

镍冶炼渣型优化试验研究

任学根^{1,2} 郑江华^{1,2} 宗红星^{1,2} 马永峰^{1,2} 马晓东^{1,2} 买尔外提·吉莫斯^{1,2}

(1. 镍钴资源综合利用国家重点实验室, 甘肃 金昌 737100;

2. 金川镍钴研究设计院, 甘肃 金昌 737100)

[摘要] 本文开展了镍渣渣型优化试验研究。采用热力学计算得到熔炼镍渣时主要反应的吉布斯自由能与温度的关系,表明温度在750~1600℃、以焦粉为还原剂、石灰石为熔剂的条件下,各主要反应均能发生。在此基础上,基于增钙降硅理论,在高温箱式电阻炉中进行镍渣渣型优化,探讨石灰石添加量、铁硅比、温度对镍渣中镍和铜含量的影响,以及研究了氧化钙和石灰石对镍渣性能的影响。试验结果表明,在熔炼温度1420℃、铁硅比1.2~1.3、石灰石质量分数9%~11%、保温时间60min条件下,镍和铜质量分数可分别降至0.37%、0.27%,降低了镍渣中镍、铜有价金属的机械夹杂损失和化学溶解损失;优化后的镍渣的XRD物相分析结果表明,添加石灰石会破坏复杂硅酸铁镁结构,转变为结构简单、易还原的 Fe_2SiO_4 结构,渣型优化效果明显。石灰石对镍渣的改性效果优于氧化钙。本研究有利于降低镍渣中有价金属的损失,为镍冶炼系统的渣型研究奠定了理论及实践基础。

[关键词] 镍渣改性;增钙降硅;石灰石;铁硅比

[中图分类号] TF812

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2023)03-0007-06

DOI:10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.03.002

0 前言

镍是一种具有磁性的银白色过渡金属^[1],与其他金属易形成高强度、高韧性和强抗腐蚀性的合金^[2],其中的一些特殊合金因具有优良的记忆性和电磁学功能而被广泛应用于军工航天、航海、石油化工、新能源等工业领域^[3-4]。目前,国际上镍冶炼工艺主要分为火法、湿法、火法与湿法联合工艺^[5-6]。火法冶炼产生的镍渣逐年增加,镍渣中的有价金属没有得到合理利用,造成二次资源的浪费,而且镍渣长期堆存会产生严重的环境问题,不符合我国绿色发展的需要。因此,镍渣渣型优化和实现镍渣二次资源利用是镍冶炼迫切需要解决的问题。

目前,工业上广泛应用增加石灰石加入量和减少二氧化硅添加量的方法来改善镍渣的黏度,提高金属的回收率,采用直接还原和选择性还原方法分离和回收镍铜渣中的有价金属^[7-13]。戴曦等^[14]研究了CaO对 $\text{Fe}_n\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系渣黏度的影响,结果表明CaO质量分数对 $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系炉渣黏度有明显影响,适当加入CaO,可促进复杂 $\text{Si}_x\text{O}_y^{2-}$ 离子的解体,从而降低熔渣黏度,并有利于减少渣中金属损失。倪文等^[15]采用熔融还原法对镍渣进行提铁实验研究,研究结果表明铁的还原率达到96.32%。甘雪萍^[16]对 $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 和 $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{CaO}$ 系(半)合成渣进行了研究,结果表明 Fe/SiO_2 比值和 MgO 质量分数一定时,渣的电导率随CaO质量分数的增加而增大,但当CaO质量分数大于6%时,它对电导率的影响变弱。以上方法虽然能对镍渣实现有价金属协同增值化利用,但皆因镍渣中的铁主要以硅酸铁形式存在,在末端治理中需通过改质剂破坏硅酸铁结构,导致能耗及加工成本高,难以实现镍渣经济高效化利用。

本研究从系统优化与综合利用的角度出发,从“末端治理”转向“过程控制”,采用增加碱性组元替代部分酸性组元的办法获得一种合理渣型,降低镍渣中镍、铜等有价金属的机械损失和化学溶解损失,

[收稿日期] 2022-11-22

[作者简介] 任学根(1995—),男,甘肃庆阳人,硕士,工程师,主要从事镍渣二次资源综合利用和真空冶金技术研究。

[通讯作者] 郑江华(1977—),男,江西修水人,硕士,高级工程师,主要从事镍渣二次资源及镍冶炼工艺提升改造技术研究。

[引用格式] 任学根,郑江华,宗红星,等.镍冶炼渣型优化试验研究[J].绿色矿冶,2023,39(3):7-12.

