

富氧侧吹熔池熔炼生产金属化镍阳极工艺研究

顾明杰¹ 祁永峰² 李智¹ 杨贵严¹ 陈学刚² 于英东¹ 姚明安¹

(1. 金川集团股份有限公司, 甘肃 金昌 737100; 2. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 反射炉熔炼二次镍精矿生产镍阳极板工艺,存在燃料的热利用率低、燃料消耗量大,炉体耐火材料使用寿命短、阳极板脆弱易碎、残极率高,熔炼运行成本高、现场操作环境恶劣等问题。本文通过对富氧侧吹熔池熔炼二次镍精矿生产金属化镍阳极板的工艺研究,得到金属化镍产品($Ni + Cu \geq 76\%$, $Fe < 3\%$, $S 16\% \sim 20\%$),最佳工艺参数为:在反应温度为 $1450 \sim 1600\text{ }^\circ\text{C}$,富氧浓度 $65\% \sim 75\%$,连续进料速率为 100 kg/h 条件下,氧料比 $10 \sim 45\text{ Nm}^3/\text{t}$,还原剂率为 $0.5\% \sim 1\%$ 。随着氧料比增加,镍硫的品位逐渐增加,且铁、硫含量逐渐降低,相应的熔渣含镍逐渐升高。富氧侧吹熔池熔炼生产金属化镍阳极板具备工艺可行性,实现二次镍精矿短流程的“熔化、除铁、降硫”的目的,可产出合格的金属化镍阳极板,明显提高镍阳极板成材率,大幅提高热利用率、提高生产效率和产能,并降低了生产成本。

[关键词] 富氧侧吹; 镍阳极板; 二次镍精矿; 金属化镍; 氧料比

[中图分类号] TF815 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 2097-2423(2023)05-0009-06

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.05.002

0 前言

传统镍精炼工艺流程为:铜镍精矿→转炉吹炼→高镍硫→缓冷后破碎磨浮→二次镍精矿→反射炉熔炼→镍阳极板→镍阳极板电解。该工艺流程中二次镍精矿的熔铸采用反射炉处理,反射炉熔炼存在以下问题:热利用率低、燃料消耗量大、操作环境恶劣;耐火材料使用寿命短、镍阳极板含硫量高,阳极板残极率高;湿法电解能耗大、生产成本高等。反射炉熔铸阳极板过程中仅完成二次镍精矿的重熔,未发生脱硫、除铁的化学反应,无法满足“除铁降硫”生产金属化镍阳极板的目的。

目前,国内镍精炼工序主要采用硫化镍阳极电解,而国外已采用纯氧直接吹炼硫化镍生成粗金属镍,可有效缩短工艺流程,提高生产效率。帅虹林^[1]针对低镍硫吹炼中铁、硫含量控制展开讨论,结果表

明吹炼深度是影响硫含量及镍金属化程度的关键。李昌福^[2]、贾玉斌^[3]等针对喀拉通克镍精矿开展金属化高冰镍吹炼试验研究,主要围绕Cu/Ni比为1.4的金属化高冰镍的吹炼反应温度开展试验,结果表明随着铜镍比的降低、含硫量的减少以及吹炼气体含氧量的增加,镍硫化物和镍氧化物交互反应转化温度将逐渐升高。上述报道研究的高冰镍均为含铜高镍硫,与二次镍精矿吹炼获得金属化高镍硫存在较大差异,因此,如何从二次镍精矿吹炼获得金属化高镍硫,同时避免大量的镍被氧化入渣,即如何实现二次镍精矿的选择性氧化以及渣中氧化镍的还原反应,达到“去硫保镍”,最终实现金属化高镍流的生产是重要的课题。

侧吹浸没燃烧熔炼技术可满足氧化、还原、吹炼、挥发等各类冶炼工艺的要求,并可采用不同的氧气浓度和喷吹燃料实现熔体最佳的“冶金过程热平衡精确控制”^[4]。为提高镍阳极板产品质量,优化镍冶炼技术,改善冶炼操作环境,降低镍阳极板的残极率及电解能耗,并结合金属化镍阳极板的产品特征及优势,本文针对二次镍精矿开展富氧侧吹熔池熔炼生产金属化镍阳极板扩大试验研究。

