

50 kVA 直流电弧炉处理卡尔多炉渣试验研究

郑江华^{1,2}, 任学根^{1,2}, 马晓东^{1,2}, 宗红星^{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] 卡尔多炉渣含有大量高熔点难熔物料, 直接返回转炉处理对现有系统扰动大, 返回量受限, 堆存量逐年增加。本文采用理论与试验相结合方法探索卡尔多炉渣高效、低成本处理工艺。首先采用热力学计算得到熔炼卡尔多炉渣时主要反应的吉布斯自由能与时间的关系, 表明温度在 750~1 500 ℃、以粒煤为还原剂、石灰石为熔剂的条件下, 各主要反应均能发生, 最终得到铜镍合金和硅酸钙渣。在此基础上, 结合卡尔多炉渣中不同元素还原性的差异, 利用粒煤作还原剂, 在直流电弧炉中选择性还原熔炼卡尔多炉渣, 获得合格的铜镍合金和弃渣。试验结果表明: 在熔炼温度 1 420 ℃、还原剂用量 10%、熔剂率 15%、沉降时间 60 min 条件下, 获得高品位铜镍合金, 合金品位均大于 90.00%; 铜、镍回收率均大于 98.50%, 炉渣中镍、铜含量分别降至 0.15%、0.32%, 实现了一步从炉渣中提取有色金属。本研究有利于提高有色金属二次资源回收率, 为直流电弧炉熔炼卡尔多炉渣奠定了理论及实践基础。

[关键词] 卡尔多炉; 硅酸钙渣; 铜镍合金; 直流电弧炉; 选择性还原; 熔炼; 粒煤

[中图分类号] TF812; TF817 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)01-0054-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.01.007

卡尔多炉渣是卡尔多炉在吹炼含硫粗铜除镍时产出的吹炼渣, 该渣是高镍铜的氧化渣, 其中(镍+铜)品位达到 48.00%。由于卡尔多炉渣含有大量高熔点难熔物料, 返回镍系统的转炉处理, 对现有系统扰动大, 返回量受限, 堆存量逐年增加, 而且返回处理存在流程长、回收率低、成本高、经济效益不明显等问题。因此有必要探索一条短流程、低成本、高回收率的处理工艺, 以回收卡尔多炉渣中有价金属^[1-3]。

目前, 工业上处理卡尔多炉渣的工艺研究鲜有报道。在现有处理各种炉渣的工艺技术研究, 最先进的方法为直流电弧炉处理技术。直流电弧炉技术的研究最早起源于欧洲, 主要有瑞典 ASEA、德国

BBC-MAN-GHH 及法国的 IRSID-CLECIM 等 3 家公司^[4]。赞比亚谦比希钴厂用 40 MW 直流电弧炉处理平均含钴 0.76% 以及含铜 1.20% 的铜反射炉渣, 电炉渣排放温度 1 500 ℃, 铜反射炉渣在直流电弧炉中经高温碳还原得到 Fe-Cu-Co 合金(Cu 14.00%、Co 14.00%), 然后水雾化得到合金粉, 并通过氧压浸出产出适合回收铜和钴的溶液, 再进行铜、钴分离, 生产电积钴、电积铜^[5]。南非 Mintek 公司开发了直流电弧炉处理高氧化铬、低硫铂族金属矿的工艺^[6]。2004—2008 年期间, Mintek 公司半工业试验采用直流电弧炉处理了 37 000 t 物料, 直径 3 m 直流电弧炉最大负荷达到 1.50 MW, 产出富铂族金属的铁合金、炉渣和烟灰, 成功实现了铂族金属在合金中的富集, 并与弃渣分离。长沙矿冶研究院利用直流电弧炉开展火法处理大洋多金属结核试验, 电炉正常工作功率为 50 kVA, 最大装料量 35.00 kg/炉, 一步熔炼即可分离出优质富锰渣产品, 顺利完成锰和其他有价金属的富集分离, 铜、钴、镍、铁入合金率(质量分数)分别达 96.73%、98.13%、98.53%、92.90%^[7]。

