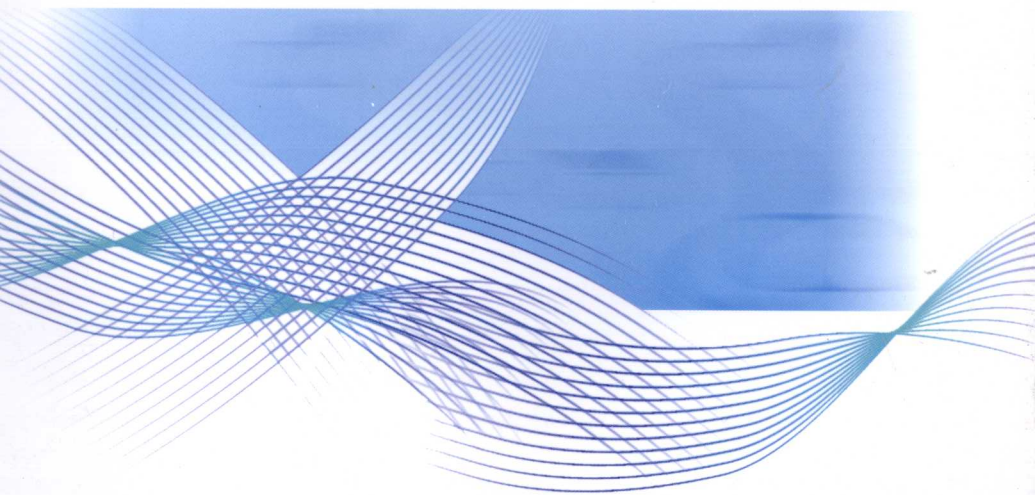


镍铁冶金技术及设备

栾心汉 唐琳 李小明 侯苏波 主编



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

镍铁冶金技术及设备

栾心汉 唐 琳 主编
李小明 侯苏波

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2010

内 容 提 要

全书共7章,主要介绍了火法生产镍铁所用镍矿资源及加工处理系统,火法生产镍铁理论、工艺、设备及技术进展。此外,本书对节能、环保、循环利用和有关标准给予了特别关注。附录中还辑录了生产常用技术资料。

本书可供有关设计人员、研究人员和生产技术及管理人员参考使用,也可作为高校相关专业本(专)科、研究生选修教材。

图书在版编目(CIP)数据

镍铁冶金技术及设备/栾心汉等主编. —北京:冶金工业出版社,2010.5

ISBN 978-7-5024-5249-0

I. ①镍… II. ①栾… III. ①镍铁—熔炼 ②镍铁—熔炼设备 IV. ①TF644

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 077494 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号,邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 马文欢 美术编辑 张媛媛 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5249-0

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2010年5月第1版;2010年5月第1次印刷

148mm×210mm;8.25印张;242千字;252页

27.00元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

《镍铁冶金技术及设备》

编辑委员会

主 任 朱兴发

副主任 杨华康

委 员 栾心汉 王红生 朱兴发 李小明

杨华康 唐 琳 侯苏波

主 编 栾心汉 唐 琳 李小明 侯苏波

主 审 郭鸿发

前 言

就陆地资源而言,镍的矿物资源主要是硫化镍矿和氧化镍矿。人们从硫化镍矿中提取镍金属的历史已久,工艺成熟。但地球上硫化镍矿资源日益枯竭,因而开发利用氧化镍矿已成为当今世界镍金属提取业的主流。

从氧化镍矿中提取镍金属有火法和湿法之分,前者一般采用电炉或高炉生产线。本书以当代镍冶金火法电炉生产镍铁合金或合理配置直接生产不锈钢工艺为主线,详尽地讨论了镍矿资源及其加工系统,火法冶金耐火材料,火法电冶金生产镍铁理论、工艺、设备及其进展;此外,本书突出了国内外氧化镍矿火法冶金实例,给出了工厂环保、节能、循环利用和技术标准等有关内容。

