

红土矿半熔融态还原渣金界面分离的影响因素

吕学伟, 袁秋刚, 刘梅, 白晨光
(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要: 红土矿半熔融态还原工艺中金属与渣相的界面分离及液渣从耐火材料表面的脱除是该工艺能否工程化的核心问题. 针对该问题, 考察了 CaO 和体系温度对渣铁分离行为的影响规律, 同时实验研究了炉渣在不同耐火材料上的界面铺展行为. 实验结果表明: 不添加 CaO 时, 1 440 °C 金属聚集效果较好, 磁选后“精矿”金属质量分数为 61%; 随着 CaO 质量分数的增加, 液态金属易于团聚与长大, 精矿金属的质量分数增加显著, 在 1 400 °C, 15% CaO 时可达 93.7%; 熔渣与 Al₂O₃ 质耐火材料较易润湿, 与碳质耐材较难润湿, 在实验范围内随着炉渣碱度的增加其与耐材的润湿性变差.

关 键 词: 镍铁; 半熔融态; 分离; CaO; 润湿性

中图分类号: TG 335.58

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2014)10-1473-05

Factors Influencing Interfacial Separation of Ferronickel from Slag in Semi-melting Reduction of Nickel Laterite

LYU Xue-wei, YUAN Qiu-gang, LIU Mei, BAI Chen-guang

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China. Corresponding author: LYU Xue-wei, E-mail: lvxuewei@163.com)

Abstract: The separation of metal and slag and tapping of slag are the key issues for the industrialization of the semi-melting reduction process of nickel laterite ores. To solve the problem, the effect rules of CaO and system temperature on the behavior of metal-slag separation were experimentally investigated, as well as the interface spreading behavior of slag on different refractory materials. The results showed that, without CaO addition, the liquid metal agglomerates well at 1440 °C, and the metal mass fraction of “concentrate” from magnetic separation is 61%. With increasing the mass fraction of CaO, the liquid metal gets easier to agglomerate and grow up, and the mass fraction of metal is improved significantly, reaching up to 93.7% with 15% CaO at 1400 °C. The wettability of slag to Al₂O₃ refractory is good, but it is difficult to spread on graphite. In the experimental range, increasing the basicity of slag deteriorates its wettability.

Key words: ferronickel; semi-melting; separation; CaO; wettability

随着高品位硫化镍矿资源的枯竭及从红土镍矿提镍技术的提升,红土镍矿的利用得到广泛重视^[1-3]. 针对低品位的红土镍矿资源,以回转窑焙烧-电炉还原熔炼(RKEF)法为代表的传统火法冶炼工艺存在能耗高、流程长和昂贵电能为主的弊端^[4-7]. 为此,日本大江山厂^[8]和国内学者^[9-11]提出用回转窑或转底炉在固态或熔融态生产镍铁珠的工艺. 含镍铁珠可不经转炉吹炼或精炼直接用作不锈钢冶炼的原料,这一工艺被

普遍认为具有较高的市场竞争力. 红土镍矿在半熔融态下还原生产镍铁珠,其中还原过程中粒状镍铁珠的团聚长大、熔融熔体与耐材的润湿性决定着镍铁珠与熔渣的分离和出渣的顺行,是整个镍铁珠生产的关键问题. 因此,本文在前期研究的基础上^[12],重点从体系温度、炉渣碱度等方面探究渣金分离效果,同时对于不同炉渣成分和耐火材料的润湿规律进行了研究.

