

二次镍精矿“除铁脱硫”金属化熔炼工艺研究

顾明杰¹, 祁永峰², 蔡栋元¹, 陈学刚², 陆金忠², 李 智¹, 石润泽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] 本文通过对“富氧侧吹氧化熔炼+炉渣集中还原”周期性作业处理二次镍精矿生产金属化镍钨工艺可行性的研究,结果表明:经过集中还原处理后渣含镍由 7.63% 可降至 0.66%, 产出金属化镍钨(Ni+Cu≥76%, Fe<3%, S:16%~20%), 达到了二次镍精矿的短流程“熔化、除铁、降硫”的目的。最佳工艺参数为氧料比 10~45 Nm³/t 精矿, 还原剂率为 0.5%~1%。“富氧侧吹熔池熔炼+炉渣集中还原”周期作业方式可产出金属化镍钨, 明显提高镍阳极板成材率, 大幅提高热利用率、生产效率和产能, 并降低生产成本。

[关键词] 富氧侧吹熔池熔炼技术; 反射炉; 二次镍精矿; 金属化镍钨; 氧料比

[中图分类号] TF815 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1003-8884(2022)06-0062-05

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2022.06.009

0 前言

目前,常用的镍阳极板冶炼工艺流程为:铜镍精矿→转炉吹炼→高镍钨→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。该工艺存在反射炉熔炼热利用率低、操作环境恶劣;镍阳极板含硫高导致质地脆弱易碎、残极率高;镍阳极板电解能耗大、生产成本高等问题。该工艺中反射炉熔炼仅完成二次镍精矿的熔化和镍阳极板的熔铸,未参与脱硫、除铁的冶金物理化学反应,产出的镍阳极板含铁且硫含量高,未能实现“除铁降硫”的目的。富氧侧吹熔池熔炼工艺在有色冶金行业得到广泛应用,在处理铜镍精矿、有害固废资源化方向具有明显优势,并符合国家绿色环保技术的发展方向,具有良好的市场应用前景。本文结合富氧侧吹熔池熔炼技术,开展二次镍精矿生产金属化镍阳极板的扩大试验研究,探究富氧侧吹熔池熔炼生产金属化

镍阳极板工艺可行性及冶炼相关工艺参数。

1 冶炼工艺简介

1.1 富氧侧吹熔炼技术

中国恩菲工程技术有限公司开发了具有自主知识产权的侧吹浸没燃烧熔池熔炼技术(SSC技术),属于一种强化熔池熔炼技术。该技术已在商业化推广应用,相继在驰宏会泽冶炼厂、湖南华信液态渣直接还原以及湖北金洋再生铅等项目应用并取得成功。目前 SSC 技术已发展成为先进成熟的熔池熔炼技术,正在向铅、铋、锡、铜、镍等金属氧化物物料处理、危险固体废物无害化处理、废旧印刷电路板处理等领域推进运用^[1-3]。富氧侧吹熔池熔炼技术具有投资少、能耗低、工艺流程短、劳动强度低、环境好等优点。该工艺适用于铜镍冶炼、铅冶炼以及有色金属资源综合回收等领域。

1.2 金属化镍阳极板生产工艺

金属化高镍钨的富氧熔炼不同于普通高镍钨的吹炼,金属化高镍钨要求产品达到一定的金属化程度,即高镍钨中金属相和合金相含量较高,而普通高镍钨一般是以金属硫化物为主,所含金属相和合金相含量较低^[4-5]。因此,要实现金属化高镍钨的富氧熔炼则需要在普通高镍钨吹炼基础上进行深度吹炼。

镍钨选择性氧化的热力学和动力学分析表明^[6],金属化镍钨可以通过氧气吹炼镍钨直接获得

[收稿日期] 2022-06-10

[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、钴及贵金属冶炼工作。

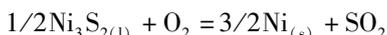
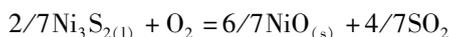
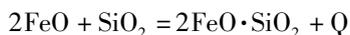
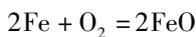
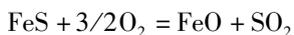
[通讯作者] 祁永峰(1987—),男,辽宁朝阳人,工程师,博士,主要从事有色金属冶金及特种钢冶炼相关工作, qiyf@enfi.com.cn。

[引用格式] 顾明杰,祁永峰,蔡栋元,等.二次镍精矿“除铁脱硫”金属化熔炼工艺研究[J].有色设备,2022,36(6):62-66.