1 冶炼工艺简介

1.1 熔池熔炼技术的发展

铜镍矿的熔炼技术主要有瓦纽科夫熔池熔炼、奥托昆普闪速熔炼、澳斯麦特熔池熔炼以及传统的

[收稿日期] 2023-07-25

[作者简介] 顾明杰(1967—),男,山东聊城人,教授级高级工程师,主要从事有色金属镍、钴及贵金属冶炼。

[通讯作者] 祁永峰(1987—),男,辽宁省朝阳人,博士,工程师,主要从事有色金属冶金及特种钢冶炼相关工作。

[引用格式] 顾明杰,祁永峰,李智,等.富氧侧吹熔池短流程生产金属化镍阳极工艺研究[J].绿色矿冶,2023,39(5):9-14.

电炉熔炼、鼓风机熔炼。鼓风机存在能耗高、环境污染严重等问题,属于被淘汰工艺。国内金川公司和吉恩镍业引进了澳斯麦特富氧顶吹熔池熔炼工艺熔炼镍精矿;新疆喀拉通克采用富氧侧吹熔池熔炼技术改造密闭鼓风机工艺^[5-6]。

中国恩菲工程技术有限公司(以下简称“中国恩菲”)开发的具有自主知识产权的侧吹浸没燃烧熔池熔炼技术(SSC技术),是一种强化熔池熔炼技术^[7-9],目前在有色冶炼领域已凸显技术优势。

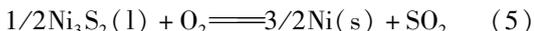
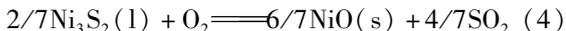
1.2 富氧侧吹熔池熔炼特点

SSC技术采用多通道侧吹喷枪以亚声速向熔池内喷入富氧空气和燃料(天然气、发生炉煤气、粉煤),燃料直接在熔体内燃烧,激烈搅动熔体,放出的热量全部被熔体吸收,加热速度快,热量利用率高,通过气体燃烧系数调整可控制熔化氧势,满足硫化物料、氧化物料熔炼的不同需求。此外,SSC技术还具有以下优势:

- 1) 原料适应性强,流程短,节省前期破碎及干燥工序,原料可直接入炉。
- 2) 床能率高,熔池搅动激烈,冶金物化反应快,床能率高(50~85 t/(m²·d))。
- 3) 烟尘率低,环保好,劳动强度低。

1.3 高镍钼吹炼工艺

低镍钼吹炼过程中所需的热量主要来源于铁和硫的氧化反应放热^[10]。根据金属的化学性质可知,富氧吹炼过程中金属的氧化顺序为:铁>钴>镍>铜。富氧吹炼过程中主要反应见式(1)~(5)。



通过热力学软件 FactSage 分析,在吹炼过程中, Ni₃S₂可氧化交互反应生产金属 Ni 和氧化亚镍 NiO,反应路径如图 1 所示,侧吹熔炼过程中物相反应原理如图 2 所示。提高镍钼金属化程度存在两种路径反应,其一为吹炼形成渣中 NiO,及时还原促进渣中 NiO 转变为金属 Ni;其二为将 Ni₃S₂直接吹炼为金属 Ni。