从而提高金属回收率,为实现镍、铜等有价金属协同利用创造条件。

1 试验

1.1 试验原料

试验原料为国内某公司镍冶炼系统产生的镍渣、石灰石以及低镍硫,辅料为焦粉和 Fe_2O_3 ,其中 Fe_2O_3 纯度大于 99.00%,试验原料的成分见表 1,试验辅料焦粉的成分见表 2,镍渣的 XRD 物相分析如图 1 所示。由图 1 可知,镍渣中物相主要为 $(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_4$ 和 $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$ 。

表 1 试验原料成分 %

原料	Ni	Cu	Fe	S	MgO	CaO	SiO_2
镍渣	0.76	0.57	31.99	0.82	13.64	4.21	33.11
石灰石	—	—	3.10	—	2.90	54.65	2.58
低镍硫	19	12.76	33.35	29.42	2.72	0.28	1.27

表 2 试验辅料焦粉成分 %

成分	灰分	挥发分	C
含量	0.76	0.57	62.21

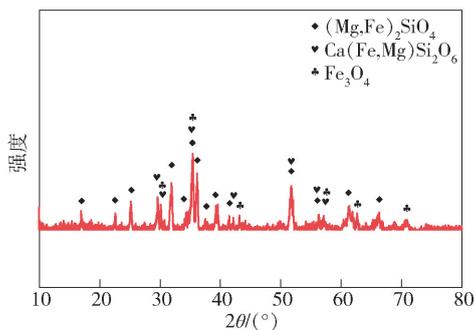


图 1 镍渣 XRD 衍射图

1.2 试验原理

镍渣中主要含铁相为铁橄榄石相(Fe_2SiO_4)。基于 MA 等^[17]的研究结果, FeO 与 SiO_2 之间的亲和力低于 CaO 与 SiO_2 之间的亲和力,结合能力更弱,因此利用碱性更强的 CaO 可以将 FeO 从硅酸盐中置换出来, FeO 、 MgO 、 CaO 和 SiO_2 反应的吉布斯自由能变化如图 2 所示,证实了 CaO 与 SiO_2 反应生成 Ca_2SiO_4 的 ΔG^θ 更低。

本文以焦粉为还原剂,加入辅料 Fe_2O_3 和焦粉发生的还原反应的先后顺序为 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO ,各反应的化学方程式见式(1)~(6),各反应的吉布斯自由能变化如图 2 所示。由图 2 可知,当温度大

于 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时,以焦粉为还原剂、石灰石为熔剂条件下, ΔG^θ 均小于 0,表明各反应均能发生。

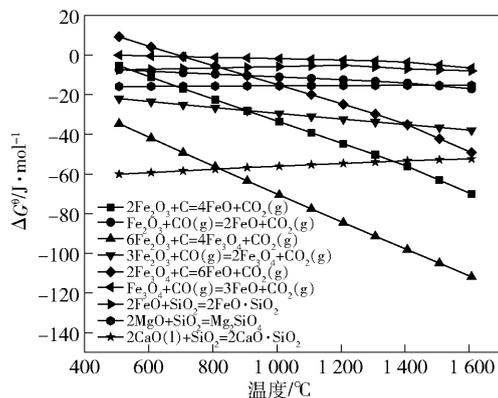
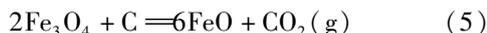
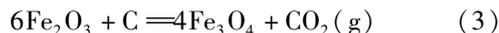
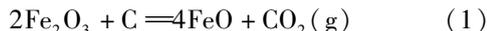