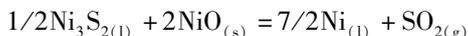
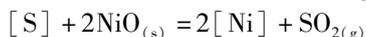
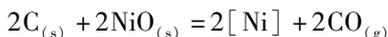
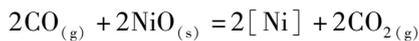
金属镍,或通过渣中 NiO 及时还原为金属镍,从而提高镍硫的金属化程度。金属化高镍硫生产的关键在于“除铁、去硫、保镍”。镍硫熔体富氧气体的开始吹炼温度必须高于该熔体组成相的硫、镍氧化的转化温度,即保证硫优先镍的发生氧化反应的冶炼温度。此外,随着熔体中硫含量的减少,硫、镍的氧化反应转化温度会随之升高。

富氧吹炼过程中,根据金属的化学性质可知,金属的氧化顺序为:铁 > 钴 > 镍 > 铜。二次镍精矿中铁含量较低 ($Fe \leq 4wt\%$),镍含量高 ($Ni \geq 65wt\%$)。喷吹富氧熔池熔炼条件下,熔体的剧烈搅动使生成的 FeO 不断被带到熔体表面,并与比重较轻的浮在熔体表面的 SiO_2 化合生成炉渣,达到除铁目的。同时,富氧吹炼铁氧化造渣过程中易伴随着镍的氧化,使渣中 NiO 含量升高, NiO 熔点较高,在渣中以固体形式存在,若不能被及时还原,易导致炉渣黏度增大,甚至表层结壳。此外,渣中 NiO 被及时还原可进一步的提高镍硫的金属化程度。

富氧吹炼过程中主要反应如下:



为提高镍硫的金属化率,需及时将渣中 NiO 还原为金属镍,主要反应如下:



2 试验

2.1 试验原料及设备

利用中国恩菲偃师研发基地侧吹炉开展扩大试验研究,工艺路线如图 1 所示。试验所用富氧气体

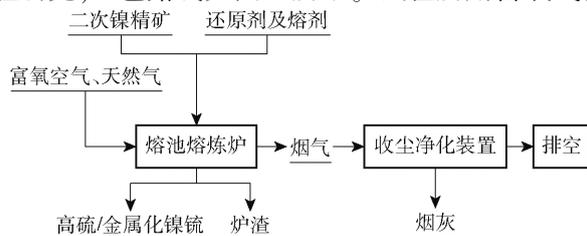


图 1 试验工艺流程图

由高纯氧气、高纯氮气混合所得,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如表 1 所示。

表 1 物料化学成分

成分	Ni	Cu	Fe	Co	S
二次镍精矿	67.61	2.51	2.78	1.03	23.79
成分	固定碳	挥发份	普通灰分	含水	\
块煤	81.12	7.75	11.13	3.36	\
成分	Al_2O_3	CaO	Fe	MgO	SiO_2
石英石	2.25	0.19	0.59	0.16	93.40

2.2 试验内容

利用富氧侧吹熔炼炉开展扩大试验,考察连续熔炼条件下,富氧吹炼气体参数(氧料比)、还原剂率对高镍硫产品组分的影响规律;考察连续进料条件下,炉内物料热平衡情况、熔体内渣-硫分离情况,以及炉渣组分、性能的演变情况。

