

文章编号: 1004-0609(1999)04-0805-06

硫化镍精矿熔炼的热力学分析^①

张传福 刘海霞 钟大龙 曾德文
(中南工业大学 有色冶金系, 长沙 410083)

摘要: 广泛地搜集了 Ni-Cu-Fe-S-O 体系热力学数据, 严格地进行了筛选, 并充分考虑各物质的分解温度, 借助已开发的优势区图自动绘制系统, 完整地绘制了 Ni-S-O, Cu-S-O, Fe-S-O, Ni-Cu-S-O 和 Ni-Fe-S-O 几个体系不同温度下的 $\lg p_{\text{SO}_2} - \lg p_{\text{O}_2}$ 优势区图。从一系列优势区图发现, 在高温下(1500 K 以上), 镍冶炼过程的稳定成分主要是金属、低价金属硫化物、低价金属氧化物, 其它物种均会发生分解。从理论上重新阐述了镍高温火法熔炼的热力学原理。

关键词: Ni-Cu-Fe-S-O 系; 热力学数据; 优势区图; 热力学分析

中图分类号: TF801

文献标识码: A

自然界中含镍的矿物主要是硫化矿物, 火法冶金是生产镍的主要工艺流程。镍的闪速熔炼技术是现代熔炼的一门先进技术, 特别是我国的合成镍闪速炉, 它集闪速炉和贫化电炉为一体, 首次在国际上实现了计算机在线控制, 使两种完全不同的冶金过程在同一炉内完成。镍的闪速熔炼与硫化铜矿的相似, 本质上都是借助于氧化和造渣以除铁脱硫。但是由于镍与铜化学活性的差异, 导致了镍的熔炼与铜有很大的差异。镍的造钼熔炼过程得到的冰镍不是金属硫化物的共熔体, 而是溶解有金属的硫化物共熔体, 是一种金属化冰镍; 镍吹炼的产物不是粗镍, 而是含高硫(10%~20%)和高铁(0.5%~3%)的铜镍钼, 即高冰镍。

镍冶炼的特殊性主要是由于镍及含镍化合物的热力学性质决定的。本文在广泛搜集可靠数据的基础上, 借助于已开发的优势区图计算机绘制系统, 首次完整地绘制了 1500~1800 K 温度范围内的 Ni-S-O, Cu-S-O, Fe-S-O, Ni-Cu-S-O 和 Ni-Fe-S-O 等体系的 $\lg p_{\text{SO}_2} - \lg p_{\text{O}_2}$ 优势区图。旨在从优势区图的角度来重新分析镍冶炼高温过程中硫化矿熔炼的基本原理。

1 数据的收集与选择

本文的数据主要取自文献[1], 对文献[1~7]中有关 Ni-Cu-Fe-S-O 系的热力学数据进行了严格的筛选, 对于不可靠的数据没有收录。查得 Ni-Cu-Fe-S-O 系在高温下可能的物种(主要是硫化物和氧化物以及 Ni 与 Fe 的复合物)有

Ni 类物种: Ni, NiO, Ni₃S₂, NiS, Ni₃S₄, NiS₂, NiSO₄, NiO·Fe₂O₃, Ni₇S₆;

Cu 类物种: Cu, CuO, Cu₂O, CuS, Cu₂S, CuSO₄, CuO·CuSO₄;

Fe 类物种: Fe, FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeS, FeS₂, FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃。

这里没有考虑非计量化合物, 因为这些化合物一般是亚稳物质, 温度较高时难以稳定存在。对于高温过程, 热力学计算中需考虑一个重要因素, 即物质的分解温度和相变温度(熔点温度), 从而确定热力学常数计算的适用范围。综合几本数据手册, 列出本计算适合的温度范围及分解温度如表 1。

① 收稿日期: 1998-08-25; 修回日期: 1998-11-11

张传福(1945-), 男, 博士, 教授, 博士生导师

2 优势区图的绘制

根据前面热力学数据的采集与选择,借助已开发的优势区图绘制系统^[8],就镍火法冶炼的特点绘制了1500 K~1800 K范围内的一系列硫氧位优势区图。

2.1 Ni-S-O, Cu-S-O, Fe-S-O 三元系的优势区温度叠加图

从表1可以看出,温度较低时,Ni类物种相当的多,这些物种均会稳定存在。图1显示了Ni-S-O系在800 K下的 $\lg p_{SO_2} - \lg p_{O_2}$ 优势

