

红土镍矿侧吹还原造钼熔炼试验研究

陈学刚 祁永峰

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100083)

[摘要] 基于新能源汽车的快速发展以及三元动力电池的高镍化发展对镍原料需求旺盛的大背景,提出红土镍矿侧吹造钼熔炼生产低镍钼工艺的研究。本文对石膏的热分解行为进行了系统的热力学研究,分析碳硫比、反应温度对CaS转化率的影响,进行石膏选择性还原硫化红土镍矿基础试验,并在此基础上进行富氧侧吹硫化红土镍矿扩大试验,总结石膏选择性还原硫化红土镍矿和富氧侧吹硫化红土镍矿的反应机制。结果表明,脱硫石膏短流程直接还原硫化红土镍矿生产低镍钼工艺可行,该工艺采用工业固废脱硫石膏作为硫化剂,可全组分利用石膏渣中的Ca、S元素,达到“固废绿色循环、资源化利用”的目的,且镍回收率大于90%,钴回收率在87%以上,硫利用率大于75%,铁回收率低于60%,可满足红土镍矿镍、钴、铁的选择性还原硫化富集回收目的。

[关键词] 富氧侧吹熔炼;红土镍矿;低镍钼;石膏;造钼熔炼;选择性还原硫化

[中图分类号] TF815

[文献标志码] A

[文章编号] 1008-5122(2023)01-0033-07

DOI: 10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2023.01.005

0 前言

近年来,世界各国政府不断强调清洁能源的开发和使用,并出台各种扶持鼓励政策,大力推行新能源汽车的使用,并颁布了一系列严格的碳排放标准。在政策的推动下,新能源汽车产业得到快速发展,同时三元动力电池呈现高镍化发展趋势^[1]。根据美国地质调查局USGS的统计,截至2021年,全球探明镍储量约9400万t(金属吨),其中硫化镍矿占40%,红土镍矿占60%^[2]。长期的过度开发使得硫化镍矿储量减少、品位降低、开采难度加大,选、冶难度不断增长,已经不能满足世界各国对镍的需求。随着不锈钢冶炼技术的不断进步,以及镍铁硫化生产高镍钼技术的不断成熟,镍矿资源的开发利用逐渐由硫化镍矿转变为红土镍矿,因此储量丰富的红土镍矿资源成为世界镍资源开发的重点发展对象。然而,红土镍矿含水率高、品位低等成分特征,导致现有冶炼工艺存在能耗高、污染大、经济效益低等问题,因此,如何高效、经济、绿色地开发和利用红土镍

矿资源,对镍冶金工业的发展具有重要的意义。

目前,红土镍矿的火法处理工艺主要为还原熔炼生产镍铁和还原硫化熔炼生产镍钼两种。比较成熟的冶炼方法包括回转窑干燥预还原-电炉熔炼法(RKEF)^[3-4]、鼓风炉硫化熔炼法^[5]、红土镍矿回转窑硫化生产镍钼法^[6]、镍铁硫化生产镍钼法^[7]、熔池熔炼生产镍钼法等。近年来,中国恩菲工程技术有限公司(以下简称“中国恩菲”)依托侧吹浸没燃烧熔池熔炼技术(SSC技术)^[8-11],在国内率先于2018年提出并开展红土镍矿侧吹造钼熔炼钼钼技术试验研究,并成功打通了将红土镍矿直接冶炼硫化为高镍钼,以高镍钼生产硫酸镍的工艺路线。该工艺主要采用中国恩菲自主研发的侧吹冶炼技术生产高镍钼,可极大地规避现有工艺路线的环境影响,其推广应用必将对拓展三元电池原料来源、促进红土镍矿火法冶炼企业转型、推动产业变革产生新的深远影响。

本文以石膏渣作为硫化剂,重点开展富氧侧吹选择性还原硫化红土镍矿制备低镍钼的基础理论研究和扩大验证试验,掌握了适用于不同类型红土镍矿选择性还原硫化制备低镍钼的冶炼工艺条件,如冶炼渣型选择、高温熔融多相化学反应机制、硫化剂的选择及硫的利用率、有价金属回收率等工艺参数。该工艺充分利用石膏渣中的Ca、S组分,达到工业固废渣的全组分综合利用,实现固废渣“变废为宝”

[收稿日期] 2022-11-20

[作者简介] 陈学刚(1982—),男,山西太原人,正高级工程师,长期从事火法冶金和侧吹冶炼工艺的设计研究工作。

[引用格式] 陈学刚,祁永峰.红土镍矿侧吹还原造钼熔炼试验研究[J].绿色矿冶,2023,39(1):33-39.