1 实 验

1.1 实验原料

实验所用红土镍矿的化学成分(质量分数,%)为 Ni 1.81, TFe 17.87, FeO 0.44, Cr₂O₃ 0.51, SiO₂ 33.97, Al₂O₃ 3.75, CaO 1.54, MgO 13.50, P 0.005, S 0.064. 经 XRD 图谱分析红土镍矿的主要物相包括: 利蛇纹石 (Mg, Al)₃ (Si, Fe)₂O₅ (OH)₄、赤铁矿、叶蛇纹石、斜方钙沸石, 其中蛇纹石为主要的含羟基物质. 矿中的结晶水主要存在于斜方钙沸石 CaAl₂Si₂O₈ (H₂O)₄ 中. 镍主要以 NiO 的形式高度弥散在含水铁矿或镍取代镁铁硅酸盐中的金属原子. 实验所用的还原剂为兰炭, 固定碳的质量分数为 71.4%, 灰分的质量分数为 18.4%, 挥发分的质量分数为 12%,

80% 颗粒的粒径小于 150 μm.

1.2 实验方法

实验室采用煤基半熔融态还原生产镍珠铁的工艺过程如下: 磨矿、造球、生球干燥、半熔融还原、破碎和渣金分离. 红土镍矿配加 CaO 和煤粉混匀并造球. 实验设备见图 1, 在各实验温度下, 保温时间均为 30 min. 到达指定还原时间时, 将坩埚取出放入水中冷却, 对水冷产物通过磁选的方式选出金属产物, 并通过化学分析测定 $w(\text{Fe})$ 和 $w(\text{Ni})$.

测定熔渣与耐火材料润湿性是在高温润湿性设备内完成的, 其工作原理可以简单描述为采用电阻加热的方式使挡片所包围区域升温, 采集液滴熔化过程信息. 实验要求熔渣试样为 3 mm × 3 mm × 3 mm, 基片要求光滑平整(平整度小于 100 nm).

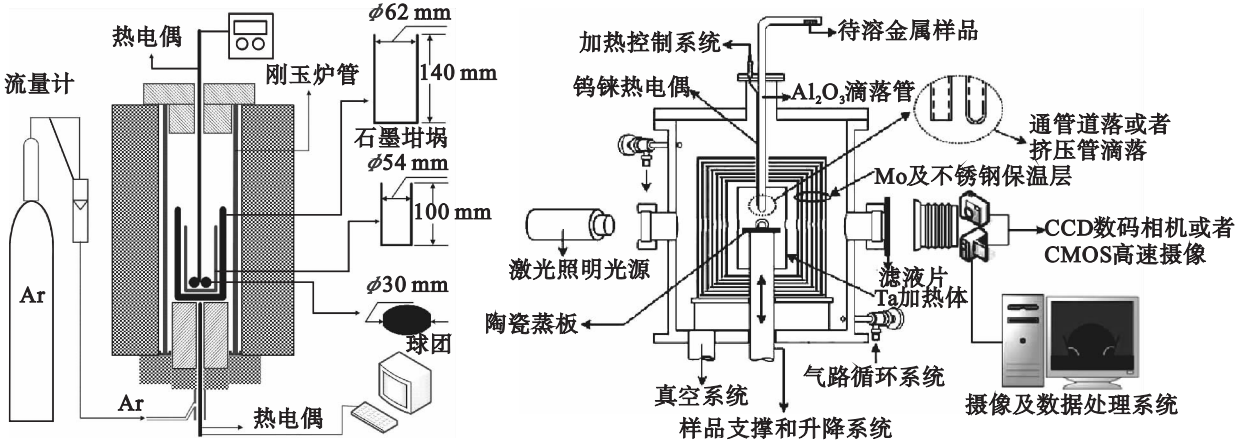


图 1 熔融还原 MoSi₂ 炉和润湿性设备
Fig. 1 Reduction furnace and wettability device of experiment