本文基于上述文献资料, 提出卡尔多炉渣采用

[收稿日期] 2022-07-09 [修订日期] 2022-08-21

[录用日期] 2022-08-24 [出版日期] 2023-02-28

[作者简介] 郑江华(1977—), 江西修水人, 硕士, 高级工程师, 主要从事镍、铜、钴等有色金属火法冶炼工艺优化研究和有色冶炼炉渣综合利用研究。

[通信作者] 任学根(1995—), 甘肃庆阳人, 硕士, 工程师, 主要从事镍钴资源二次回收利用和真空冶金研究。

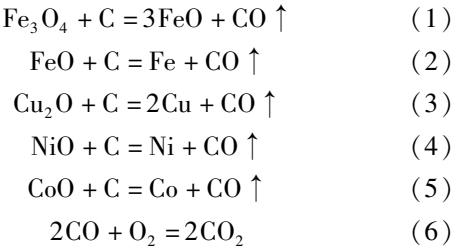
[引用格式] 郑江华, 任学根, 马晓东, 等. 50 kVA 直流电弧炉处理卡尔多炉渣试验研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(1): 54-59.

“破碎-配料-直流电弧炉熔炼-精炼”工艺技术。并开展从卡尔多炉渣中回收镍铜合金的研究。依托 50 kVA 直流电弧炉冶炼设施,通过采用热力学计算和试验相结合的研究方法,探索出一条处理卡尔多炉渣的新工艺。本研究有利于提高有色金属二次资源回收率,为直流电弧炉熔炼卡尔多炉渣提供技术及实践参数。

1 理论分析

卡尔多炉渣中有价金属主要以氧化物和硅酸盐形式存在,利用有价金属对氧亲和力的不同,将高温熔融态炉渣中的组分与添加的熔剂、还原剂发生置换、还原等反应,使炉料中有价金属富集于铜镍合金中,脉石形成的硅酸盐进入渣相。由于密度差异,可在高温熔融态下实现有价金属合金相与炉渣的分离,从而实现有价金属的回收。

在直流电弧炉中,炉渣的还原过程涉及较为复杂的化学反应,主要反应见式(1)~(6)。



直流电弧炉熔炼卡尔多炉渣时发生的主要反应的 $\Delta G - T$ 图如图 1 所示。由图 1 可知,在高温(750~1 500 ℃)下,各主要反应的吉布斯自由能均为负,表明各反应均能发生。依据各种金属氧化物在同一温度下还原性的强弱,通过控制还原剂用量,最大限度实现镍铜的氧化物被还原,铁的氧化物选

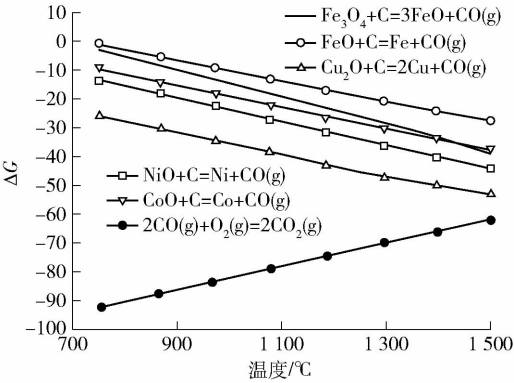


图 1 主要反应的理论 $\Delta G - T$

Fig.1 $\Delta G - T$ theory of the main reactions

择性被还原。试验以粒煤为还原剂、石灰石为熔剂,产出合金主要为铜镍合金,尾料主要为硅酸钙渣。

2 试验介绍

2.1 试验原料

试验主要原料为卡尔多炉粗铜吹炼渣,辅料有还原剂粒煤和熔剂石灰石。

卡尔多炉渣的 XRD 物相分析结果如图 2 所示。由图 2 可得,卡尔多炉渣中主要物相为氧化铜(镍)和金属铜(镍),此外还含有 Ni_2SiO_4 、 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 、 CaMgSiO_4 、 Fe_2SiO_4 等物相。卡尔多炉渣、还原剂粒煤和熔剂的化学分析结果分别如表 1、表 2、表 3 所示。