2 试验

2.1 试验设备及原料

利用中国恩菲偃师研发基地侧吹炉开展扩大试验研究,其炉底面积 0.28 m²,单炉次试验连续处理二

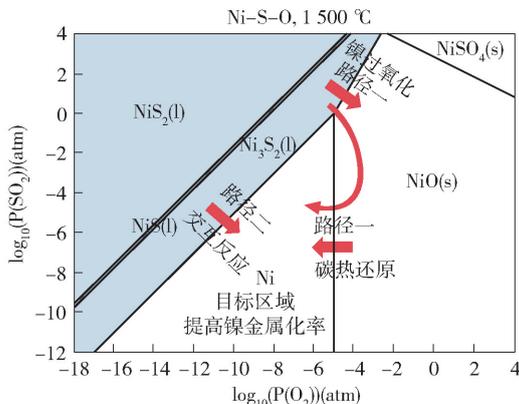


图 1 镍钼吹炼物相转化路径分析图

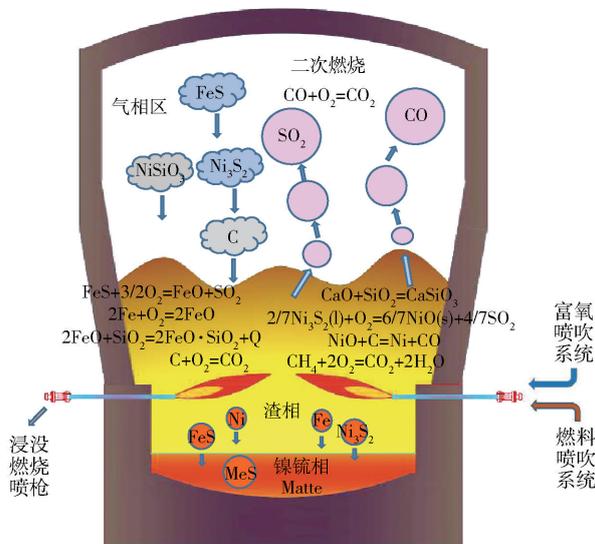


图 2 富氧侧吹熔池熔炼工艺原理

次镍精矿物料量为 600~1 000 kg,工艺路线如图 3 所示。试验所用富氧气体由高纯氧气、高纯氮气混合组成,燃料为天然气,还原剂为无烟煤,熔剂为石英石。二次镍精矿原料、还原剂和石英石的成分见表 1~表 3。

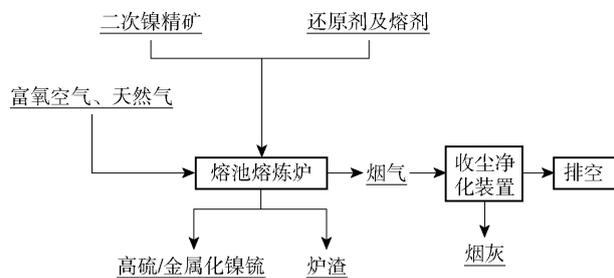


图 3 试验工艺流程

2.2 试验内容

富氧侧吹扩大试验主要考察连续熔炼条件下,富氧吹炼气体参数(氧料比)、还原剂率对高镍钼成分的影响;考察炉内物料热平衡情况、渣钼分离情况以及炉渣冶炼情况。试验中因吹炼强度逐渐增

表1 二次镍精矿化学成分 %

成分	Ni	Cu	Fe	Co	S
含量	67 ~ 69	2.51	2.78	1.03	23.79

表2 块煤化学成分 %

成分	固定碳	挥发分	普通灰分	含水率
含量	81.12	7.75	11.13	3.36

表3 石英石成分分析 %

成分	Al ₂ O ₃	CaO	Fe	MgO	SiO ₂
含量	2.25	0.19	0.59	0.16	93.40

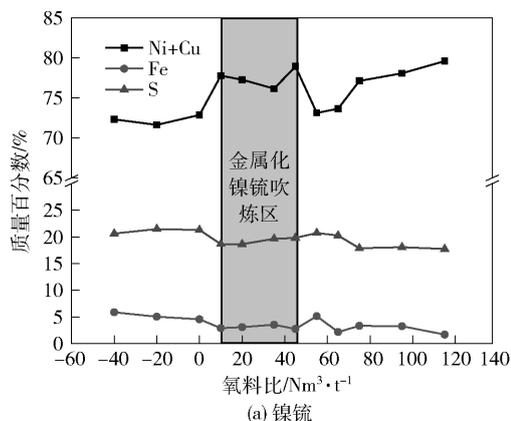
加,需逐渐提高还原剂率,及时将渣中NiO还原为金属镍,从而提高镍钼金属化程度。

试验冶炼温度为1450~1600℃,富氧浓度为65%~75%,连续进料速率为100 kg/h。考察喷吹氧料比((氧气总量-天然气总量×2)×10 Nm³/t)为-40~115 Nm³/t精矿(即过氧系数0.9~1.3)、还原剂率0~3%时的镍钼成分、金属化程度,以及熔渣中镍、钴含量。