区图。当温度高于1500 K时, Ni_3S_4 和 Ni_7S_6 达到了分解温度,已经不是稳定物质;另一方面,高于这一温度的热力学计算也已经不准确了。所以绘制图形时可以将这些物质剔除,否则将得不到正确的结论。图2描述了1500和1800 K下Ni-S-O系的优势区叠加图。

同样,在高温下, $CuO \cdot CuSO_4$, $CuSO_4$, Cu_2SO_4 , CuS , CuO , $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ 也不能稳定存在,图3,4为Cu-S-O和Fe-S-O系的优势区叠加图。

从三元系优势区图可以看出,在高温下,稳定成分变得比较简单。对Cu, Ni来说,金

表1 Ni-Cu-Fe-S-O系物种名称及热力学数据计算的适用范围

Table 1 Species of Ni-Cu-Fe-S-O system and applied limit for thermodynamic calculation

Species	Temperature limit /K	Decomposition temperature /K	Melting point /K	Ref. No.
Ni	298.15~3169		1728	[1]
NiO	298.15~2228		2228	[1]
Ni_3S_2	298.15~1800		908~1079	[1, 4]
NiS	298.15~1800		1066.5~1274	[1, 4]
Ni_3S_4	298.15~630	629~630		[1, 2, 4]
NiS_2	298.15~1068		1280	[1, 3, 6]
Ni_7S_6	298.15~845			[6]
$NiSO_4$	298.15~1200	1152		[1, 4]
$NiO \cdot Fe_2O_3$	298.15~1500			[1]
Cu	298.15~2000		1357~1358	[1, 5]
Cu_2O	298.15~2000		1509~1516.7	[1, 5, 7]
CuO	298.15~1364	1359~1400		[1, 5, 7]
Cu_2S	298.15~2000		1402~1403	[1, 5]
CuS	298.15~774			[1, 4]
$CuSO_4$	298.15~1075	1075~1078		[1, 5]
$CuO \cdot CuSO_4$	298.15~1140	1140		[1]
Cu_2SO_4	298.15~700			[4]
Fe	298.15~3158		1809~1811	[1, 5, 7]
FeO	298.15~1645		1650	[1, 5, 7]
Fe_3O_4	298.15~1870		1870	[1, 5, 7]
Fe_2O_3	298.15~1735	1730~1735		[1, 5]
FeS	298.15~2000		1461~1468	[1, 5]
FeS_2	298.15~1016	1016		[1]
$FeSO_4$	298.15~944	944		[1, 5]
$Fe_2(SO_4)_3$	298.15~1005	1005 ^[1] , 1451 ^[5]		[1, 5]