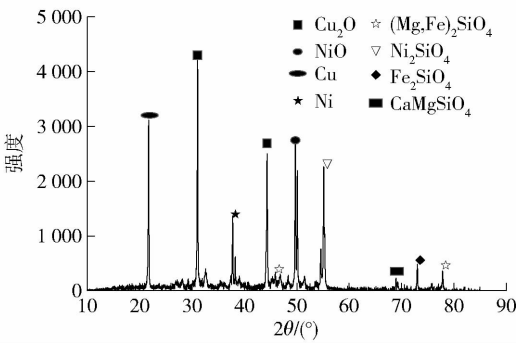


图 2 卡尔多炉渣 XRD 衍射图

Fig.2 XRD diffraction pattern of Kaldor slag

2.2 试验步骤

本次试验采用 50 kVA 直流电弧炉开展半工业试验,将粒度小于 50 mm 的卡尔多炉渣及还原剂粒煤或焦炭、熔剂按比例计量后,采用人工混合均匀,少部分加入到提前预热且已送电起弧的炉膛内,采用顶电极与炉底电极引弧,因直流电流贯穿整个熔池,会对炉内的熔体流动、传热和传质及合金与炉渣间的冶金反应产生较好的结果。

待炉料熔化形成熔池后,持续送电、连续加入混合均匀的炉料,同时根据反应剧烈程度调整二次输出电流、电压,防止产生的泡沫渣溢出,经过一定的时间沉降贫化产出合格的合金和尾料。

2.3 镍铜直收率指标

直收率指标采用产出物合金和尾料中铜镍含量计算,见式(7)~(8)。

$$\text{铜直收率}(\%) = \frac{\text{合金中铜品位} \times \text{合金重量}}{(\text{合金中铜品位} \times \text{合金重量} + \text{尾料中铜品位} \times \text{尾料重量})} \times 100\%$$

(7)

表 1 卡尔多炉渣化学成分

Table 1 Chemical compositions of Kaldor slag %

原料	Ni	Cu	Fe	Co	S	CaO	MgO	SiO ₂
卡尔多炉渣 1 [#]	17.08	31.02	6.52	0.11	0.28	2.35	1.80	19.25
卡尔多炉渣 2 [#]	17.20	30.85	5.72	0.10	0.26	2.55	1.66	19.35

表 2 还原剂粒煤成分

Table 2 Reducing agent granular coal compositions %

成分	Fe	S	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	灰分	挥发分	固定碳
含量	0.84	0.50	28.40	0.36	36.58	17.50	7.20	17.70	75.10

表 3 石灰石化学成分

Table 3 Chemical compositions of flux limestone %

成分	CaO	SiO ₂	MgO	Fe	S
含量	50.95	5.5	0.8	0.44	—

表 4 不同还原剂用量试验结果

Table 4 Test results of different reducing agent rates %

还原剂 用量	合金成分		尾料成分		直收率	
	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu
5.00%	21.51	78.12	0.98	1.72	98.31	97.09
10.00%	29.47	63.80	0.61	1.17	99.02	99.13
12.50%	27.54	60.22	0.15	0.32	99.56	99.57
15.00%	28.27	65.38	0.28	0.43	99.64	99.76
20.00%	28.11	64.47	0.084	0.19	99.86	99.86

镍直收率(%) = 合金中镍品位 × 合金重量 / (合金中镍品位 × 合金重量 + 尾料中镍品位 × 尾料重量) × 100% (8)

3 试验结果与讨论

3.1 还原剂用量对镍铜的影响

基于前期探索试验结果,将卡尔多炉渣、还原剂和助熔剂加入 50 kVA 直流电弧炉中进行还原熔炼试验,还原剂用量(相对卡尔多炉渣的质量)为 5.00% ~ 20.00%、熔剂用量为 15.00%、熔炼温度为 1 420 ℃、保温时间为 60 min,研究不同还原剂用量对镍铜合金成分和回收率的影响,使镍铜还原至最大限度,镍铜在炉渣中含量降到最低,以达到较高的回收率。