图 2 化学反应的吉布斯自由能变化

1.3 试验装置

试验装置为高温箱式电阻炉(YXRX-18),其结构示意图如图 3 所示。原理是加热电流硅钼棒,使其连续产生热辐射,传递给坩埚中的镍渣和其他辅料进行熔炼,而熔炼产生的气体对熔体起到搅拌作用。

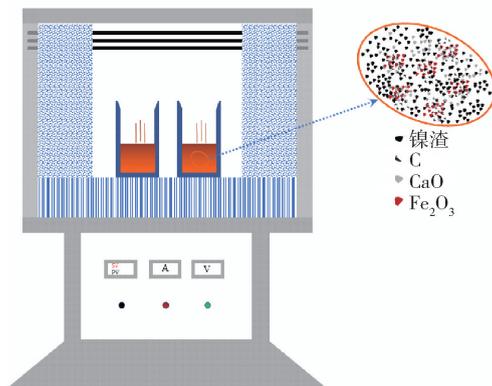


图 3 试验装置结构图

1.4 试验步骤

先称量焦粉和 Fe_2O_3 ,并进行均匀混合,以保证还原焦粉和 Fe_2O_3 能够充分、均匀接触;然后再称量 300 g 镍渣和不同质量分数的石灰石,混合均匀。在一定温度条件下进行高温熔炼试验,升温速率为 $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,保温时间为 60 min。试验结束后,待炉膛温度降至室温,取出刚玉坩埚。对试验样品进行称重、破碎和取样,然后采用化学分析法测定样品中各

成分元素含量。

2 试验结果与讨论

2.1 石灰石对镍渣性能的影响

在一定铁硅比条件下,往镍渣中加入不同质量分数(5%、10%、15%、20%)的石灰石,进行熔炼试验,熔炼温度为1420℃,保温时间为60min,研究石灰石添加量对镍渣中镍和铜质量分数的影响,目的是使改性渣中镍和铜的质量分数比原料有一定降低,从而获得较优的镍渣性能。结果如图4所示。

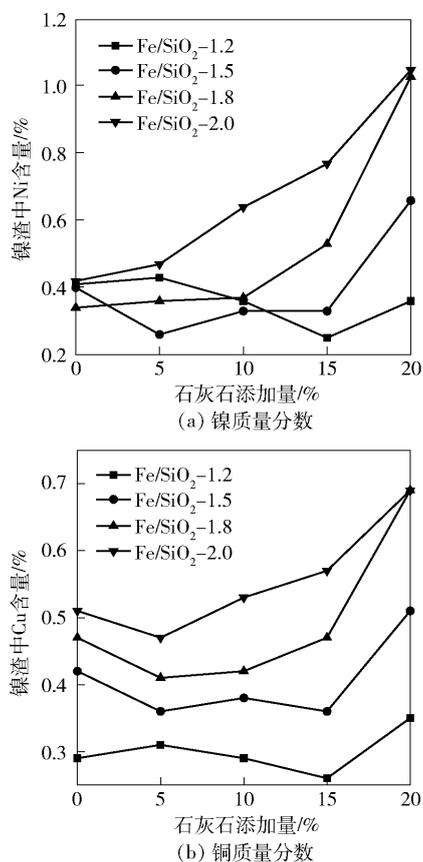


图4 不同石灰石添加量对镍渣中镍和铜质量分数的影响

由图4可知,随着石灰石添加量的增加,改性渣中的镍质量分数总体呈现先波动后递增趋势;铜质量分数总体呈现递增趋势。当铁硅比为1.5、石灰石质量分数为5%时,改性渣中镍质量分数降至0.26%;当铁硅比为1.2、石灰石质量分数为15%时,改性渣中镍质量分数降至最低,为0.25%。当铁硅比为1.2、石灰石质量分数为15%时,改性渣中铜质量分数降至最低,为0.26%;当石灰石质量分数从15%增加至20%时,改性渣中镍和铜的质量分