2 实验结果与讨论

2.1 温度对渣金分离的影响

温度影响到熔体的黏度、密度、扩散速度等物理性质, 这些物理性质耦合影响着熔融金属的聚集长大与分离. 在不添加 CaO 时, 研究了 1 380 ~ 1 440 °C 不同温度对渣金分离的影响. 从图 2 可知, 随着温度的升高, 金属中 $w(\text{Ni})$ 和 $w(\text{Fe})$ 逐渐增加. 在 1 380 °C 时 $w(\text{Ni})$ 和 $w(\text{Fe})$ 分别为 2.95%, 24.5%, 1 440 °C 时分别为 8.70%, 53.2%, 其中温度由 1 420 °C 升高到 1 440 °C 时 $w(\text{Ni})$ 和 $w(\text{Fe})$ 大幅度增加. 由图 3 可知, 在 1 380 °C 时金属出现了区域性聚集, 但片状或斑点状的金属分布较分散, 聚集效果较差; 随着温度的升高金属聚集效果逐渐变好、离散分布的片状金属团聚长大, 1 440 °C 时弥散分布的小颗粒已经完全

消失, 全部形成大颗粒的金属. 由于采用水冷后磁选的方式分离渣铁, 在一定磁场强度下, 团聚长大金属尺寸影响到 Ni 和 Fe 的回收. 结合转底炉的工艺特点可知, 在不配加熔剂的情况下还原温度高、能耗大, 用转底炉处理红土镍矿实现较好的渣金分离效果是比较困难的.

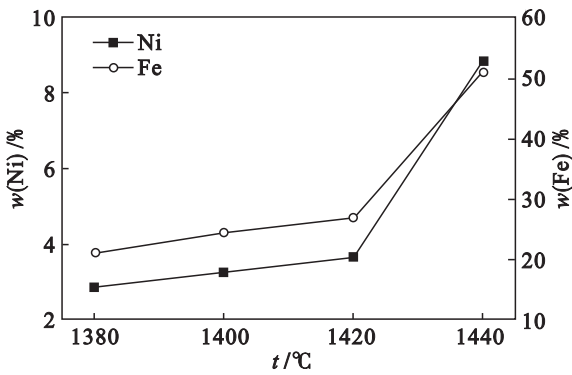


图 2 温度对 $w(\text{Ni})$ 和 $w(\text{Fe})$ 的影响
Fig. 2 Effect of temperature on $w(\text{Ni})$ and $w(\text{Fe})$