的绿色循环利用目的。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

石膏分解反应研究采用分析纯 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99\%$) 作为原料。红土镍矿原料化学成分见表 1, 扩大试验硫化剂石膏渣化学成分见表 2。

表 1 红土镍矿化学成分 %

成分	Ni	Co	Fe	S	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
含量	1.75	0.03	18.6	0.05	18.24	48.56	0.99	6.50

表 2 石膏渣化学成分 %

成分	Fe	S	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
含量	0.25	17.39	0.61	2.43	39.08	0.92

表 3 不同 C/CaSO₄ 下的残余碳含量

C/CaSO ₄ (物质的量比)	4	3	2	1.5	1	0.5
初始 C 含量(质量)/%	26.08	20.93	15.00	11.69	8.11	4.22
残余 C 含量(质量)/%	25.22	16.34	8.63	4.58	0.88	0.23

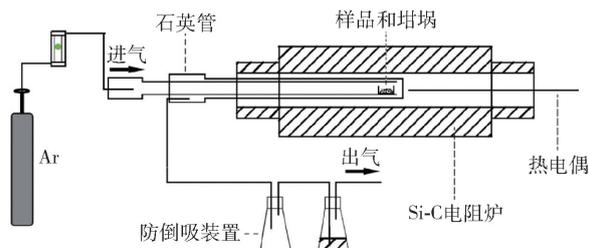


图 1 实验设备示意图

基础试验和扩大试验研究。扩大试验工艺路线如图 2 所示。试验所用富氧气体由高纯氧气、高纯氮气混合所得, 燃料为天然气, 试验原料为红土镍矿, 还原剂为无烟煤, 硫化剂为石膏渣。

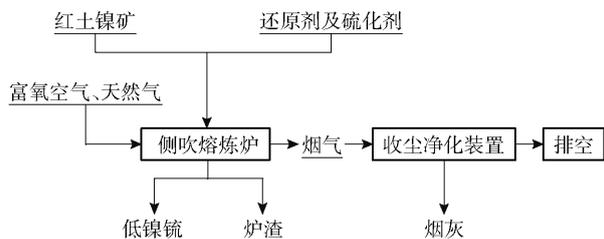


图 2 扩大试验工艺流程图

1.3 检测方法

化学成分分析采用 ICP 检测, 熔渣样品微观形貌利用电子扫描显微镜 (FEI MLA250, SEM, Hillsboro, OR, USA) 进行观察, 并利用 EDS (XFlash 5030; Bruker, Germany) 进行元素分布分析, 利用

1.2 试验方法

1.2.1 热力学计算

利用热力学软件 Fact-Sage 理论分析 CaSO_4 的热分解行为。

1.2.2 碳热还原试验

将石墨粉与无水 CaSO_4 按照物质的量比分别为 $\text{C}/\text{CaSO}_4 = 4, 3, 2, 1.5, 1, 0.5$ 进行配比, 不同物质的量比对应 C 的质量分数见表 3。将物料充分混匀后, 压制为直径 10 mm 的圆饼并称重, 记录反应前质量。试验加热设备为卧式管炉, 如图 1 所示。试验在氩气保护下进行, 氩气流量为 400 mL/min, 试验温度分别为 900 °C、950 °C、1 000 °C。

1.2.3 红土镍矿硫化熔炼试验

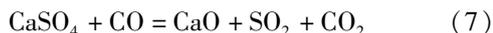
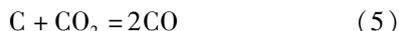
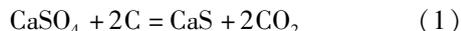
利用中国恩菲偃师研发基地侧吹试验炉开展基