数均快速增高。结果表明,当铁硅比大于1.8、石灰石质量分数大于15%时,继续添加石灰石会使镍和铜进入渣中,因为当石灰石质量分数过大时,改性渣的黏度增加,此时的熔炼温度已经不能保证改性渣的流动性,导致镍渣不能聚集而夹杂在渣中,造成渣中镍和铜的质量分数过高。综上所述,当铁硅比为1.2~1.5、石灰石质量分数为5%~15%时,改性渣中镍和铜的含量较低。

基于上述分析结果,对铁硅比1.2~1.5、石灰石质量分数5%~15%的改性渣进行XRD物相分析,结果如图5所示。由图5可知,随着石灰石添加量增加,改性渣中CaMgSi₂O₆物相减少,而Fe₂SiO₄、Ca₂SiO₄、Mg₂SiO₄物相明显增多。这是因为镍渣中Si—O间氧离子引力很大,镍渣中Si₂O₆⁴⁻会和碱性氧化物离解出来的氧离子结合,转变为结构更简单、离子半径更小的硅氧配合阴离子SiO₄⁴⁻。此结果表明添加石灰石会破坏复杂硅酸铁镁结构,使它们转变为结构简单、易还原的Fe₂SiO₄结构,渣改性效果明显。

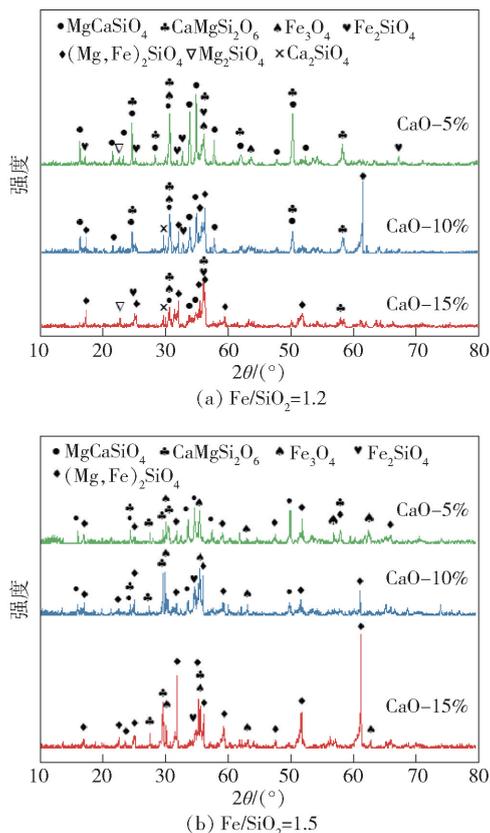


图5 不同石灰石质量分数对镍渣物相的影响

2.2 铁硅比对镍渣性能的影响

在一定铁硅比(1.2、1.3、1.4、1.5)条件下,加

入不等量石灰石(质量分数 5% ~ 15%)对镍渣进行熔炼试验,熔炼温度为 1 420 ℃,保温时间为 60 min,研究铁硅比对镍渣性能的影响,以获得镍渣改性最优铁硅比和石灰石质量分数。试验结果如图 6 所示。

由图 6 可知,镍渣中镍和铜的质量分数随着铁硅比和石灰石添加量的增加呈现先减小后增加的趋势。当铁硅比为 1.3、石灰石质量分数为 11% 时,镍和铜的质量分数降至最低,分别为 0.37%、0.27%,之后再继续增大铁硅比和石灰石质量分数,镍和铜质量分数呈增加趋势,因为当铁硅比一定,石灰石质量分数大于 11% 时,镍渣中存在机械夹杂钼颗粒。结果表明,镍渣改性最优石灰石质量分数为 11%、铁硅比为 1.3。