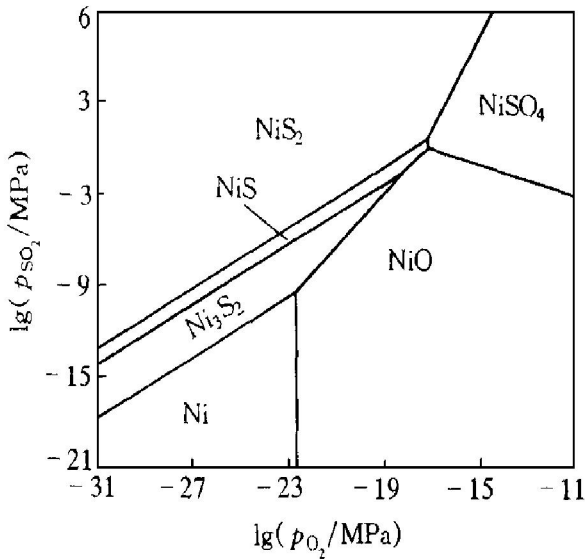


图1 Ni-S-O系800K下的优势区图

Fig. 1 Predominance area diagram of Ni-S-O system at 800 K

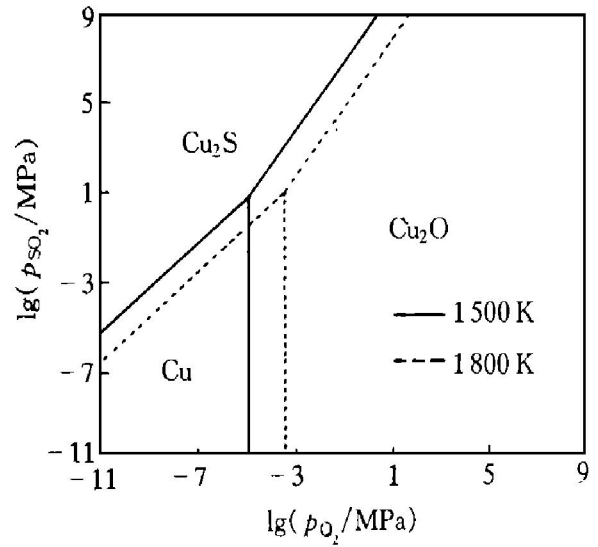


图3 Cu-S-O系1500和1800K下的叠加图

Fig. 3 Superimposed predominance area diagram of Cu-S-O system at 1500 and 1800 K

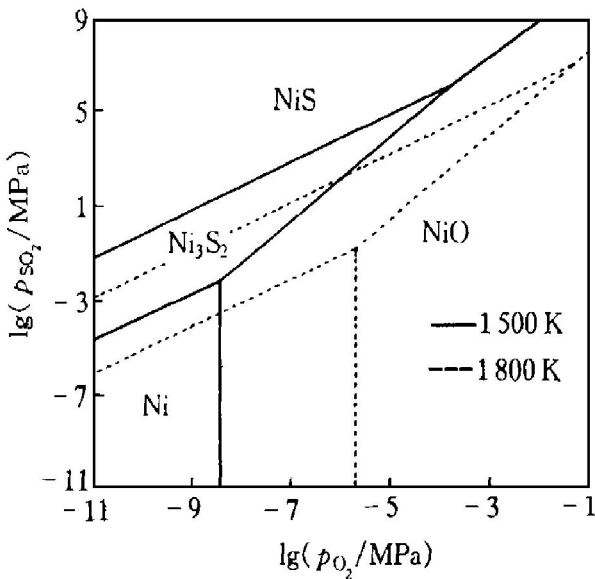


图2 Ni-S-O系1500和1800K下的叠加图

Fig. 2 Superimposed predominance area diagram of Ni-S-O system at 1500 and 1800 K

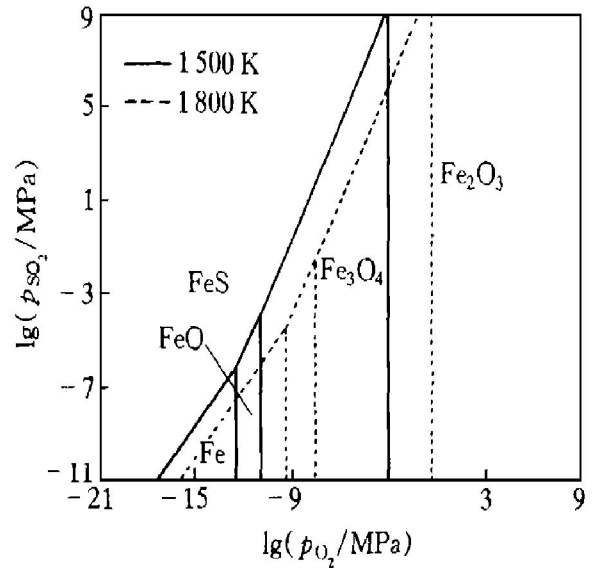


图4 Fe-S-O系1500和1800K下的叠加图

Fig. 4 Superimposed predominance area diagram of Fe-S-O system at 1500 and 1800 K

属、低价金属硫化物、低价金属氧化物的稳定区在通常的熔炼条件下均比较大, 实践证明这3种物质均会生成; 金属Fe的稳定区则相对较小, 而大都是金属氧化物和硫化物的稳定区, 还原成金属铁需要更低的氧位和硫位。高价金属硫化物和氧化物在高温下易于分解。

简单的三元系较难说明复杂矿化合物之间的影响, 所以按照两金属四元系优势区图绘制的原则^[8], 绘制了Ni-Cu-S-O和Ni-Fe-S-O系的优势区图。

2.2 Ni-Cu-S-O 四元系优势区图

铜在镍精矿中占有相当大的比例, 几乎和Ni的含量相当, 是需回收的有价金属之一。

Ni-Cu-S-O系没有多金属化合物, 该体系不存在多金属化合物的问题, 实际上相当于两个三元系的简单叠加。1500和1800K下Ni-Cu-S-O系的优势区图如图5, 6。