表 4 是卡尔多炉渣在不同还原剂用量条件下得出的镍铜合金品位、镍铜直收率等试验结果。

根据表 4 可以作出不同还原剂用量对镍铜的回收率和炉渣中镍铜含量的影响,见图 3。

由图 3(a)可知,还原剂用量为 5.00% ~ 20.00%时,镍铜回收率随还原剂用量的增大而增加,炉渣中的镍铜含量也随还原剂用量的增大而降低,表明增大还原剂用量有利于提高镍铜的直收率和降低炉渣中镍铜含量。这是因为,随着还原剂用量的增大,卡尔多炉渣中的镍铜氧化物逐渐被还原。当还原剂用量从 10.00% 增到 15.00%时,镍铜直收

率增幅不明显,这表明此时镍铜氧化物基本上全部被还原。同时,镍铜合金品位下降,这是因为还原剂用量的增大导致炉渣中铁大幅还原至合金中。15.00% 配比产出的炉渣中镍铜含量比 12.50% 配比的要高,这是由于铁进入渣中的量减少,导致炉渣黏度增加,渣含镍铜指标升高。镍铜的回收率最高可达到 99.86%,此时炉渣中的镍含量降至 0.084%,铜含量降至 0.19%;当还原剂用量为 10.00%时,镍铜合金品位较高,达到 93.27%。综合考虑合金品位和直收率,确定最佳还原剂用量为 10.00%。

3.2 熔剂用量对镍铜的影响

将卡尔多炉渣、还原剂和熔剂加入 50 kVA 直流电弧炉中进行熔炼还原试验,并结合直流电弧炉碳质炉衬和电极在熔炼过程中的增碳作用,保持还原剂用量 10.00%、熔炼温度 1 420 ℃、保温时间 60 min 的条件,考察不同熔剂率对镍铜的影响,结果如表 5 所示。

图 4 给出了熔剂率对镍铜直收率和炉渣中镍铜含量的影响。

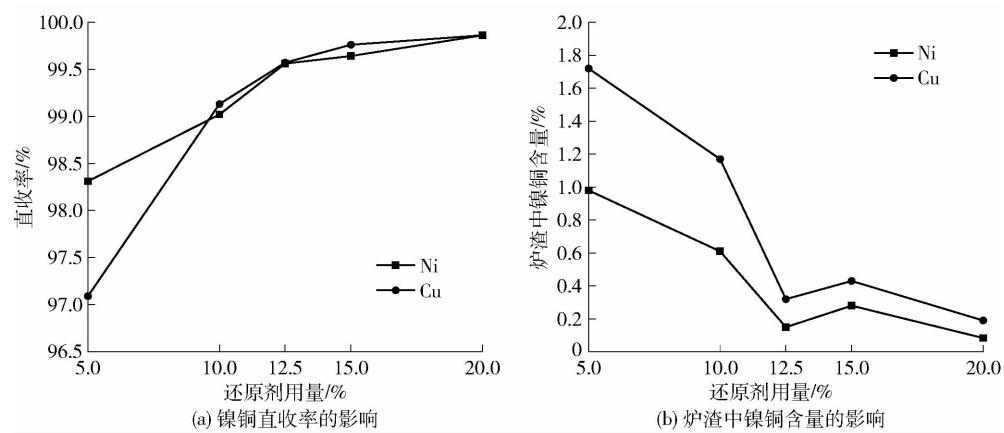


图 3 还原剂用量对镍铜的影响

Fig. 3 The effect of reducing agent rate on nickel and copper

表 5 不同熔剂率试验结果

Table 5 Test results of different flux rates

熔剂 用量/%	合金成分/%		尾料成分/%		直收率/%	
	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu
10.00	25.93	63.94	0.25	0.51	98.93	98.91
12.50	28.90	59.03	0.29	0.52	98.95	98.89
15.00	29.66	62.67	0.081	0.18	99.45	99.38
17.50	26.98	61.13	0.15	0.32	99.22	99.35
20.00	25.47	67.59	0.18	0.37	99.15	99.15

