称量、化验等检测信息的精准性,实现计算机控制的关键在于迅速、准确地取得吹炼过程的信息,如果检测信息的精度没有保证或者测量不及时,那么再好的数学模型也是徒劳的;实现操作规范化,减少因人工操作差异带来的影响;改进模型计算能力,不同品质钢的模型选取不同的参数;针对目前温度预报较准,但是碳预报效果较差的情况,考虑利用烟气分析的碳平衡计算预测碳含量。

参考文献:

- [1] 赵成林,马嵩,林东,等.复吹转炉炼钢过程数学模拟:动力学模型[J].材料与冶金学报,2004,3(2):99~103.
- [2] 谢里克.系统与信号入门[M].北京:清华大学出版社,2005.
- [3] 刘天武,何安瑞,杨荃,等.热连轧凸度反馈控制系统的研究与应用[J].中国机械工程,2010,21(7):860~864.
- [4] 毛志忠,田慧欣,汪琰.基于AdaBoost混合模型的LF炉钢水终点温度软测量[J].仪器仪表学报,2008,29(3):662~667.
- [5] 谢书明,陈昌,丁惜瀛.基于BP神经网络的转炉炼钢终点预报[J].沈阳工业大学学报,2007,29(6):707~710.
- [6] Fernández J M M, Cabal V A, Montequin V R, et al. Online estimation of electric arc furnace tap temperature by using fuzzy neural networks [J]. Eng Appl Artif Intell, 2008, 21(7):1001~1012.
- [7] 王安娜,田慧欣,姜周华,等.基于信息融合算法的LF炉钢水温度预测[J].钢铁研究学报,2005,17(6):71~74.