本书是编者在近几年工艺试验、研究和设备设计、研制成果及生产实践总结基础上,参阅了大量国内外文献和最新相关资料编写的,可供冶金工程专业本(专)科生、研究生和教学、科研、设计人员以及生产技术、管理人员阅读参考。全书共分7章。其中,第5.1节、第6章、第7.1节由李小明编写,并由李小明选摘附录;第5.3节和第6.2.1节由唐琳编写;第7.2节由侯苏波编写;其余章节内容的编写由栾心汉完成。全书由栾心汉和李小明统稿,由郭鸿发主审。

在编写过程中,有关文献资料作者及业界同仁为本书提供了重要帮助,狄青贵、杜东平、邹永龙、王志强、鹿跃奎协同作者进行了工艺试验和设备研制,为本书编写提供了宝贵支持,谨此一并致谢。

由于编者水平所限,书中疏漏失当之处,诚望读者不吝指教。

编 者

2010年2月

目 录

1 镍冶金概述	1
1.1 镍矿资源	1
1.2 镍的性质及用途	3
1.3 世界镍的市场消费结构	5
1.4 氧化镍矿生产镍铁基本工艺	6
1.5 金属氧化还原基本理论	6
1.5.1 氧化还原热力学	6
1.5.2 氧化还原动力学	8
1.5.3 金属挥发	10
2 镍铁冶炼用耐火材料	12
2.1 耐火材料的种类和性质	12
2.2 硅酸铝系耐火材料	15
2.3 碱性耐火材料	18
2.4 耐火材料的损毁与寿命	25
3 镍铁冶炼用原材料	28
3.1 氧化镍矿及返回料	28
3.1.1 氧化镍矿	28
3.1.2 含镍返回氧化料	28
3.2 冶金辅料	28
3.2.1 还原剂用煤炭	28
3.2.2 熔剂用石灰石	31
3.2.3 黏结剂用膨润土	32

4 镍铁冶金原料加工	35
4.1 矿石破碎	35
4.1.1 物料的一般技术特征	35
4.1.2 破碎设备及其特性	36
4.2 原料烘干与制粉	48
4.3 配料和混料	49
4.3.1 配料	49
4.3.2 配料设备	49
4.3.3 混料	50
4.4 造球	50
4.5 生球焙烧	53
4.5.1 竖炉焙烧	53
4.5.2 链算机-回转窑焙烧	54
5 镍铁冶金主要设备	55
5.1 烧结机	55
5.1.1 概述	56
5.1.2 环形烧结机	65
5.2 回转窑	68
5.2.1 概述	68
5.2.2 回转窑结构	68
5.2.3 回转窑内的物料运动与气体运动	69
5.2.4 回转窑内热交换	71
5.2.5 回转窑原料预热装置	73
5.2.6 回转窑的热工计算	73
5.3 还原电炉	75
5.3.1 还原电炉的机械设备	77
5.3.2 还原电炉的电气设备	110
5.3.3 还原电炉的设计	138
5.4 精炼电炉	143

5.4.1 精炼电炉主要技术参数	143
5.4.2 精炼电炉主要机械设备	143
5.4.3 精炼电炉主要电气设备	147
5.5 其他精炼装置	151
5.5.1 吹氧转炉	151
5.5.2 氩氧炉(AOD)	152
5.5.3 真空吹氧脱碳法(VOD)	152
6 镍铁冶金工艺技术	153
6.1 概述	153
6.2 镍铁冶金工艺技术实例简介	157
6.2.1 实例 1	157
6.2.2 实例 2	161
6.2.3 实例 3	163
6.2.4 实例 4	164
6.2.5 实例 5	168
6.2.6 实例 6	172
6.2.7 实例 7	177
6.2.8 实例 8	179
6.2.9 实例 9	182
6.2.10 实例 10	183
7 环境保护及综合治理	189
7.1 概述	189
7.1.1 镍铁冶金工业废气	189
7.1.2 镍铁冶金工业废水	190
7.1.3 镍铁冶金固体废物	191
7.2 镍铁冶金污染治理标准	191
7.2.1 国外部分标准	191
7.2.2 中国大气环境空气质量标准(GB3095—1996)	192
7.2.3 中国污水排放及地表水环境质量标准	194