从图 4 可知,随着熔剂率的增加,镍铜直收率有所增加。当熔剂率为 15.00% 时,镍铜直收率分别达到 99.45%、99.38%;熔剂率继续增加时,镍铜的直收率开始呈现下降趋势,炉渣会出现发黏和泡沫渣严重,为了安全生产及成本等因素综合考虑,确定熔剂率为 15.00% 适宜。

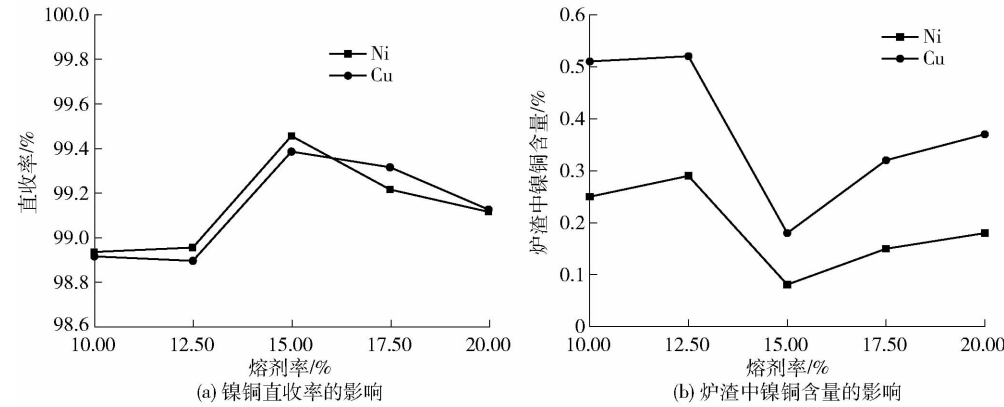


图 4 熔剂率对镍铜的影响

Fig. 4 The influence of flux rate on nickel and copper

3.3 沉降时间对镍铜的影响

基于还原剂用量、熔剂率试验结果,将卡尔多炉渣、还原剂和熔剂加入 50 kVA 直流电弧炉中进行熔炼还原试验,保持熔炼温度 1 420 ℃、还原剂用量 10.00%、熔剂率 15.00%,考察不同沉降时间对镍铜的影响,试验结果如表 6 所示。

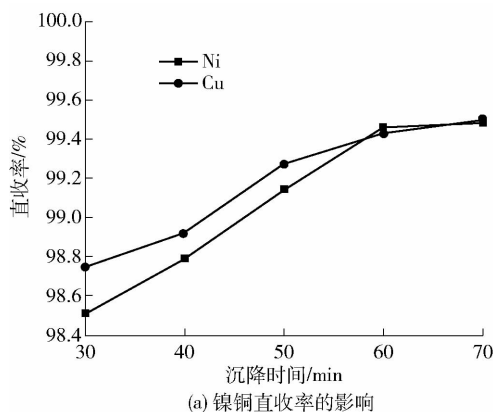
由表 6 数据作图,观察不同沉降时间对镍铜直收率和炉渣中镍铜含量的影响,见图 5。

由图 5 可得,随着时间的延长,镍铜的直收率持续增大;当沉降时间从 30 min 增加至 70 min 时,镍的直收率从 98.51% 增至 99.48%,铜的直收率从 98.75% 增至 99.50%,这是因为沉降时间越长,越有利于炉渣的还原贫化,有利于镍铜直收率的提高。但沉降时间过长会导致能耗增加及耐火材料的损耗增大。综合考虑镍铜直收率、能耗和耐火材料的损耗,确定最佳沉降时间为 60 min。

表6 不同沉降时间试验结果

Table 6 Test results of different settling time

沉降时间/min	合金成分/%		尾料成分/%		直收率/%	
	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu
30	30.85	64.02	0.49	0.91	98.51	98.75
40	30.80	61.27	0.30	0.65	98.79	98.92
50	28.92	62.58	0.18	0.37	99.14	99.27
60	29.69	61.94	0.15	0.32	99.46	99.43
70	28.29	61.56	0.14	0.29	99.48	99.50