富氧侧吹熔池熔炼氧料比参数对比试验方案见表4。

表4 富氧侧吹氧料比参数对比试验方案

序号	天然气/ Nm ³ ·h ⁻¹	富氧浓度/ %	氧料比/ Nm ³ ·t ⁻¹	焦炭配比 (100 kg 精矿)
试验1	20	65~75	-40	0
试验2	20	65~75	-20	0
试验3	20	65~75	0	0.5~1
试验4	18	65~75	10	0.5~1
试验5	18	65~75	20	0.5~1
试验6	18	65~75	35	1
试验7	18	65~75	45	1
试验8	18	65~75	55	3
试验9	12	65~75	65	3
试验10	18	65~75	75	3
试验11	14	65~75	95	3
试验12	14	65~75	115	3



2.3 检测分析

采用ICP进行化学成分分析,研究元素分布,同时利用XRD进行物相鉴定。

3 结果分析与讨论

3.1 氧料比试验

在二次镍精矿侧吹熔炼试验冶炼温度1450~1600℃、富氧浓度65%~75%、连续进料速率为100 kg/h条件下,氧料比对高镍钼及熔渣化学成分的影响如图4所示。从图4可知,随着氧料比增加,镍钼的品位逐渐增加,且铁、硫含量逐渐降低,相应的熔渣含镍量逐渐升高。在氧料比小于10 Nm³/t时,镍钼含镍+含铜总量小于73%,且含硫量20%~23%,此时镍钼金属化率较低;当氧料比为10~45 Nm³/t时,镍钼组分中含镍+含铜总量为76%~79%,含硫量19%~20%,同时熔渣中含镍量为5%~6%;在氧料比大于45 Nm³/t时,熔渣含镍量为6%~12.78%,虽还原剂率增大至3%,熔渣中镍含量随着氧料比的增加而明显升高。因此通过对比分析可知,金属化镍钼吹炼的最佳参数为氧料比10~45 Nm³/t,还原剂焦炭配入率为0.5%~1%。该操作参数可满足富氧侧吹熔炼过程中二次镍精矿的“除铁脱硫”目的,并及时将渣中NiO还原为金属镍,进一步提高镍钼的金属化程度。当氧料比为45~115 Nm³/t时,随着氧料比的增加,熔炼过程中熔渣的喷溅行为逐渐严重,并存在熔渣泡沫化现象,甚至形成NiO干渣导致停炉,需增加碳质还原剂将NiO还原为金属镍。因此,通过调整氧料比和还原剂率,可以有效控制产物镍钼品位及其铁、硫的含量,使镍钼达到金属化镍阳极板的生产要求。

3.2 镍钼物相分析

为进一步确定金属化高镍钼的物相组成,选取

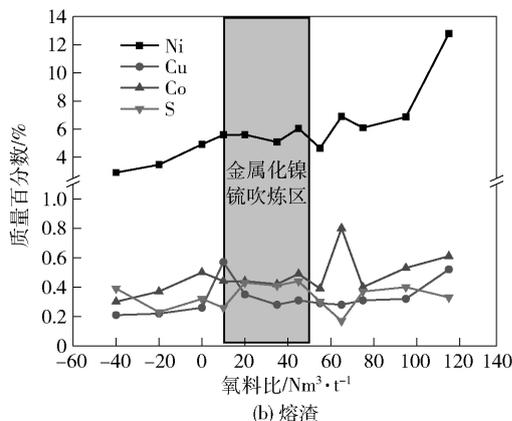


图4 样品化学成分随氧料比变化的结果

氧料比为 $10 \text{ Nm}^3/\text{t}$ 、 $45 \text{ Nm}^3/\text{t}$ 的镍硫样品进行 XRD 物相分析,结果如图 5 所示。由图 5 可知,当氧料比为 $10 \text{ Nm}^3/\text{t}$ 时,其产物主要由 NiS、Ni 和少量 Fe-Ni 三种物相组成;而当氧料比为 $45 \text{ Nm}^3/\text{t}$,其产物主要