XRD 进行物相鉴定。

2 试验结果与讨论

2.1 石膏分解热力学分析

硫酸钙的热分解方式如反应式(1)~(7)所示。利用热力学软件 Fact-Sage 计算吉布斯自由能随温度变化趋势, 结果如图 3 所示。



石膏分解可形成 CaO 、 CaS 以及残碳。不同碳配比下的样品中 CaO 、 CaS 、残 C 含量如图 4 所示。由图 4 可以看出, 当 $\text{C}/\text{CaSO}_4 = 3$ 时, 产品中 CaS 含量达到最大, 约为 71.19%。虽然 $\text{C}/\text{CaSO}_4 = 4$ 时的 CaS 转化率与 $\text{C}/\text{CaSO}_4 = 3$ 相同, 但由于 $\text{C}/\text{CaSO}_4 = 4$ 的残余 C 含量较高, 因此 $\text{C}/\text{CaSO}_4 = 4$ 的 CaS 含量低于 $\text{C}/\text{CaSO}_4 = 3$ 。此外, $\text{C}/\text{CaSO}_4 = 1$ 时的 C 和 CaS 含量最低, CaO 含量最高^[12]。

反应产物的 XRD 图谱如图 5 所示。由图 5 可

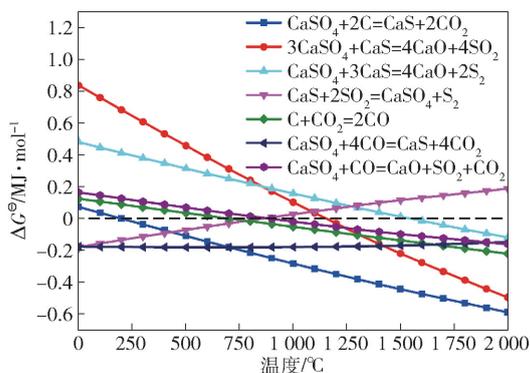


图3 吉布斯自由能随温度的变化趋势图

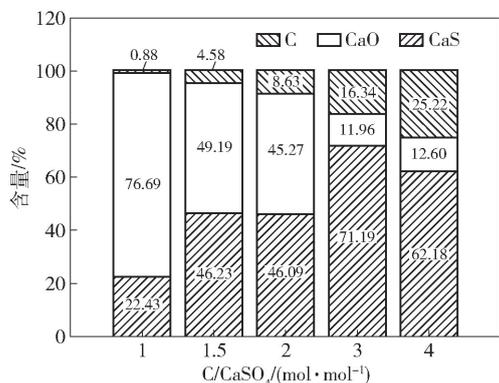


图4 不同碳硫比下反应产物含量(温度1000 °C)

知,当反应温度为900 °C,反应产物中仍存在未反应的CaSO₄和石墨,证明在900 °C下分解反应未完成。当反应温度为1000 °C时,反应产物中没有CaSO₄的衍射峰,表明CaSO₄已充分分解。

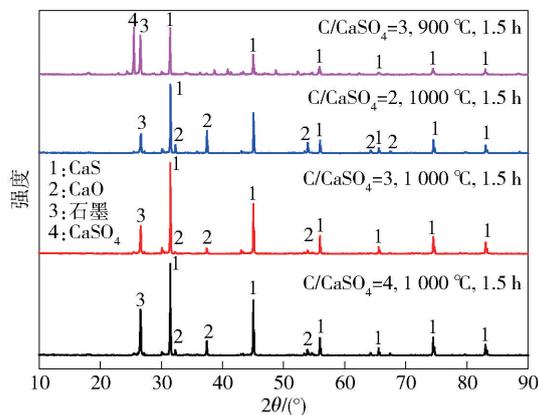


图5 反应产物XRD图谱

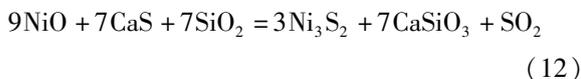
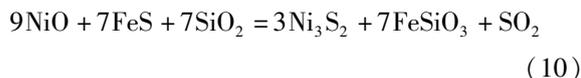
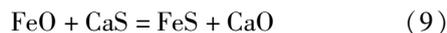
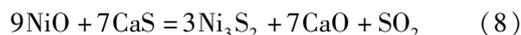
为考察石膏分解产物中的CaS含量,将纯石膏与石墨碳混合配料(混合料配置为C/CaSO₄=3)置于马弗炉中,设定温度分别为900 °C、1000 °C,保温均为2 h。待冷却后,取出物料进行物相分析,结果见表4。由表4可知,石膏分解后CaS物相含量占比大于92%,产物中还含有少量残碳和未分解的硫

酸钙。

表4 石膏低温焙烧预处理后物相分析结果

样品名称	相态	成分	检测结果/%
900 °C, 2 h	氧化钙中钙	Ca	1.98
	硫化钙中钙	Ca	57.61
	硫酸钙中钙	Ca	2.80
	总钙	TCa	62.39
	总碳	TC	0.10
	总硫	TS	30.89
	1000 °C, 2 h	氧化钙中钙	Ca
硫化钙中钙		Ca	59.60
硫酸钙中钙		Ca	2.40
总钙		TCa	63.95
总碳		TC	0.048
总硫		TS	28.44