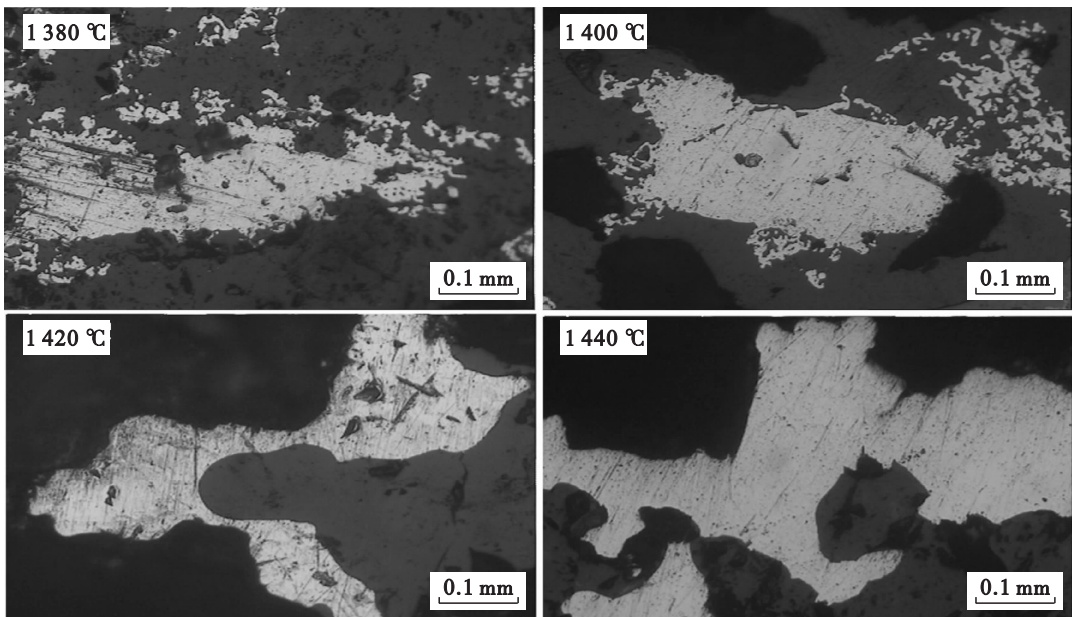


图 3 原矿还原后的矿相图
Fig. 3 Mineral graphs after reduction

2.2 CaO 对渣铁分离效果的影响

黏度对过程中的传热、传质及熔池中渣相的排出、金属在熔渣中的损失、炉衬的寿命等都有影响,关系到冶炼过程能否顺利进行. 采用 Factage 计算了 $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ 相图^[12], 不添加 CaO 时原矿渣系液相线处于 1 500 °C 的较高温度. 原矿中 MgO 与 SiO_2 的质量比一定时,添加适量的 CaO 有利于渣相熔点的降低. 添加 CaO 使三元渣系中 $w(\text{CaO})$ 分别为 3% ,6% ,9% ,12% 和 15% ,计算了黏度及液相量与温度的关系. 由图 4 可知,温度低于 1 400 °C 时随着 $w(\text{CaO})$ 的增加,液相量增多. 在 1 250 ~ 1 350 °C 范围内, $w(\text{CaO})$ 的影响显著. 在 1 350 ~ 1 400 °C 熔体的黏度受 $w(\text{CaO})$ 的影响较大,由 3% CaO 的 2.8 Pa·s 到 15% CaO 的 1.3 Pa·s.

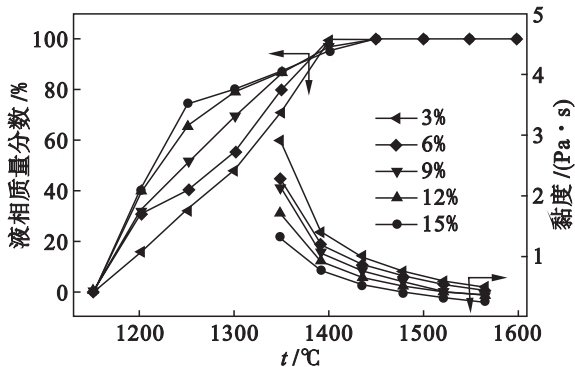


图 4 温度对黏度和液相质量分数的影响
Fig. 4 Effect of temperature on viscosity and mass fraction of liquid phase

添加 CaO 还原磁选后,精矿中金属的质量分数如图 5 所示. 随着渣系中 $w(\text{CaO})$ 的升高,精矿中金属的质量分数增加,可达到 93.7% . 在相同的 CaO 添加时,温度作用也很明显,特别是 1 400 °C ,15% CaO 时,达到较好的渣金分离效果.

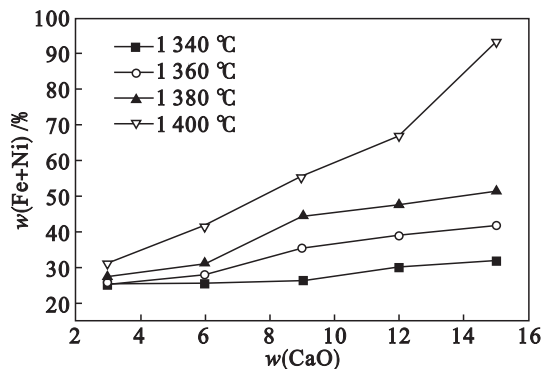


图 5 $w(\text{CaO})$ 对 $w(\text{Fe} + \text{Ni})$ 的影响
Fig. 5 Effect of $w(\text{CaO})$ on $w(\text{Fe} + \text{Ni})$

由图 6 可知,在低 $w(\text{CaO})$ 时金属的聚集不明显,呈织网状分布. 随着 $w(\text{CaO})$ 的提高,金属的聚集效果有了明显的改善,在 $w(\text{CaO})$ 为 9% ,12% 时金属呈片状分布,有明显金属光泽. 这是因为在碱度低时,熔渣的黏度较大,流动性较差,金属的传质较慢不能较好地聚集;随着碱度的提高,CaO 破坏了硅酸盐网络结构使得熔渣的黏滞阻力下降,金属容易聚集沉降,渣金的分离效果变好.