由 $(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ 、Ni 和 Ni_4S_3 三种物相组成。因此可得出,富氧侧吹熔池熔炼二次镍精矿产生的镍硫主要由镍的硫化物、金属镍铁、金属镍组成,满足金属化镍阳极板产品参数要求。

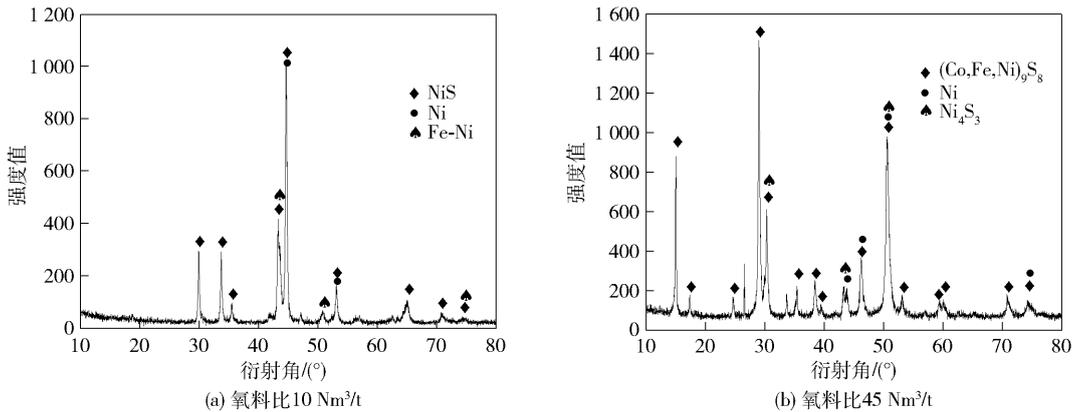


图 5 物相定性分析(XRD)结果

3.3 熔渣物相分析

为掌握二次镍精矿在不同氧料比吹炼条件下渣中有价金属的物相演变行为,选取试验 4(氧料比 $10 \text{ Nm}^3/\text{t}$)、试验 7(氧料比 $45 \text{ Nm}^3/\text{t}$)以及试验 12(氧料比 $115 \text{ Nm}^3/\text{t}$)的黏渣样进行物相定量分析。此外,试验 4 结束后,增加熔渣黄铁矿再硫化工序,探索硫化还原捕集回收渣中镍情况。

熔渣物相定量分析结果见表 5。

表 5 熔渣物相定量分析 %

相态	元素	吹炼熔渣样品			吹炼渣再硫化样品
		试验 4	试验 7	试验 12	试验 4
金属铁	Fe	0.46	0.20	0.66	0.17
硫化铁	Fe	0.073	0.10	—	0.17
氧化铁	Fe	0.10	0.10	—	2.02
磁性铁	Fe	10.68	9.73	7.74	2.41
硅酸铁	Fe	4.83	4.70	0.71	13.05
游离亚铁	Fe	8.82	11.36	—	8.44
总铁	TFe	24.96	26.19	—	26.26
硫化镍	Ni	0.39	0.32	3.28	0.46
金属镍	Ni	3.71	2.93	4.23	0.93
硅酸镍	Ni	2.64	1.84	—	0.17
氧化镍	Ni	0.90	0.53	4.56	0.11
总镍	TNi	7.64	5.62	12.78	1.67
S	S	0.27	0.21	1.26	0.50