在还原气氛中,硫酸钙CaSO₄的还原产物CaS可以与红土镍矿中的FeO、NiO、SiO等组分发生交互反应,可能发生的方程式如式(8)~(12)。



根据热力学计算,可得到上述反应的吉布斯自由能ΔG与温度T的关系(图6)。在红土镍矿还原硫化焙烧及高温熔融处理过程中, SiO₂的存在,可促使FeO、NiO分别与CaS反应生成FeS或Ni₃S₂;生成的FeS可与NiO进一步反应生成Ni₃S₂;但若体系

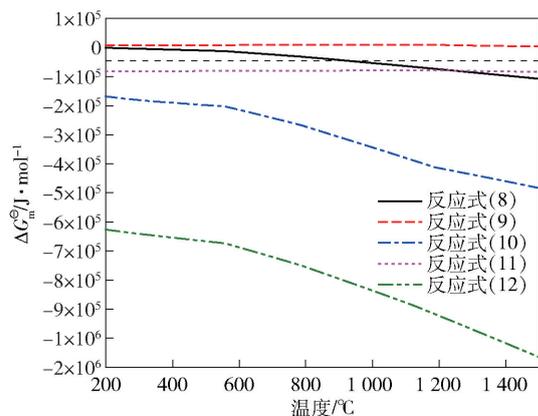


图6 CaS硫化镍、铁氧化物的吉布斯自由能曲线图

中没有 SiO_2 存在,则 CaS 不能与 FeO 反应生成 FeS 。综上所述,利用石膏 CaSO_4 作为硫化剂,在红土镍矿还原硫化的焙烧、熔融过程中,红土镍矿混合料中存在的物相主要有 Fe 、 Ni 、 FeO 、 FeS 、 Ni_3S_2 、 CaSiO_3 。

2.2 石膏硫化红土镍矿基础实验

利用马弗炉开展高温石膏硫化红土镍矿基础试验,试验方案见表 5,反应产物形貌如图 7 所示,反

应产物见表 6,金属回收率及硫的利用率见表 7。

表 5 红土镍矿硫化试验方案

试验编号	红土镍矿	碳粉	二水石膏	反应时间/min	反应温度/℃
T-1 [#]	100	8	25	40	1 500
T-2 [#]	100	8	18	40	1 500

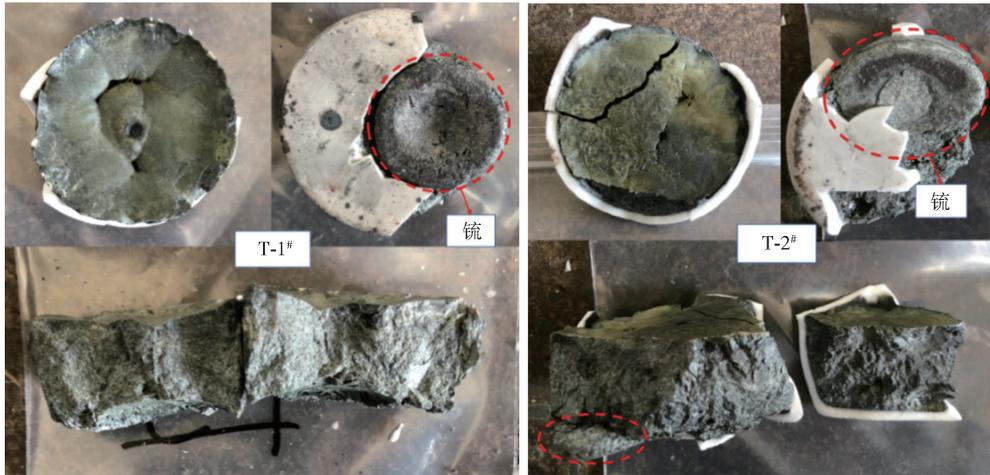


图 7 红土镍矿硫化反应产物形貌

表 6 红土镍矿硫化产物化学成分 %

试验编号	Ni	Fe	Co	S
T-1 [#] 硫	18.19	60.67	0.26	13.00
T-2 [#] 硫	15.75	58.71	0.19	20.82
T-1 [#] 渣	0.21	12.11	0.004 9	0.68
T-2 [#] 渣	0.18	10.23	0.003 7	0.52