冶炼温度 $1450 \sim 1600\text{ }^\circ\text{C}$,富氧浓度 $65\% \sim 75\%$,连续进料速率为 100 kg/h ,且单次试验二次镍精矿使用量为 $200 \sim 600\text{ kg}$ 的条件下,探究镍硫成分组成、金属化程度及熔渣镍、钴含量情况,并考察侧吹熔炼渣通过强化硫化还原前后渣含镍变化情况。

2.3 检测分析

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 XRD 进行了物相鉴定。

3 结果分析与讨论

3.1 氧料比条件试验

二次镍精矿侧吹熔炼试验条件为:冶炼温度 $1450 \sim 1600\text{ }^\circ\text{C}$,富氧浓度 $65\% \sim 75\%$,连续进料速率为 100 kg/h ,氧料比试验范围为 $-20 \sim 115\text{ Nm}^3/\text{t}$ 精矿其产生的镍硫样品的化学成分分析结果如表 2 所示。分析表 2 中结果可得出,随着氧料比增加,镍硫的品位逐渐提高,且铁、硫含量逐渐降低,相应的熔渣含镍逐渐升高。因此在上述试验条件范围内,金属化镍硫吹炼的最佳参数为氧料比 $10 \sim 45\text{ Nm}^3/\text{t}$ 精矿,还原剂焦炭配入率为 $0 \sim 1\%$ 。在此工艺参数

制备镍硫产品不但可达到富氧侧吹熔炼过程中二次镍精矿的“除铁脱硫”目的,而且及时将渣中NiO还原为金属镍,进一步提高了镍硫的金属化程度。

表2 镍硫样品化学成分 wt%

	Ni	Cu	Ni + Cu	Fe	S	备注:氧料比
						Nm ³ /t 精矿
试验 1	67.80	3.83	71.63	5.05	21.47	-20
试验 2	70.21	7.57	77.78	2.90	18.66	10
试验 3	74.98	3.95	78.93	2.75	19.81	45
试验 4	71.45	5.67	77.12	3.34	17.88	75
试验 5	74.81	4.79	79.60	1.69	17.75	115

3.2 熔渣贫化试验

为明确富氧侧吹熔炼渣中NiO的还原行为,验证通过NiO及时还原为金属镍提高镍硫金属化程度的工艺可行性,制定了氧料比分别为30 Nm³/t精矿、60 Nm³/t精矿、90 Nm³/t精矿的“氧化熔炼+阶段还原”的扩大试验。试验结果表明,通过熔渣的阶段还原操作,镍硫品位明显升高,最高镍铜可达84%,硫降至10%,同时渣含镍7.63%经过阶段还原可降至0.66%。综合试验结果表明,“富氧侧吹氧化熔炼+炉渣及时还原”处理二次镍精矿生产金属化镍阳极板具备工艺可行性。

3.3 镍硫物相分析

为进一步确定金属化高镍硫的物相组成,选取氧料比分别为10 Nm³/t精矿和45 Nm³/t精矿的镍硫样品进行物相定量分析,分析结果如表3所示。由表3可知镍硫中镍含量约72%左右,铁含量约2%左右,氧化镍含量均小于0.05%,且镍金属化率

表3 镍硫物相定量分析 wt%

相态	元素	镍硫样品	
		氧料比	
		10 Nm ³ /t 精矿	45 Nm ³ /t 精矿
金属铁	Fe	0.47	\
磁性铁	Fe	\	0.22
总铁	TFe	1.92	2.14
金属镍	Ni	47.15	40.24
总镍	TNi	73.30	71.24
S	S	16.06	18.63
镍金属化率	Ni	64.32%	56.49%

分别为64.32%、56.49%。根据物相定量分析可知,富氧侧吹高镍硫已满足金属化镍阳极板产品参数要求。

3.4 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,选取熔渣样品(氧料比10 Nm³/t精矿、氧料比45 Nm³/t精矿)和炉底黏渣样品(氧料比115 Nm³/t精矿)的进行物相定量分析,分析结果如表4所示。