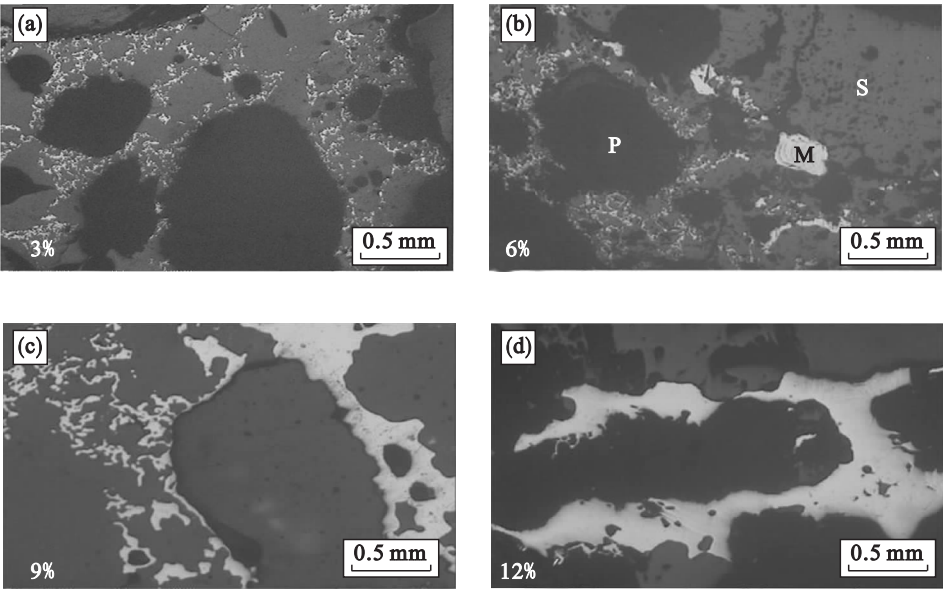


图 6 1 400 ℃时 $w(\text{CaO})$ 对金属聚集的影响
Fig. 6 Effect of $w(\text{CaO})$ on metal agglomeration at 1 400 ℃
M—金属; S—渣相; P—孔洞.

2.3 渣相熔体与耐火材料的润湿性

熔融熔体与固体耐火材料接触时,液体熔体会在固体耐材表面上铺展开或呈凸透镜性质,产生润湿现象.红土镍矿的半熔融态还原生产中,要避免严重的黏附润湿现象,这很大程度上决定了反应器的出渣顺行.且熔体的铺展能够渗透到炉壁的缝隙中,侵蚀炉壁缩短耐材的使用寿命.为

此,针对熔渣与耐材的润湿性质,实验室分别就熔渣与温度、碱度及不同耐材的铺展行为做了研究.从图 7(白色区域为视野,视野中心黑色物质为试样)熔体与温度的润湿铺展关系可知,在1 300 ℃低温下试样基本保持原有形貌,试样随着温度的升高慢慢熔化,开始产生铺展,并最终在 1 490 ℃呈半球状而达到稳定状态.