表 7 金属回收率及硫利用率

试验编号	Ni 回收率/%	Fe 回收率/%	Co 回收率/%	S 利用率/%
T-1 [#]	90.35	57.61	88.04	75.63
T-2 [#]	95.06	52.00	87.68	77.33

通过对比试验可知,金属镍回收率均高于 90%,钴回收率大于 87%,硫利用率超过 75%,且铁回收率低于 58%,表明在控制碳/硫比且满足还原所需碳的条件下,石膏可选择性还原硫化红土镍矿制备低镍硫。此外,适当提高试验碳/硫比,有利于提高有价金属的回收率与硫的利用率。

为进一步确定渣中有价金属元素分布行为及是否残留 CaS ,将试验 T-2[#] 渣样进行微观元素分布分析,结果如图 8 所示。由图 8 可知,渣中的硫几乎与残留的金属铁结合,以硫化铁形式存在,而非以 CaS

形式残存,渣中的钙元素主要形成橄榄石相等物相。

2.3 红土镍矿富氧侧吹硫化扩大试验

富氧侧吹扩大试验单炉次物料处理规模为 500 kg。试验现场及产出物形貌如图 9 所示,试验结果汇总见表 8 和表 9。

试验中喷吹相同气氛的弱还原气体,考察不同还原剂率、硫化剂率条件下富氧侧吹硫化熔炼工艺的可行性以及工艺参数。试验结果表明,在熔炼温度 1 350 ~ 1 600 ℃ 均可产出镍硫,且渣中镍含量小于 0.3%。当冶炼温度为 1 450 ~ 1 600 ℃ 时,镍硫品位大于 14%,最大为 30%,渣中镍含量小于 0.28%,最小为 0.16%。

2.4 石膏还原硫化红土镍矿及富氧侧吹硫化红土镍矿反应机制

利用石膏选择性还原硫化红土镍矿制备低镍硫,通过还原反应、硫化反应的热力学分析,红土镍矿的主要还原硫化反应机制如图 10 所示,富氧侧吹硫化红土镍矿生产低镍硫工艺原理如图 11 所示。石膏在高温熔融条件下快速自分解形成 CaO 、 SO_2 ,导致硫的逸散。若提高 C/CaSO_4 比大于 2,则增大了 CaS 物相比例,有利于提高硫的利用率。