7.2.4 中国工业企业噪声控制设计标准(GBJ87—85)	197
附录	199
附录1 常用耐火材料、隔热材料及其辅助材料的物理参数 ...	199
附录2 铁合金化学分析用试样的采取和制备 (GB/T 4010—94)	202
附录3 铁合金产品牌号表示方法(GB 7738—2008)	217
附录4 铁合金生产检验内容及要求	221
附录5 铁合金电炉烟气、煤气成分及物理参数	229
附录6 铁合金厂用水及水的硬度	232
附录7 常用固体、液体及气体燃料的发热值	239
附录8 各种能源换算标准煤的系数	241
附录9 铁合金电炉基础参考荷载	242
附录10 磨矿细度换算	242
附录11 常用法定计量单位	243
附录12 国外镍铁标准介绍	248
参考文献	252

1 镍冶金概述

1.1 镍矿资源

全世界镍的矿物资源主要有硫化镍矿、氧化镍矿和深海底含镍锰结核三种。陆地资源中氧化镍矿约占 65%，硫化镍矿约占 35%。世界主要产镍国的镍储量如表 1-1 所示。中国主要镍资源及其储量如表 1-2 所示。海底含镍锰结核则是潜在的巨大镍资源。硫化镍精矿一般都伴生有铜、钴、金、银和铂族金属等，在冶炼过程中可以综合回收。氧化镍矿主要分为镁质硅酸盐型、褐铁矿型和中间型三大类，可综合回收的成分只有钴和铁。典型的硫化镍精矿成分和氧化镍矿成分分别如表 1-3 和表 1-4 所示。

表 1-1 世界主要产镍国及其储量

国 家	可靠储量/kt	估计储量/kt
新喀里多尼亚	14000	15000
加拿大	8200	8500
俄罗斯	8000	8100
菲律宾	5500	5700
澳大利亚	5200	5600
古 巴	3200	3400
美 国	多为伴生	2700
印度尼西亚	2300	2500
希 腊	2100	2400
多米尼加	1000	1200
其 他	4500	6900
合 计	54000	62000

注：未计入锰结核资源和中国资源量。

表 1-2 中国主要镍矿资源及储量

矿 山		镍金属储量/kt	矿石平均品位/%
$w(\text{Ni}) > 0.8\%$ 的硫化镍矿	甘肃金川矿	5486.0	1.06
	新疆喀拉通克铜镍矿	600.0	3.20
	吉林盘石矿	240.0	1.30
	云南金平镍矿	53.0	1.17
	四川会理镍矿	27.5	1.11
	青海化隆镍矿	15.4	3.99
$w(\text{Ni}) < 0.8\%$ 的硫化镍矿	云南元江镍矿	526.0	0.80
	陕西煎茶岭镍矿	283.0	0.55
	四川胜利沟镍矿	49.3	0.53
其 他		720.8	
合 计		8000	

表 1-3 典型硫化镍精矿成分

%

化学成分	Ni	Co	Cu	Fe	S	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
中国金川	5.9	0.17	2.7	35	24	9	10	1.38	
加拿大汤普逊	7.5		0.25	41	28	1.3	12	0.8	3.3