由表 5 可知,熔渣中镍物相主要由硫化镍、金属镍、硅酸镍、氧化镍组成,且氧化镍含量在高氧料比

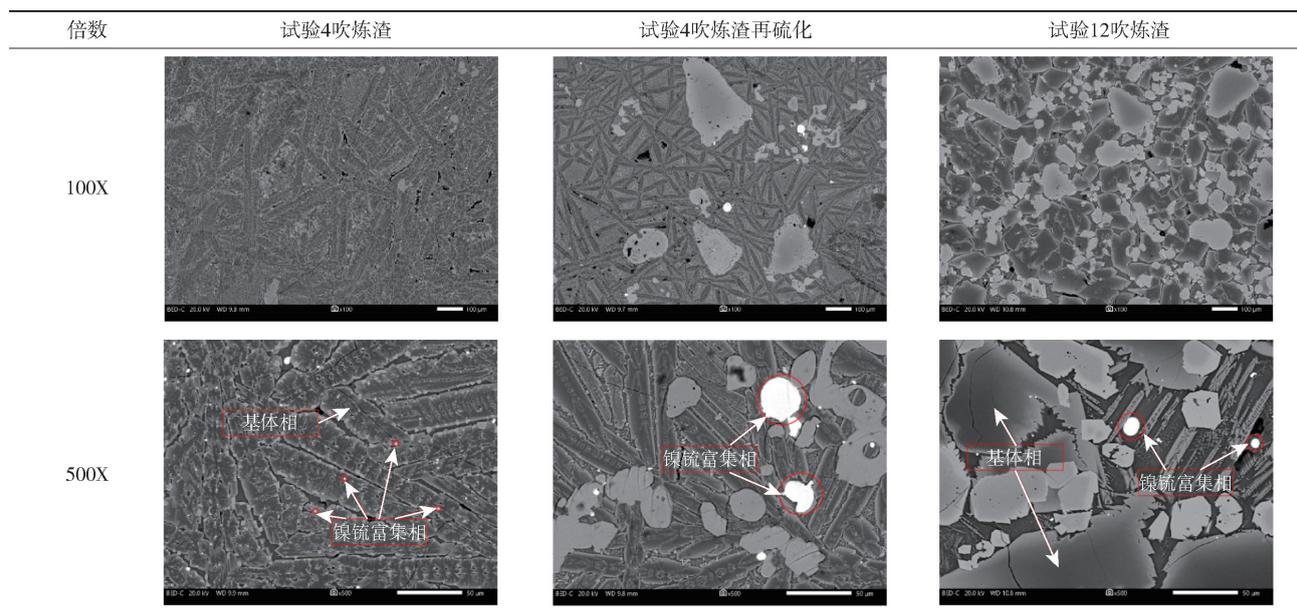
吹炼试验中明显增加。试验 12 熔渣中氧化镍含量为 4.56%,在镍元素物相中占比为 35.68%,而低氧料比吹炼试验(试验 4、试验 7)熔渣中氧化镍均小于 1%。试验 12 熔渣中磁性铁含量均小于试验 4、试验 7。一般来说,当熔体内磁性铁或氧化镍含量较高时,易形成高温固体相,导致熔渣黏度增大,形成隔层或干渣现象。在吹炼末期,试验 12 的熔渣黏度明显增大,流动性降低,熔体内存在干渣现象。此外,试验 4 富氧侧吹熔炼结束后增加黄铁矿硫化还原工序,可使吹炼渣中的镍含量由 7.64% 降至 1.67%,且磁性铁含量由 10.68% 降至 2.41%。这表明富氧吹炼渣中残留有价金属镍可通过硫化还原工艺回收。

试验结果表明,低氧料比吹炼试验($10 \sim 45 \text{ Nm}^3/\text{t}$)通过配入适量碳质还原剂(0.5%~1%),可使渣中氧化镍及时还原为金属镍,并提高镍硫的金属化程度;高氧料比($115 \text{ Nm}^3/\text{t}$)吹炼时,即使增加碳质还原剂配比,渣中氧化镍含量依然较高,导致熔渣渣型改变,黏度增大,渣中氧化镍不断累积,在熔体下层形成隔层,影响熔炼进行,甚至导致停炉。

炉渣中有价金属元素分布(SEM)见表 6。

试验 4 吹炼渣中总镍含量为 7.64%,结合表 6 可知,镍元素主要分布于熔渣基体相中,并有大量机械夹杂的铜镍小颗粒弥散分布于基体相中,即渣中镍主要以硅酸镍和机械夹杂的小颗粒镍形式存在。为进一步降低渣中镍含量,利用黄铁矿作为硫

表6 炉渣元素分布情况(SEM)



化剂,经硫化还原贫化处理后,渣中镍含量降低至为1.67%。试验结果表明,硫化还原处理可有效将基体相中硅酸镍硫化还原为硫化镍,并与基体相中弥散分布的细小镍硫颗粒聚集长大,形成大颗粒镍硫,有利于渣硫分离,进一步降低渣中镍含量。