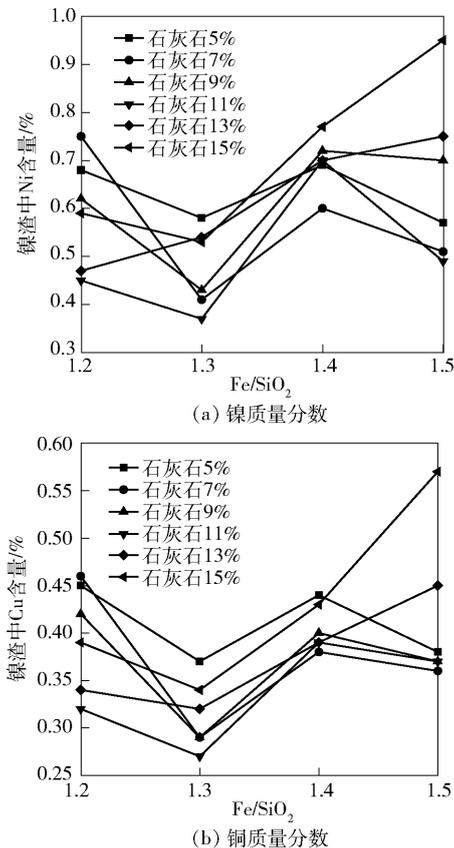


图 6 不同铁硅比对镍渣中镍和铜质量分数的影响

2.3 熔炼温度对镍渣性能的影响

在铁硅比为 1.3,不同熔炼温度(1 320 ~ 1 520 ℃)条件下进行石灰石质量分数分别为 9% 和 11% 的试验,研究熔炼温度对镍渣中镍和铜质量分数的影响,以确定镍渣改性最优温度。试验结果如图 7 所示。

由图 7 可知,当石灰石质量分数一定时,随着

温度的增加,改性渣中的镍和铜质量分数呈现先减小后增加的趋势。当石灰石质量分数为 9%,熔炼温度为 1 420 ℃ 时,镍和铜质量分数最低。当石灰石质量分数为 11%、温度为 1 420 ℃ 时,镍和铜质量分数达到最低,分别为 0.44%、0.35%。当石灰石质量分数为 9%、温度大于 1 470 ℃ 时,镍和铜质量分数减小,由于温度过高,坩埚底部被烧穿,改性渣中镍和铜质量分数不能和其他温度下镍铜质量分数形成明显的对比关系。因此,镍渣改性最优温度取 1 420 ℃。

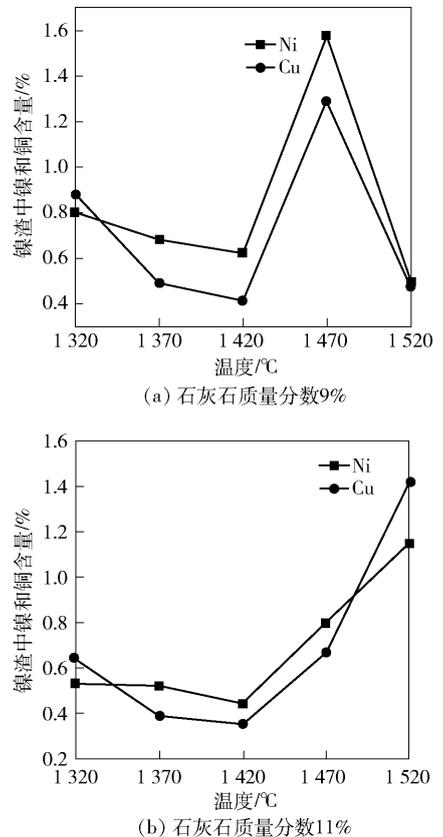


图 7 不同温度对镍渣中镍和铜质量分数的影响

2.4 石灰石和氧化钙对镍渣性能的影响

以镍渣为原料,在温度为 1 420 ℃、保温时间为 60 min 的条件下,分别添加氧化钙和石灰石(质量分数分别为 5%、10%、15%、20%)进行试验,由于氧化钙造渣不产生 CO 和 CO₂ 等气体,而石灰石造渣容易产生 CO 和 CO₂ 等气体,这些气体对冶炼渣产生搅拌效果进一步影响镍渣渣型,因此研究氧化钙和石灰石对镍渣渣型的影响。试验结果如图 8 所示。