4 结论

1) 卡尔多炉渣采用“破碎-配料-直流电弧炉熔炼-精炼”工艺,一步可将卡尔多炉渣熔炼成铜镍合金,既可以降低生产白铜和蒙乃尔等合金的原料成本,又可以缩短卡尔多炉渣有价金属综合利用的流程。

2) 采用热力学计算得到熔炼卡尔多炉渣时主要反应的吉布斯自由能与时间的关系,表明温度在

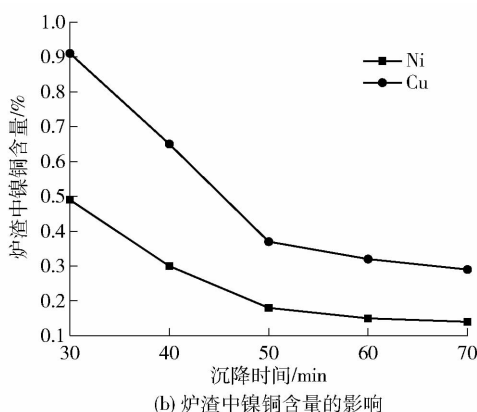


图5 沉降时间对镍铜的影响

Fig. 5 The effect of settling time on nickel and copper

750 ~ 1 500 ℃、以粒煤为还原剂、石灰石为熔剂的条件下,各主要反应均能发生,最终得到铜镍合金和硅酸钙渣。

3) 在直流电弧炉中选择性还原熔炼卡尔多炉渣,试验结果表明:在熔炼温度 1 420 ℃、还原剂用量 10.00%、熔剂率 15.00%、沉降时间 60 min 的最佳试验条件下,获得高品位铜镍合金,合金品位均大于 90.00%;铜、镍直收率均大于 98.50%,炉渣中镍、铜含量分别降至 0.15%、0.32%,实现了一步从炉渣中提取有价金属。研究结果可为直流电弧炉处理卡尔多炉渣提供一种高效、简便的工艺方法。

[参考文献]

- [1] 金自文,李春侠.卡尔多炉处理铜阳极泥烟气回收硒技术比较[J].中国有色冶金,2014,43(5):63-66.
JIN Ziwen, LI Chunxia. Comparison of recovering selenium technologies from gas of copper anode slime treatment with Kaldor furnace[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2014,43(5):63-66.
- [2] 王海荣.卡尔多炉吹炼工艺动力学分析与实践研究[J].中国有色冶金,2018,47(1):17-20.
WANG Hairong. Kinetic analysis of Kaldor furnace converting

process and its practice[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018, 47 (1):17-20.

- [3] 王海荣.竖炉还原卡尔多炉熔炼渣的试验研究[J].中国有色冶金,2012,41(4):63-66.
WANG Hairong. Experimental research of reduction of smelting slag from Kaldor furnace by shaft furnace[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012, 41(4):63-66.
- [4] 韩丰霞,雷霆,周林,等.云南某密闭直流电弧炉冶炼酸溶渣可行性分析[J].轻金属,2012(12):51-55.
HAN Fengxia, LEI Ting, ZHOU Lin, et al. Feasibility analysis of smelting acid slag in a closed DC electric arc furnace in Yunnan[J]. Light Metal, 2012(12):51-55.
- [5] 边瑞民,袁俊智,陈俊华.铜熔炼渣贫化方法及技术经济分析[J].有色金属:冶炼部分,2012(3):14-17.
BIAN Ruimin, YUAN Junzhi, CHEN Junhua. Copper smelting slag dilution method and technical and economic analysis[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2012(3):14-17.
- [6] 陆菁,武家艳.铜镍合金的研究及其应用综述[J].有色金属材料与工程,2020,41(3):55-60.
LU Jing, WU Jiayan. Summary of Research and Application of Copper-Nickel Alloys[J]. Non-Ferrous Metal Materials and Engineering, 2020, 41(3):55-60.
- [7] 毛拥军,屈曙光,贺泽全,等.用直流电弧炉还原熔炼大洋多

金属结核[J]. 矿冶工程, 1999, 19(4): 43-46.