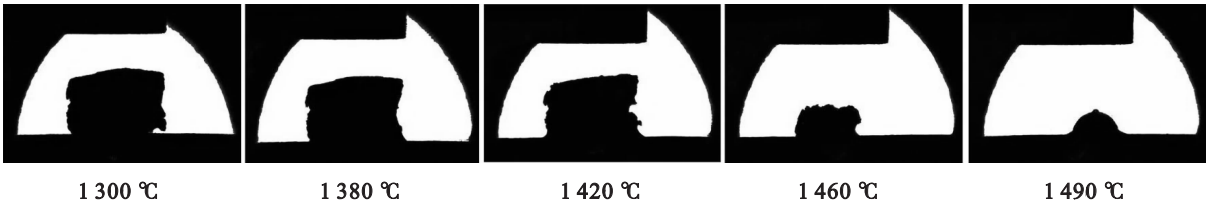


图 7 熔渣与 MgO 耐材的润湿过程
Fig. 7 Process of wetting between slag and MgO refractory

熔体与耐材的性质很大程度上决定了润湿程度.实验分别选取了 Al_2O_3 质、MgO 质和石墨质耐火材料,熔渣中 $w(\text{CaO})$ 为 15%,温度固定为 1 440 ℃.由图 8 知,熔体与 Al_2O_3 质耐材接触角

较小,属于黏附润湿,与 MgO 质耐材的接触属于铺展润湿,而与碳质耐材属于不润湿.这也是现在炉衬材料选择 MgO 质或镁碳质的原因之一.

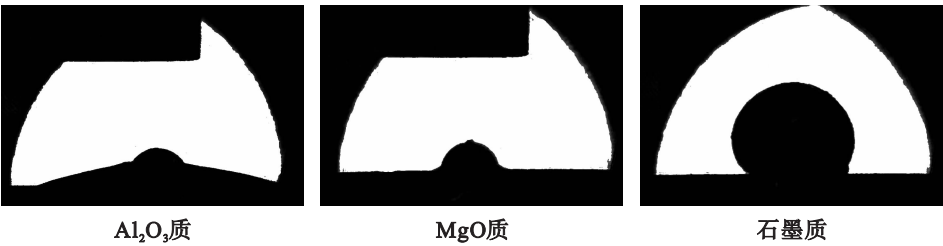


图 8 熔渣与不同耐火材料的润湿性
Fig. 8 Wettability between slag and different refractory materials

在耐火材料一定时,还考虑了熔渣成分改变时熔融渣相与耐材的界面润湿性,炉渣成分是根据渣金分离实验得来. 表 1 中炉渣成分是根据上述还原实验炉渣确定,并测得其与石墨耐火材料的润湿性. 在 $w(\text{CaO})$ 为 3% 时熔渣的碱度低、黏度大、流动性较差,同时影响还原过程中的 $w(\text{FeO})$,试样接触角最小为 108° ;随着熔渣中

$w(\text{CaO})$ 的增加,接触角逐渐变大. 计算公式为

$$\cos\theta = (\sigma_{\text{气固}} - \sigma_{\text{液固}}) / \sigma_{\text{汽液}}$$

其中,界面张力 $\sigma_{\text{气固}}$ 是不变的,炉渣成分主要改变了 $\sigma_{\text{液固}}$ 和 $\sigma_{\text{汽液}}$,液态渣成分改变了固体和气体与其界面张力,最终影响接触角,接触角大润湿性就差,液渣的脱除也较容易.

表 1 炉渣成分和炉渣与石墨耐材的接触角
Table 1 Slag composition and contact angle between slag and graphite

$w(\text{SiO}_2)/\%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{CaO})/\%$	$w(\text{MgO})/\%$	$w(\text{FeO})/\%$	接触角/ $(^\circ)$
61.79	6.82	2.80	24.56	4.04	108
57.16	6.31	6.06	22.72	7.76	111
51.80	5.72	8.92	20.59	12.98	115
49.03	5.41	11.92	19.49	14.15	121
48.14	5.31	15.35	19.13	12.06	140

3 结 论

- 1) 添加 CaO 时,温度对渣金的集聚长大影响显著. 特别在 $1\,440\text{ }^\circ\text{C}$ 时,磁选后金属的质量分数提升明显. 不添加 CaO ,还原温度高、金属的分离效果差.
- 2) 三元渣系中 $w(\text{CaO})$ 为 12% ,15% 时,粒状金属团聚长大效果较好,同时能够降低体系的还原温度. 在 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$, $w(\text{CaO})$ 为 15% 时,金属的质量分数高达 93.7% .
- 3) 渣与 Al_2O_3 质耐材的润湿性最好,与碳质耐材的润湿性最差. 随着 $w(\text{CaO})$ 的增加,熔渣的接触角变大.