由图 8 可知,随着氧化钙和石灰石添加量的增加,改性渣中镍质量分数呈现下降趋势,铜质量分数呈现先上升后下降的趋势。当氧化钙和石灰石质量

分数大于7%时,添加石灰石导致的镍质量分数下降速率大于添加氧化钙导致的镍质量分数下降速率;当氧化钙和石灰石质量分数为20%时,渣中镍的质量分数分别降至0.57%、0.46%;添加氧化钙对铜质量分数的影响小于添加石灰石,当氧化钙和石灰石质量分数为20%时,渣中铜的质量分数分别降至0.43%、0.34%,并且添加氧化钙时渣分离效果明显比添加石灰石时差,坩埚底部的渣硫颗粒无法汇聚,收集困难;添加石灰石时,坩埚底部镍硫形成明显的大块。此试验结果表明,添加石灰石对镍渣改性的效果更优,结合实际生产现场工艺,优先选择添加石灰石进行渣型改性。

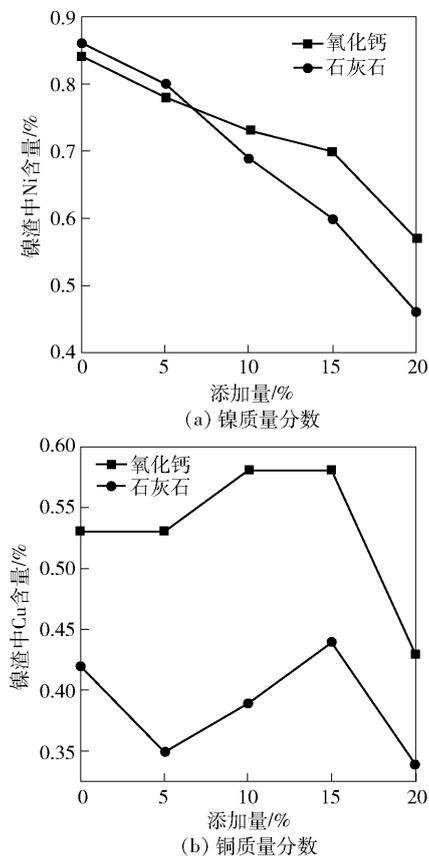


图8 石灰石和氧化钙添加量对镍渣中镍和铜质量分数的影响

3 结论

1) 基于增钙降硅理论,采用石灰石优化镍渣,对优化后的镍渣进行了XRD物相分析,结果表明:添加石灰石会破坏复杂硅酸铁镁结构,使硅酸铁镁结构转变为结构简单、易还原的Fe₂SiO₄结构,镍渣改性效果明显。

2) 镍渣渣型优化试验结果表明,在铁硅比为

1.2~2.0范围内,随着石灰石添加量增大,镍渣中镍和铜的质量分数均呈先降低后增高的趋势。最优试验条件为熔炼温度1420℃、铁硅比1.2~1.3、石灰石质量分数9%~11%。在此条件下,渣中镍和铜质量分数可分别降至0.37%、0.27%。

3) 通过添加不同质量分数的氧化钙和石灰石进行对比试验,结果表明,添加石灰石的渣型优于直接添加氧化钙的渣型。在相同条件下,添加质量分数为20%石灰石,镍渣中镍和铜含量可分别降至0.46%、0.34%,结合实际生产现场工艺,优先选择添加石灰石进行渣型改性。

[参考文献]