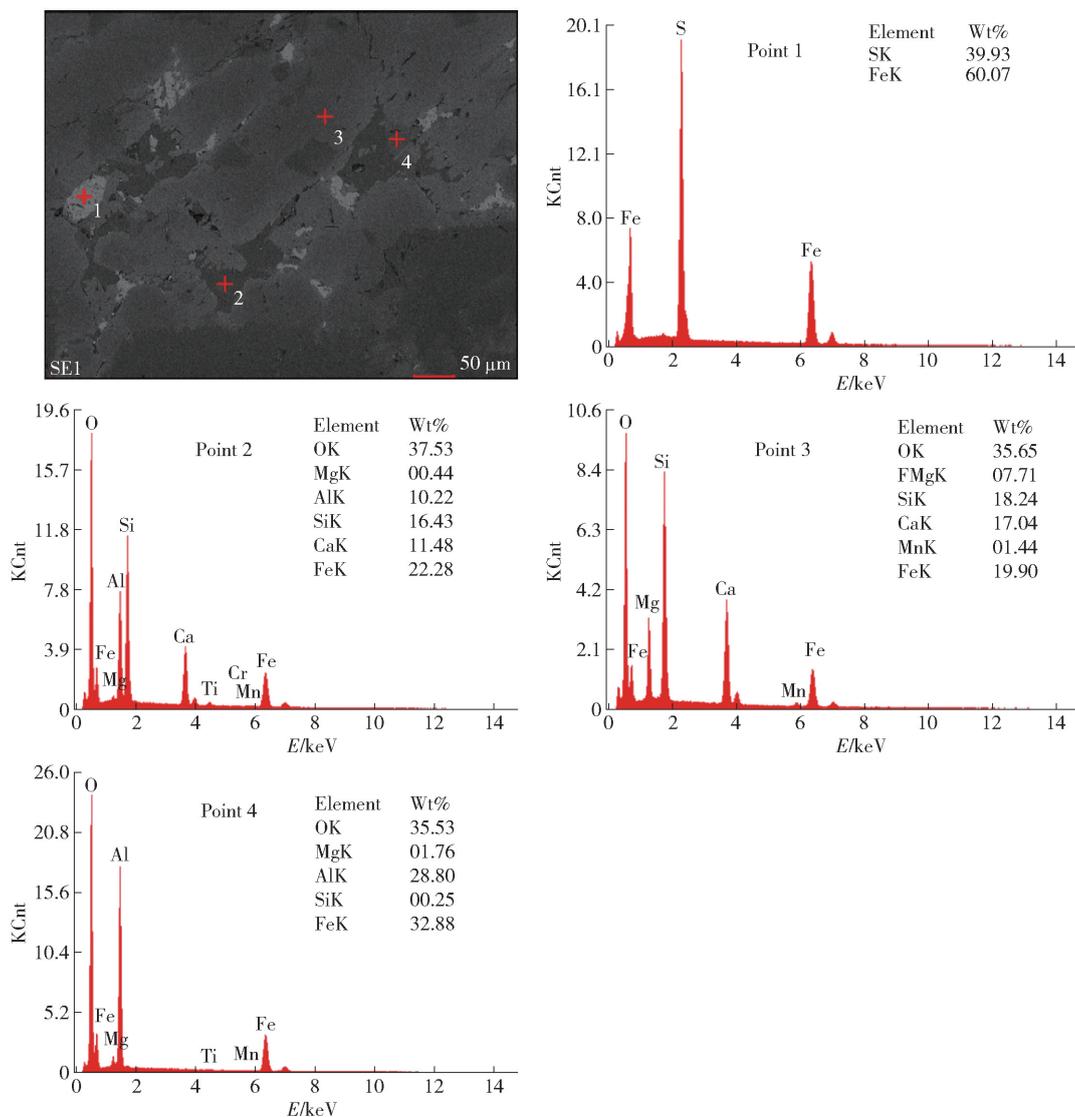


图8 能谱分析(SEM-EDS)

表8 红土镍矿富氧侧吹硫化扩大试验结果

试验编号	熔炼方式	熔炼温度/℃	样品	化学成分(ICP)/%				
				Ni	Co	Cu	Fe	S
试验 1	侧吹熔炼	1 350 ~ 1 450	熔渣	0.209 0	0.019 0	0.041 0	20.440 0	0.160 0
			镍钼	6.122 0	0.498 0	1.682 0	68.400 0	13.430 0
试验 2	侧吹熔炼	1 450 ~ 1 500	熔渣	0.271 0	0.014 0	0.015 0	15.760 0	0.160 0
			镍钼	21.870 0	0.834 0	0.680 0	69.550 0	5.900 0
试验 3	侧吹熔炼	1 550 ~ 1 600	熔渣	0.163 1	0.003 2	0.002 6	13.520 0	-
			镍钼	14.37 4	0.425 9	0.169 2	76.072 0	10.240 0
试验 4	侧吹熔炼 + 电极辅热	1 500 ~ 1 600	熔渣	0.168 5	0.004 9	0.003 1	11.044 0	-
			镍钼	30.680 0	0.711 8	0.361 6	46.039 0	18.950 0