参考文献:

[1] 庞建明,郭培民,赵沛. 火法冶炼红土镍矿技术分析[J]. 钢铁研究学报,2011(6):1-4,66.
(Pang Jian-ming, Guo Pei-min, Zhao Pei. Analysis on pyrometallurgy technologies of nickel laterite ore[J]. *Journal of Iron and Steel Research*,2011(6):1-4,66.)

[2] Moskalyk P R, Alfanzati A M. Nickel laterite processing and electrowinning practice[J]. *Minerals Engineering*,2002,15:593-605.

[3] Dalvi A D, Bacon W G, Osborne R C. The past and the futrue of nickel laterites[C]//Prospectors & Developers Association of Canada International Convention. Mississauga,2004:1-25.

[4] 刘志宏,马小波,朱德庆,等. 红土镍矿还原熔炼制备镍铁的试验研究[J]. 中南大学学报:自然科学版,2011,42(10):2905-2910.
(Liu Zhi-hong, Ma Xiao-bo, Zhu De-qing, et al. Preparation of ferronickel from laterite ore in reduction smelting process [J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*,2011,42(10):2905-2910.)

[5] 李光辉,饶明军,姜涛,等. 红土镍矿还原焙烧-磁选制取镍铁合金原料的新工艺[J]. 中国有色金属学报,2011,21(12):3137-3142.
(Li Guang-hui, Rao Ming-jun, Jiang Tao, et al. Innovative process for preparing ferronickel materials from laterite ore by reduction roasting-magnetic separation [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*,2011,21(12):3137-3142.)

[6] Warner A C E, Diaz C M, Dalvi A D, et al. JOM world nonferrous smelter survey. Part III: nickel: laterite[J]. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*,2006,4:11-15.

[7] Cheng P, Bai C G, Lyu X W. Gaseous reduction of pellets of laterite ore containing carbon[J]. *Metalurgia International*, 2011,16(1):5-9.

[8] Tetsuya W, Sadao O, Haruo A, et al. Direct reduction of garnierite ore for production of ferronickel with a rotary kiln at Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd., Oheyama Works[J]. *International Journal of Mineral Processing*,1987,19(1/2/3/4):173-187.

[9] 郭亚光,朱荣,林腾昌,等. 红土镍矿金属化球团转底炉工艺实验研究[J]. 工业加热,2013(1):45-47.
(Guo Ya-guang, Zhu Rong, Lin Teng-chang, et al. The research on the effect of metallic laterite nickel pellets in the rotary hearth furnace process[J]. *Industrial Heating*,2013(1):45-47.)

[10] Zhu D Q, Cui Y, Vining K, et al. Upgrading low nickel content laterite ores using selective reduction followed by magnetic separation [J]. *International Journal of Mineral Processing*,2012,106:1-7.

[11] Li B, Wang H, Wei Y Y. The reduction of nickel from low-grade nickel laterite ore using a solid-state deoxidisation method[J]. *Minerals Engineering*,2011,24(14):1556-1562.

[12] 潘成,吕学伟,白晨光,等. 红土镍矿半熔融还原生产含镍珠铁[J]. 中南大学学报:自然科学版,2014,45(1):16-24.
(Pan Cheng, Lyu Xue-wei, Bai Chen-guang, et al. Ferronickel nugget production from nickel laterite by semi-molten reduction[J]. *Journal of Central South University : Science and Technology*,2014,45(1):16-24.)