- [1] 黄其兴. 镍冶金学[M]. 北京:中国科学技术出版社, 1990.
- [2] KIRBY B. The Alloys of Iron and Nickel. Vol. 1. Special purpose Alloys. by J. S. Marsh. 1st ed. Pp. xii + 593. London: McGraw-Hill Publishing Co. Ltd. 1938. 36s[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2010, 58(18):423-423.
- [3] 王成, 巨少华, 荀淑玲, 等. 镍基耐蚀合金研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(3):71-76.
- [4] 杨哲, 李桂, 郑博龙. 镍及镍合金的应用及展望[J]. 有色金属加工, 2021, 50(3):7-11.
- [5] 肖安雄. 当今最先进的镍冶炼技术——奥托昆普直接镍熔炼工艺[J]. 中国有色冶金, 2009, 38(3):1-7.
- [6] 朱有康, 沈强华, 董梦奇, 等. 红土镍矿冶金工艺现状及前景分析[J]. 矿冶, 2022, 31(4):108-113.
- [7] 周琦, 南雪丽, 易育强, 等. 镍渣微晶玻璃制备及铁的回收利用[J]. 兰州理工大学学报, 2010, 36(5):14-18.
- [8] 马云峰. 金川冶炼炉渣中回收提取镍铜铁等有价金属的研究[D]. 兰州大学, 2014.
- [9] LI Y, PAPANGELAKIS V G, PEREDERIY I. High pressure oxidative acid leaching of nickel smelter slag: Characterization of feed and residue[J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(3-4):185-193.
- [10] RUDNIK E, BURZYNSKA LIDIA, GUMOWSKA WANDA. Hydrometallurgical recovery of copper and cobalt from reduction-roasted copper converter slag[J]. Minerals Engineering, 2009.
- [11] ALTUNDOĞAN H S, TÜMEN F. Metal recovery from copper converter slag by roasting with ferric sulphate[J]. Hydrometallurgy, 1997, 44(1):261-267.
- [12] 杨慧芬, 景丽丽, 党春阁. 铜渣中铁组分的直接还原与磁选回收[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5):

1165 - 1170.

- [13] 董海刚, 郭宇峰, 姜涛, 等. 从含铁镍冶金渣中回收磁铁矿的研究[J]. 矿冶工程, 2008, 28(1): 37 - 39.
- [14] 戴曦, 张传福. CaO 对 $\text{Fe}_n\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系渣黏度的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2005(1): 8 - 10.
- [15] 倪文, 马明生, 王亚利, 等. 熔融还原法镍渣炼铁的热力学与动力学[J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(2): 163 - 168.
- [16] 甘雪萍. 金川镍闪速熔炼炉渣合理渣型的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002.
- [17] MA Y B, DU X Y. Effects of CaO addition on the iron recycling from nickel slags by oxidation-magnetic separation[J]. Metals, 2018, 8(11): 956.

Experimental on Optimization of Nickel Smelting Slag Type

REN Xuegen, ZHENG Jianguhua, ZONG Hongxin, MA Yongfeng, MA Xiaodong, MAIERWAITI·Jimosi

Abstract: This article has carried out the research of smelting nickel slag modification. Firstly, the relationship between Gibbs free energy of main reactions and temperature during smelting nickel slag is obtained by thermodynamic calculation, which shows that under the conditions of 750 ~ 1 600 °C, coke powder as reductant and limestone as flux, all main reactions can occur. On this basis, combined with the theory of increasing calcium and decreasing silicon, nickel slag was modified in the high temperature box resistance furnace to obtain a reasonable slag type. The effects of limestone addition, iron silicon ratio and temperature on the content of nickel and copper in nickel slag were discussed, and the effects of calcium oxide and limestone on the properties of nickel slag were studied. The test results show that under the conditions of smelting temperature 1 420 °C, iron silicon ratio 1.2 ~ 1.3, limestone content 9% ~ 11%, and settling time 60 min, the nickel content and copper content can be reduced to 0.37% and 0.27% respectively, reducing the mechanical inclusion loss and chemical dissolution loss of nickel copper valuable metals in nickel slag. The XRD phase analysis of the modified nickel slag shows that the addition of limestone will destroy the complex iron magnesium silicate structure and transform it into a Fe_2SiO_4 structure with simple structure and easy reduction. The modification effect of limestone on nickel slag is better than that of calcium oxide. This study is beneficial to reduce the loss of valuable metals in nickel slag, and lays a theoretical and practical foundation for the research on slag type of nickel smelting system.

Key words: nickel slag modification; increasing calcium and decreasing silicon; limestone; iron silicon ratio