从Ni-Cu-S-O系的硫氧位图可以看出, 熔炼过程中铜、镍大都以硫化物共生在一起, 金属铜较金属镍的稳定区更大, 金属Cu较Ni优

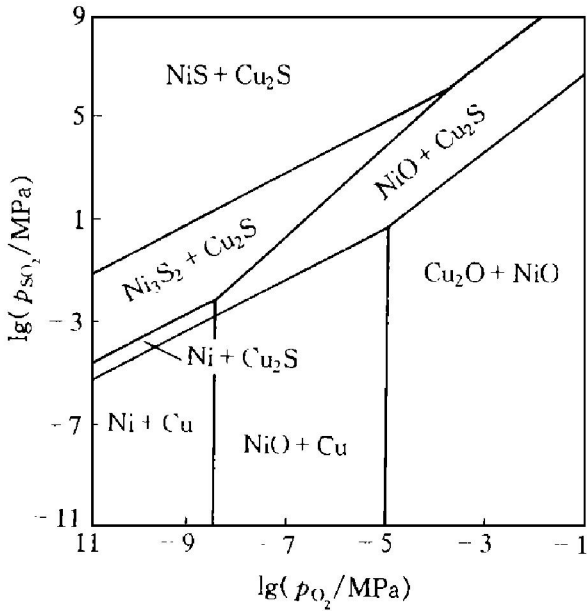


图5 Ni-Cu-S-O系在1500 K的 $\lg p_{SO_2} - \lg p_{O_2}$ 图

Fig. 5 Ni-Cu-S-O predominance area diagram with $\lg p_{SO_2} - \lg p_{O_2}$ at 1500 K

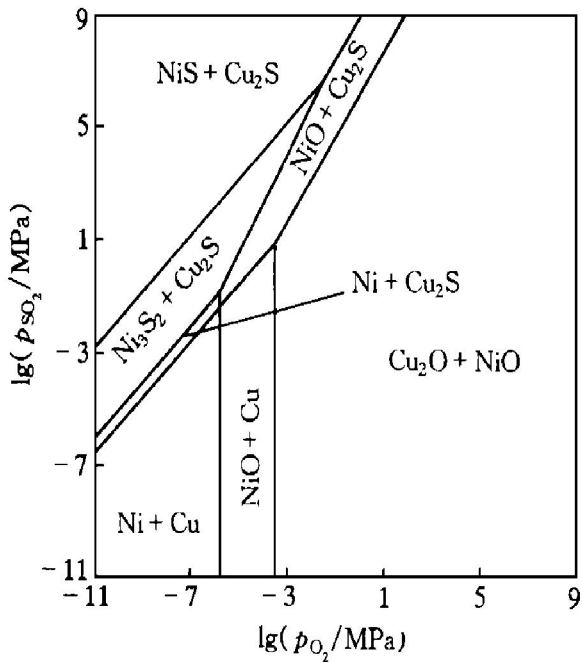


图6 Ni-Cu-S-O系在1800 K的 $\lg p_{SO_2} - \lg p_{O_2}$ 图

Fig. 6 Ni-Cu-S-O predominance area diagram with $\lg p_{SO_2} - \lg p_{O_2}$ at 1800 K

先生成。此外，还可看出，NiO的稳定区也很大。因此为了避免金属镍在渣中的物理损失和NiO的造渣损失，必须控制熔炼条件以获得适当的硫位和氧位，从而使Cu与Ni主要以硫化物的形态存在。

2.3 Ni-Fe-S-O 四元系优势区图

在Ni-Fe-S-O系中，有多金属化合物NiO·Fe₂O₃，只要NiO·Fe₂O₃尚未分解，就必须考虑它与哪类物质共存的问题。

硫化镍精矿中Fe含量一般相当高(37%~48%)，Ni品位较低(3%~10%)，Fe与Ni的原子比在3.67~16.67内变化，远远大于NiO·Fe₂O₃的原子比2，所以NiO·Fe₂O₃应被划分为Ni类物种。用金属比例 $R = Fe / (Fe + Ni) > 0.667$ 的Ni-Fe-S-O系硫氧位图来分析问题才有实际意义， $R < 0.667$ 的硫氧位图在这里只有理论意义。图7~10是Ni-Fe-S-O系在1500~1800 K的优势区图。