表4 炉渣物相定量分析 wt%

相态	元素	熔渣样品		
		10 Nm ³ /t 精矿	45 Nm ³ /t 精矿	115 Nm ³ /t 精矿
金属镍	Ni	3.71	2.93	4.23
总镍	TNi	7.64	5.62	12.78
S	S	0.27	0.21	1.26

试验过程中可发现,高氧料比(115 Nm³/t精矿)的吹炼末期时,炉渣黏度明显增大,流动性降低,熔体内存在干渣现象。一般地,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。分析表4中结果可知,炉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。高氧料比试验镍硫中氧化镍含量为4.56%,在镍元素物相中占比为35.68%,而低氧料比吹炼试验中氧化镍均小于1%。因此,黏度增大以及干渣现象主要由氧化镍含量增加导致。综合试验结果表明,低氧料比吹炼(10~45 Nm³/t精矿)并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;高氧料比吹炼时(115 Nm³/t精矿),及时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,渣中氧化镍不断堆积,在熔体下层形成隔层影响熔炼顺行,甚至停炉。

图2为炉渣中有价金属元素分布情况的SEM-EDS分析结果,其中图2(a)和(b)分别为氧料比10 Nm³/t和115 Nm³/t精矿获得的炉渣结果。由图2(a)可知,镍元素主要以镍铜细小颗粒均匀散布于脉石相中。图2(b)为炉底取出的黏渣,镍元素主要以固溶体形成存在于脉石相中。

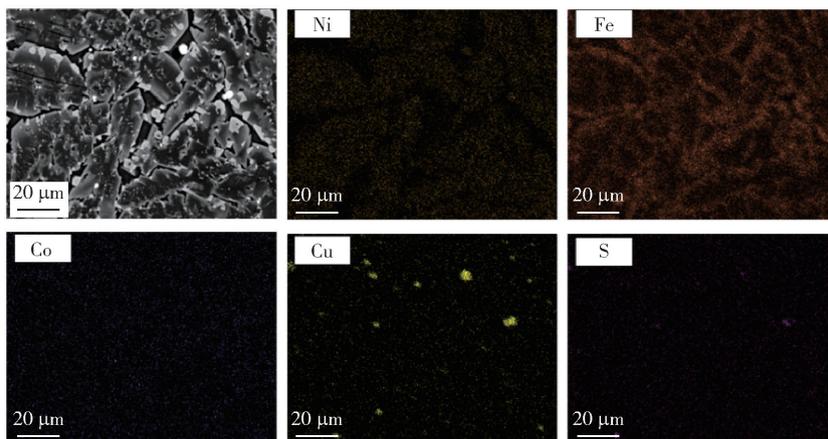
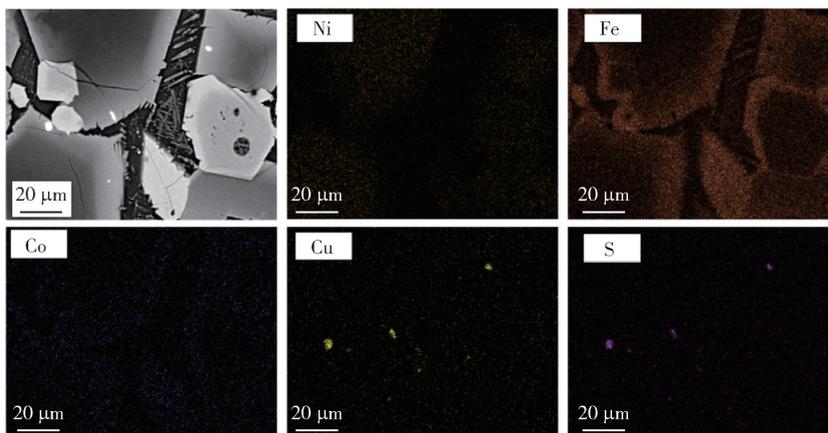
(a) 氧料比10 Nm³/h熔炼渣中元素分布微观分析(b) 氧料比115 Nm³/h熔炼渣中元素分布微观分析