表 1-4 氧化镍矿类型及成分

%

类 型		类号	Ni	Co	Fe	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	灼减
镁质硅酸盐型	Fe 8% ~ 12% SiO ₂ 40% ~ 48% MgO 25% ~ 35%	A	2.27	0.11	9.9	29.6	43.0	0.2	0.7	7.0
		A	2.32	0.05	10.3	23.7	46.3	0.1	0.8	10.3
		A	1.3		8.3	30.8	44.4		0.9	6.0
		A	0.98		8.8	33.7	44.1		1.0	5.9
褐铁矿型	Fe > 30% B1: SiO ₂ < 20% B2: SiO ₂ > 25%	B1	1.33		34.5	2.1	17.6	4.3	13.2	9.5
		B2	1.15		31.0	3.0	31.5	2.5	7.5	7.0
中间型	Fe 12% ~ 25% C1: MgO 20% ~ 35% C2: MgO 10% ~ 25%	C1	2.7 ~ 3.2		14.1	23	37	0.3	2.2	11.3
		C1	2.4	0.07	14.4	26.2	34.5	0.1	1.5	12.3
		C1	1.56	0.04	16.1	26.7	33.7	0.1	2.9	9.1

续表 1-4

类 型	类号	Ni	Co	Fe	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	灼减
中间型	C1	2.44	0.03	12.4	21.8	43.4	0.1	2.0	10
	C2	2.25	0.06	14.5	19.4	39.7	0.1	5.5	12.5
	C2	2.06		21.2	11.5	35.5		3.2	10
	C2	3.2	0.05	13.8	14.8	47.5		1.9	9.1
	C2	2.7	0.05	13.2	17.4	45.9		1.8	9.6
	C2	2.2	0.07	18.8	12.9	41.6		3.0	9.6
	C2	2.5	0.15	17.0	18.5	39.0		3.8	10.7

1.2 镍的性质及用途

镍是元素周期表中第Ⅷ族的元素,其在元素周期表中的位置决定了镍及其化合物的一系列物理化学性质与钴、铁相似,在亲硫和亲氧性方面接近于铜。

镍是一种银白色金属,原子序数为 28,相对原子质量为 58.71,熔点为 $(1453 \pm 1)^\circ\text{C}$,沸点为 2732°C 。其在不同条件下的密度如表 1-5 所示。

表 1-5 镍的密度

条 件	20℃	1453℃	1500℃	铸镍	电解镍	镍丸	化学纯
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	8.908	7.9	7.76	8.8	8.9	8.4	9.04(± 0.03)

镍的化合物在自然界里有三种基本形态,即镍的氧化物、硫化物和砷化物。其氧化物有氧化亚镍(NiO)、四氧化三镍(Ni_3O_4)及三氧化二镍(Ni_2O_3)。三氧化二镍仅在低温时稳定,加热至 $400 \sim 450^\circ\text{C}$,则离解为四氧化三镍,进一步升温则变为氧化亚镍。氧化亚镍的熔点为 $1650 \sim 1660^\circ\text{C}$,很容易被 C 或 CO 还原。氧化亚镍与 CoO 和 FeO 一样,可形成 $\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $2\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2$ 两类硅酸盐化合物,但 $\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2$ 不稳定。氧化亚镍能溶于硫酸、亚硫酸、盐酸和硝酸等溶液中,形成绿色的两价镍盐。

镍在大气中不易生锈,能抵抗苛性碱的腐蚀。如大气实验结果表明,99%纯度的镍在 20 年不生锈痕,无论在水溶液或熔盐内镍抵抗苛

性碱的能力都很强;在沸腾的 50% 苛性钠溶液中每年的腐蚀速度不超过 $25\text{ }\mu\text{m}$;对于盐类溶液,只容易受到氧化性盐类如氯化高铁或次氯酸铁盐的侵蚀。在空气或氧气中,镍表面上形成一层 NiO 薄膜,可防止进一步氧化。含硫气体对镍有严重腐蚀作用,尤其是在镍与硫化镍 Ni_3S_2 的共晶温度 643°C 以上时更甚。在 500°C 以下时镍与氯气无显著作用。

镍具有高度的化学稳定性,加热至 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 时仍不氧化。镍能耐氟、碱、盐和多种有机物质的腐蚀,在浓硝酸中表面钝化而具有耐蚀性,在盐酸、稀硫酸和稀硝酸中反应缓慢。镍系磁性金属,具有良好的韧性,有足够的机械强度,能经受各种类型的机械加工如压延、压磨、焊接等。