[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1999, 19(4): 43-46.

MAO Yongjun, QU Shuguang, HE Zequan, et al. Reduction and smelting of ocean polymetallic nodules in a DC electric arc furnace

Experimental study on treatment of Kaldor slag by 50 kVA DC EAF

ZHENG Jianghua^{1,2}, REN Xuegen^{1,2}, MA Xiaodong^{1,2}, ZONG Hongxin^{1,2}

(1. SKL of Nickel and Cobalt Resources Comprehensive Utilization, Jinchang 737100, China;
2. Nickel&Cobalt Research and Design Institute JNMC, Jinchang 737100, China)

Abstract: Firstly, thermodynamic calculation was used to obtain the relationship between the Gibbs free energy and time of the main reaction when smelting Kaldor slag. It showed that under the condition of temperature 750 ~ 1 500 ℃, with coke as reducing agent and limestone as flux, all main reactions could occur, and finally copper-nickel alloy and calcium silicate slag could be obtained. On this basis, combined with difference in reducibility of different elements in Kaldor slag, granular coal was used as a reducing agent, and Kaldor slag was selectively reduced and smelted in a DC electric arc furnace to obtain qualified copper-nickel alloy and discarded slag. The test results showed that under the conditions of smelting temperature of 1 420 ℃, reducing agent rate of 10%, flux rate of 15%, and settling time of 60 minutes, high-grade copper-nickel alloys were obtained, and the alloy grades were all greater than 90.00%; the recovery rates of copper and nickel were both greater than 98.50%, and the content of nickel and copper in the slag were reduced to 0.15% and 0.32% respectively, achieving one-step extraction of valuable metals from the slag. The research is conducive to improving the secondary resource recovery rate of non-ferrous metals, and lays a theoretical and practical foundation for smelting of Kaldor slag in the DC electric arc furnace.

Key words: Kaldor furnace; calcium silicate slag; copper nickel alloy; DC EAF; selective reduction; smelting; granular coal

中国恩菲主编的《垃圾焚烧发电厂数字化转型解决方案》正式出版

近日,中国恩菲工程技术有限公司(以下简称中国恩菲)主编的数字化转型专著《垃圾焚烧发电厂数字化转型解决方案》,由中国环境出版社正式出版。该书由中国恩菲牵头主编,联合浙江大学、固体废物资源化清洁利用技术与装备国家工程研究中心、深圳能源环保股份有限公司、北京中科润宇环保科技股份有限公司、中国城市建设研究院有限公司等行业领先的企业与研究单位,在中国城市环境卫生协会资深专家的指导下,从技术开发、工程实施、运营管理、检修维护等方面积极探索新一代数字化垃圾焚烧发电厂建设的技术路线,提出了“1+1+N”模式的垃圾焚烧发电厂数字化转型解决方案。

本书主要内容包括数字化转型概述、垃圾焚烧发电厂数字化转型的背景和意义、垃圾焚烧发电厂数字化转型建设原则与目标、垃圾焚烧发电厂数字化转型体系架构与解决方案、数字化转型关键技术、垃圾焚烧发电厂数字化转型主要建设内容等,并展示了中国恩菲、深圳能源环保股份有限公司和北京中科润宇环保科技股份有限公司3家行业技术领先公司在垃圾焚烧数字化转型中的成功实践案例。

本书由中国恩菲副总工程师刘海威担任主编,多位从事数字技术、能源环境技术的专家和教授参与撰写,是一项集中国恩菲最新数字技术与行业实践经验的结晶,可供政府部门、协会学会、市政环保企业、科研院所及高等院校等从事能源环保领域相关工作的人士参考使用。

本书的出版发行,是中国恩菲坚持自主创新的引领作用、努力打造绿色环保排头兵、深刻践行“四化”转型的成果,将为垃圾焚烧发电行业绿色低碳、高质量发展提供有益的借鉴。

(资料来源:中国恩菲)