3 结论

通过分析石膏高温分解反应行为,并开展石膏

选择性还原硫化红土镍矿制备低镍钼基础试验,以及富氧侧吹硫化红土镍矿熔炼扩大试验,获得以下结论:1)石膏选择性还原硫化红土镍矿制备低镍钼

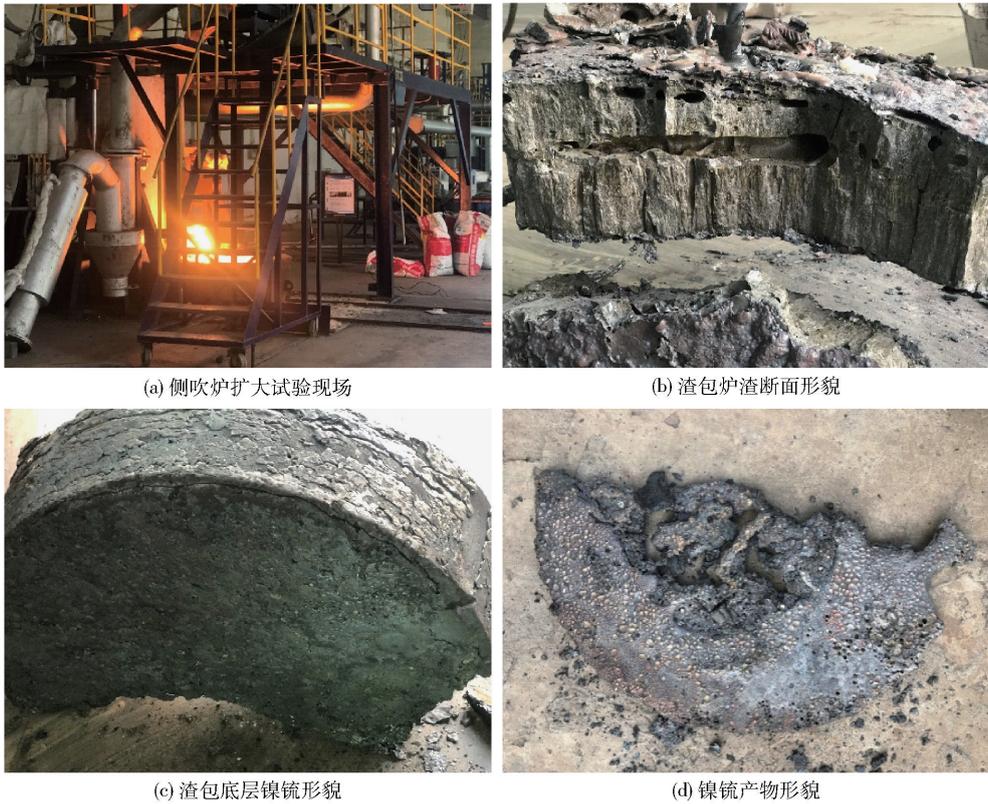


图9 侧吹扩大试验现场及产出物形貌

表9 试验过程参数汇总

试验编号	熔剂率(100 kg 矿料)		侧吹气体参数/ $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$			喷吹气体
	还原剂率/%	硫化剂率/%	天然气	氧气	氮气	
试验 1	9.91	25.57	27	-	20	弱还原
试验 2	13.40	18.57	27	-	20	弱还原
试验 3	16.35	24.56	25	-	8.6	弱还原
试验 4	17.43	24.86	10	-	8	弱还原

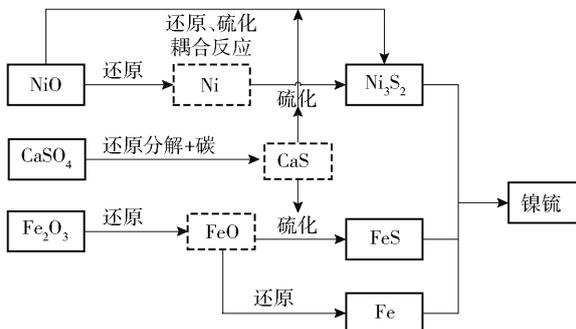


图10 选择性还原硫化反应机制

的关键是控制石膏热分解形成 CaS , 从而提高硫的利用率, 减少硫的逸散。2) 富氧侧吹硫化红土镍矿冶炼低镍锍工艺可行, 扩大试验结果表明, 镍回收率大于 92%, 钴回收率大于 88%, 可满足红土镍矿镍、钴、铁的选择性还原硫化富集回收目的。

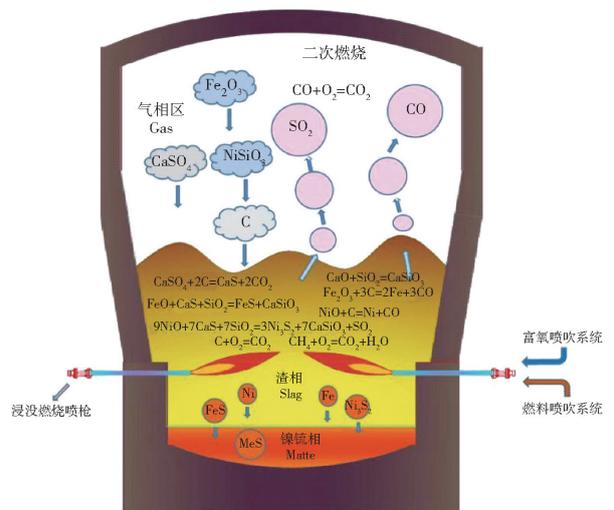


图11 富氧侧吹硫化熔炼工艺原理图

此外,新能源产业的快速发展,推动动力电池镍原料的需求旺盛,如何高效经济地提取镍资源对我国镍冶炼行业发展具有重要意义。红土镍矿富氧侧吹硫化熔炼镍钼新技术具有投资少、能耗低、工艺流程短、劳动强度低、作业环境友好等优点。该工艺在红土镍矿火法熔融高效提取镍资源领域具有明显技术优势。该技术可根据项目所在地资源分布情况,选择性采用粉煤或者天然气作为供热燃料,满足直接选择性还原硫化红土镍矿生产镍钼的要求,是未来红土镍矿冶炼领域中重要发展方向。