纯镍特别是镍合金在国民经济中获得广泛应用。镍具有良好的磨光性能,故纯镍用于镀镍技术中。纯镍还用在雷达、电解、原子能工业、远距离控制等现代新技术领域。在火箭技术中,超级镍或镍合金用作高温结构材料。

镍粉是粉末冶金中制造多种含镍零件的原料,在化学工业中广泛用作催化剂。

镍的化合物也有重要用途。硫酸镍主要用于制备镀镍的电解液,蚁酸镍则用于油脂的氢化,氢氧化亚镍用于制备碱性电池,硝酸镍还可以在陶瓷工业中用作棕色颜料。但是,纯镍金属和镍盐在现代工业用途中消耗不多,主要是制成合金使用。

概括起来镍的用途可分为六类:

(1) 制作金属材料。包括制作不锈钢、耐热合金钢和多种镍合金等约 3000 余种金属材料,约占消费总量的 70% 以上,其中典型含镍金属材料有:

1) 镍-铬基合金。如康镍合金,含 Ni 80%、 Cr 14%。该合金耐高温,抗断裂强度大,专用于制作燃气轮机、喷气发动机等。

2) 镍-铬-钴合金。如 IN-939,含 Ni 50%、 Cr 22.5%、 Co 19%。其机械强度大,耐海水腐蚀性强,专用于制作海洋舰船的涡轮发动机。

3) 镍-铬-钼合金。如 IN-586,含 Ni 65%、 Cr 25%、 Mo 10%。其为耐高温合金,在 1050°C 时仍不氧化发脆,特别是焊接性能较佳。

4) 铜-镍合金。如 IN-868,含 Ni 15%、 Cu 80%。其耐蚀、导热

和压延性能俱佳,广泛用于船舶和化学工业。

5) 钛-镍形状记忆合金。特点是在控温时能恢复原有形状,应用于医疗器械方面。

6) 储氢合金。此为金属间化合物,其特点是能在室温下吸收氢气生成氢化物,加热到一定温度时,又可将吸收的氢气释放出来,这一特性为热核反应及太阳能的能量储存及输送提供了较大的灵活性。此类合金种类颇多。

(2) 用于电镀。其用量约占镍总消费量的 15%。

(3) 在石油化工的氢化过程中作催化剂。在煤的气化过程中,专用 CO 和 H₂ 合成甲烷时发生下列反应: $\text{CO} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (温度 800℃ 加催化剂),常用的催化剂为高度分散在氧化铝基体上的镍复合材料(Ni 25% ~ 27%),这种催化剂不易被 H₂S、SO₂ 等毒化。

(4) 用作化学电源,是制作电源的材料。如在工业上已生产的 Cd-Ni、Fe-Ni、Zn-Ni 电池和 H₂-Ni 密封电池。

(5) 制作颜料和染料。其最主要的是组成黄橙色颜料,该颜料由 TiO₂、NiO 和 Sb₂O₃ 的混合料在 800℃ 以下煅烧而成,覆盖能力强,具有金红石或尖晶石结构,故化学性质稳定。

(6) 制作陶瓷和铁素体。如陶瓷工业上常用 NiO 作着色剂,此外,还能增加料坯与铁素体间的黏结性,并使料坯表面光洁致密。铁素体是一种较好的陶瓷材料,主要用于高频电气设备。

1.3 世界镍的市场消费结构

世界镍的市场消费结构如表 1-6 和表 1-7 所示。

表 1-6 镍的消费结构

年份	国别	消费结构/%						
		不锈钢	电池	电镀	合金及铸造	有色金属及合金	化学品	其他
2007	国际	65		8		12	5	10
2007	中国	51.3	8.4	26		8.5		5.8
2008	中国	69	5	15	8			3
2009	中国	77	4	10	7			2

表 1-7 世界镍产量和不锈钢产量

年 份	镍产量/kt	不锈钢产量/kt
2006	1360	28000
2007	1444	28510
2008	1407	26410
2009	1260(估计)	23900(估计)
2010	1427(估计)	27000(估计)
2011		30000(估计)