试验12吹炼渣中总镍含量为12.78%,其中氧化镍含量较高,达到4.56%,由表7可知渣中镍主要以硅酸镍形式存在,以及少量夹杂的镍硫颗粒。渣中氧化镍因熔点较高,呈颗粒状存在于液态熔体中,因液-固反应条件限制,渣中氧化镍不易被及时还原,容易改变炉渣流动性,导致干渣,影响工艺进行。

4 结论

1)采用弱氧化气氛并配加少量还原剂,在反应温度为1450~1600℃,富氧浓度65%~75%,连续进料速率100 kg/h,氧料比10~45 Nm³/t,还原剂率为0.5%~1%时,镍硫品位(Ni%+Cu%)可达76%以上,含硫量小于20%。

2)富氧侧吹熔炼二次镍精矿生产金属化镍阳极,渣含镍量一般为5%~7%。随着喷吹氧料比的增加,渣含镍量逐渐升高,经硫化还原后渣含镍量小于2%。

3)随着喷吹氧料比的提高,镍硫品位逐步提

高,但渣含镍量也逐步升高,氧化镍析出易形成干渣,导致炉渣黏度升高,甚至出现泡沫渣现象。

[参考文献]

- [1] 帅虹林. 低镍硫吹炼中铁、硫的控制探讨[J]. 新疆有色金属, 2012, 35(4): 58-59, 61.
- [2] 李昌福, 孙凤芹, 刘江. 喀拉通克金属化高冰镍吹炼试验研究[J]. 矿冶, 2001, 10(4): 43-48.
- [3] 贾玉斌, 张霜华. 喀拉通克金属化高冰镍吹炼及水淬工业化的回顾与探讨[J]. 新疆有色金属, 2003, 2: 23-27.
- [4] 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.
- [5] 齐新营. 转炉吹炼金属化高冰镍生产实践[J]. 新疆有色金属, 2007(3): 34-35.
- [6] 赵云. 吉恩镍业冶炼厂卧式转炉吹炼生产高冰镍工艺及实践[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(6): 34-37.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 陈学刚, 祁永峰. 红土镍矿侧吹还原造硫熔炼试验研究[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(1): 33-39.
- [10] 魏寿昆, 洪彦若. 镍硫选择性氧化的热力学及动力学[J]. 有色金属, 1981(3): 50-60.

Research on the Process of Producing Metallized Nickel Anode Plate by Oxygen Enriched Side-blown Smelting Technology

GU Mingjie, QI Yongfeng, LI Zhi, YANG Guiyan, CHEN Xuegang, YU Yingdong, YAO Mingan

Abstract: The existing process of smelting secondary nickel concentrate in reverberatory furnace to produce nickel anode plate has some problems, such as low heat utilization rate of fuel, large fuel consumption, short service life of furnace refractory, fragile anode plate, high residual electrode rate, high operation cost, bad operation environment, etc. The process research of producing metallized nickel anode plate by smelting secondary nickel concentrate in oxygen enriched side-blown smelting technology has been completed. The composition of metallized nickel matte is $\text{Ni} + \text{Cu} \geq 76\%$, $\text{Fe} < 3\%$, and $\text{S} 16\% - 20\%$. The optimum process parameters was as followed: the reaction temperature was $1\ 450 - 1\ 600\ ^\circ\text{C}$, the oxygen concentration was $65\% - 75\%$, the continuous feed rate was $100\ \text{kg/h}$, the ratio of oxygen to feed was $10 - 45\ \text{Nm}^3/\text{t}$, and the reductant rate was $0.5\% - 1\%$. The oxygen enriched side-blown bath smelting technology can produce metallized nickel anode plate, realizes the purpose of “melting, iron removal and sulfur reduction” of secondary nickel concentrate, produces high metallized nickel anode plate, improves the yield of nickel anode plate, greatly improves the heat utilization rate, improves the production efficiency and energy production, and reduces the production cost.

Key words: oxygen enriched side-blown smelting technology; nickel anode plate; secondary nickel concentrate; metallized nickel matte; ratio of oxygen to feed