[参考文献]

- [1] 任海. 中国新能源汽车用锂电池产业现状及发展趋势[J]. 当代化工研究, 2021(6): 14-15.
- [2] 孔令湖, 邓文兵, 尚磊. 中国镍矿资源现状与国家级镍矿床实物地质资料筛选[J]. 有色金属(矿山部分), 2021, 73(2): 79-86.
- [3] RAO Mingjun, LI Guanghui, JIANG Tao, et al. Carbo-thermic reduction of nickeliferous laterite ores for nickel pig iron production in china; a review[J]. JOM, 2013, 65(11): 1573-1583.

- [4] 朱德庆, 田宏宇, 潘建, 等. 低品位红土镍矿综合利用现状及进展[J]. 钢铁研究学报, 2020, 32(5): 351-362.
- [5] 王帅, 姜颖, 郑富强, 等. 红土镍矿火法冶炼技术现状与研究进展[J]. 中国冶金, 2021, 31(10): 1-7.
- [6] WANG Hongyang, HOU Yong, CHANG Heqiang, et al. Preparation of Ni-Fe-S matte from nickeliferous laterite ore using CaS as the sulfurization agent[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2022, 53(2): 1136-1147.
- [7] WARNER A, DÍAZ C M, DALVI A D, et al. World nonferrous smelter survey, Part IV: Nickel: Sulfide[J]. JOM, 2007, 59(4): 58-72.
- [8] 冯双杰. 侧吹熔融还原炉的设计及应用[J]. 中国有色冶金, 2015, 44(3): 19-21.
- [9] 陈学刚. 侧吹浸没燃烧熔池熔炼技术的现状与持续发展[J]. 中国有色冶金, 2017, 46(1): 5-10, 29.
- [10] 李东波, 陈学刚, 王忠实. 现代有色金属侧吹冶金技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2019. 6.
- [11] 陈学刚, 裴忠冶, 代文彬, 等. 侧吹浸没燃烧熔炼技术(SSC)在红土镍矿领域的应用及展望[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(6): 1-7.
- [12] 祁永峰, 代文彬, 王云, 等. 石膏热分解性质及硫化反应行为[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(1): 8-14.

Experimental Research by Side-blown Reducing-matting Smelting of Laterite Nickel Ore

CHEN Xuegang, QI Yongfeng

Abstract: Based on the rapid development of new energy vehicles and the strong demand for nickel raw materials due to the development of high nickel content of ternary power batteries, the research on the production of low nickel matte by laterite nickel ore side-blown matte smelting is proposed. In this paper, the thermal decomposition behavior of gypsum was systematically studied by thermodynamics, and the effects of carbon to sulfur ratio and reaction temperature on CaS conversion were analyzed. The basic test of gypsum selective reduction of laterite nickel sulfide was carried out. On this basis, the expanded test of oxygen-enriched side-blown laterite nickel sulfide was carried out, and the reaction mechanism of gypsum selective reduction of laterite nickel sulfide and oxygen-enriched side-blown laterite nickel sulfide was summarized. The results show that the process of producing low nickel matte by direct reduction of nickel sulfide laterite ore with desulfurized gypsum in a short process is feasible. The process uses industrial solid waste desulfurized gypsum as a sulfurizer, which can make full use of Ca and S elements in the gypsum slag to achieve the goal of “green recycling and resource utilization of solid waste”. The nickel recovery rate is more than 90%, the cobalt recovery rate is more than 87%, the sulfur recovery rate is more than 75%, and the iron recovery rate is less than 60%, which can meet the requirements of nickel, cobalt. The purpose of selective reduction, sulfuration and enrichment of iron.

Key words: oxygen enriched side-blown smelting technology; laterite nickel ore; low nickel matte; gypsum; matte smelting; selective reduction and sulfurization