1.4 氧化镍矿生产镍铁基本工艺

实践表明,使用氧化镍矿为主料,采用还原电炉进行初炼、转炉或氧化型电炉进行精炼的火法镍铁生产工艺是合理的,被越来越广泛地采用,这也是本书后面章节的主要内容,此处不再赘述。

1.5 金属氧化还原基本理论

深入研究金属氧化还原的基本原理对制定合理的金属提取和精炼方法,开发研制相关的工艺及设备,预见性地控制生产过程具有重要的作用。

1.5.1 氧化还原热力学

元素氧化(还原)热力学主要是研究元素氧化(还原)趋势及元素氧化(还原)顺序和程度。凡此都是由元素与氧亲和力大小决定的,并与成分、温度和压力有关。与任何一种自发反应过程一样,金属的氧化(还原)趋势可以用氧化物生成自由能变量 ΔG 表示。

$\Delta G^\ominus$ 不仅是衡量标准状态下氧化物还原、金属氧化趋势的判据,也是衡量标准状态下氧化物稳定性大小的尺度。某一金属氧化物的 $\Delta G^\ominus$ 值越小或越负,则该元素与氧的亲和力越大,氧化反应的趋势也越大,其氧化物就越稳定,即其被还原倾向越小。

基本理论表明,某一氧化物的 $\Delta G^\ominus$ 值仅取决于温度,即可以表示为 $\Delta G^\ominus = f(T)$ 。为方便计算和作图,经回归分析处理后得出适用于一

负值,说明在标准状态下各元素的氧化反应在热力学上均为自动过程。从各直线之间的相互位置比较来看,直线的位置越低, ΔG° 值越小,金属的氧化趋势越大,即其氧化物越稳定,或者说氧化物越难还原。如镁、铝、钙易氧化,其氧化物难还原。反之,直线位置越高, ΔG° 值越大,如铜、铅、镍金属难氧化,其氧化物易还原。根据直线之间的位置关系可以知道元素的氧化和还原顺序。由图 1-1 可见,在熔炼温度范围内,各元素氧化先后的大致顺序是:钙、镁、铝、钛、硅、钒、锰、铬、铁、钴、镍、铅、铜等。同理,它们的氧化物的还原顺序正好相反,即由铜、铅、镍至铝、镁、钙。

总之,在标准状态下,金属的氧化趋势、氧化顺序和可能的氧化烧损程度,一般可用氧化物的标准生成自由能变量 ΔG° 作判断,通常 ΔG° 越小,元素氧化趋势越大,氧化物越稳定。但在实际熔炼条件下,元素的氧化反应不仅与 ΔG° 有关,还受反应物活度和分压的影响。改变反应物或生成物活度及炉气中反应物的分压,会影响反应进行的顺序、趋势和限度,甚至改变反应进行的方向,成为控制或调整氧化还原反应的理论依据。

1.5.2 氧化还原动力学

研究氧化还原反应动力学的主要目的之一,是要弄清在熔炼条件下,氧化反应机制、限制性环节及影响氧化速度的诸多因素(温度、浓度、氧化膜结构及性质等),以便针对具体情况改善熔炼条件,控制氧化速度,尽量减少金属的氧化烧损。

金属氧化膜结构理论认为,金属的氧化过程由下述主要环节构成:

(1) 氧由气相通过边界层向氧-氧化膜界面扩散,即外扩散。气相中氧主要依靠对流传质而不是浓差扩散,成分较均匀。由于固相对气相的摩擦阻力和氧化反应消耗了氧,在氧-氧化膜界面附近的气相中,存在一个有氧浓度差的气流层即边界层。边界层中气流是层流运动,在垂直于气流的方向上几乎不存在对流传质,氧主要依靠浓度扩散。

(2) 氧通过固体氧化膜向氧化膜-金属界面扩散,即内扩散。氧