图2 渣中有价金属元素分布行为

综合分析表4和图2中结果可得出,在本文研究范围内适宜的工艺参数为:低氧料比吹炼(10~45 Nm³/t 精矿)并配入适量碳质还原剂(0.5%~1%)。

4 结论

通过探究富氧侧吹熔池熔炼生产金属化镍阳极板工艺可行性及冶炼相关工艺参数,可得到以下结论:

(1)富氧侧吹连续熔炼二次镍精矿生产金属化镍阳极板具备工艺可行性,喷吹最佳参数为氧料比10~45 Nm³/t 精矿,还原剂率为0.5%~1%,镍镉品位(Ni%+Cu%)可达76%以上,含硫小于20%。

(2)“富氧侧吹氧化熔炼+炉渣集中还原”周期性操作处理二次镍精矿生产金属化镍阳极板具备工艺可行性,渣含镍7.63%经过集中还原可降至0.66%。

(3)熔炼过程炉渣渣型的稳定是降低泡沫渣风险的关键,而炉渣熔炼过程的最终渣型取决于喷吹氧料比的高低及还原剂的加入量。在还原剂不变条件下喷吹氧料比越高,最终渣型镍、铁含量越高,NiO、Fe₃O₄越高;在喷吹氧料比不变条件下还原剂越高,最终渣型镍、铁含量越低,NiO、Fe₃O₄越低。当炉渣中镍、铁的氧化反应及还原反应达到平衡时,最终实现炉渣组分稳定。

[参考文献]

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.

[5] 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.

[6] 魏寿昆, 洪彦若. 镍铈选择性氧化的热力学及动力学[J]. 北京钢铁学院学报, 1981(3): 54 - 65.

Study on the “Iron Removal and Desulfurization” Metallization Smelting Process of Secondary Nickel Concentrate

GU Ming-jie, QI Yong-feng, CAI Dong-yuan, CHEN Xue-gang, LU Jin-zhong, LI Zhi, SHI Run-ze

Abstract: This paper studies the feasibility of the process of producing metallized nickel matte from secondary nickel concentrate by periodic operation of “oxygen-enriched side-blowing oxidation smelting + centralized reduction of slag”. The results show that the nickel content in the slag can be reduced from 7.63% to 0.66% after centralized reduction treatment, producing metallized nickel matte (Ni + Cu \geq 76%, Fe < 3%, S: 16% - 20%), which achieves the goal of the short “melting, iron removal, sulfur reduction” process of secondary nickel concentrate. The optimum process parameters are concentrate with the ratio of oxygen to feed of 10-45Nm³/t and reductant ratio of 0.5% - 1%. The periodic operation method of “oxygen-enriched side-blowing bath smelting + centralized reduction of slag” can produce metallized nickel matte, significantly improve the product yield of nickel anode plates, increase the heat utilization rate, production efficiency and capacity, and reduce production cost.

Key words: oxygen-enriched side-blowing bath smelting; reverberatory furnace; secondary nickel concentrate; metallized nickel matte; the ratio of oxygen to feed ▲

(上接第 61 页)

Effects of the Austenitizing Temperature and Alloy Composition on Phase Transformation Kinetics of Typical Grinding Media

CHEN Xi, LIU Jun, CHEN Xue-gang, WANG Fu-ming

Abstract: This paper uses J Mat Pro software to study the kinetic behavior of phase transformation of typical grinding media, ZQCr12 high-chromium cast balls, and analyzes the effects of the austenitizing temperature and alloy composition on the isothermal transformation and continuous cooling transformation of the cast balls. The results show that the suitable austenitizing temperature of ZQCr12 high-chromium cast balls is 850 - 1 000 °C. With the increase of the austenitizing temperature and alloy composition, the TTT and CCT curves of ZQCr12 high-chromium cast balls are shifted to the right, the pearlite transformation and bainite transformation are delayed, and the hardenability of castings is increased, thus martensite can be obtained in a lower range of cooling rate.

Key words: high-chromium cast ball; phase transformation kinetics; austenitizing temperature; alloy composition ▲