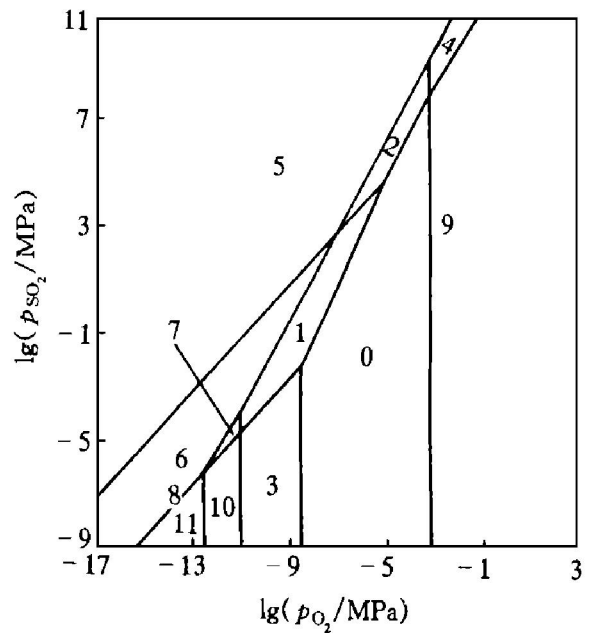


图7 Ni-Fe-S-O系在1500 K下的 $\lg p_{SO_2} - \lg p_{O_2}$ 简单叠加图

Fig. 7 Ni-Fe-S-O simple superimposed predominance area diagram with $\lg p_{SO_2} - \lg p_{O_2}$ at 1500 K (no consideration of NiO·Fe₂O₃)

- 0—Ni₃S₂+ Fe₃O₄; 1—NiO+ Fe₃O₄; 2—NiS+ Fe₃O₄;
- 3—Ni+ Fe₃O₄; 4—NiS+ FeS; 5—NiS+ Fe₂O₃;
- 6—FeS+ Ni₃S₂; 7—FeO+ Ni₃S₂; 8—Fe+ Ni₃S₂;
- 9—NiO+ Fe₂O₃; 10—Ni+ FeO; 11—Ni+ Fe

在1500 K下，NiO·Fe₂O₃是稳定存在的物质，我们按 $Fe / (Ni + Fe)$ 比来确定图形的轮廓。简单叠加图中没有考虑NiO·Fe₂O₃稳定相， $R > 0.667$ 时，NiO·Fe₂O₃划为Ni类物种，它与Fe类物种共生在一起，如图7。

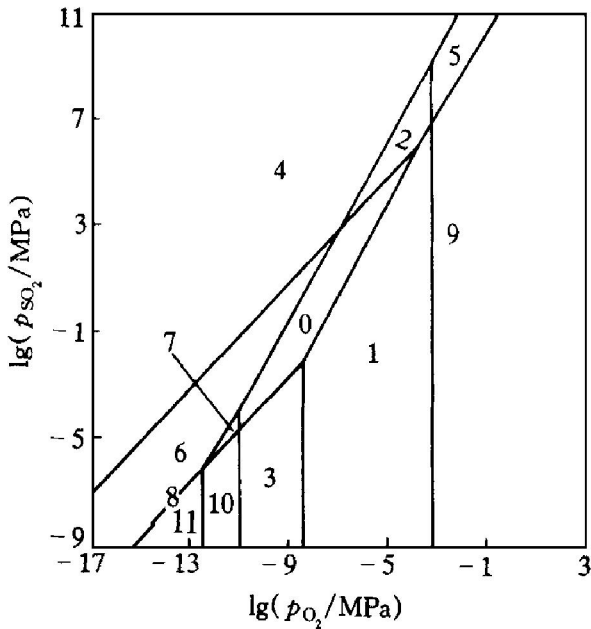


图8 Ni-Fe-S-O系在1500 K, $R > 0.667$ 时的 $\lg p_{SO_2} - \lg p_{O_2}$ 图

Fig. 8 Ni-Fe-S-O predominance area diagram with $\lg p_{SO_2} - \lg p_{O_2}$ at 1500 K ($0.667 < R < 1$)

- 0—NiO·Fe₂O₃+ Fe₃O₄; 1—Ni₃S₂+ Fe₃O₄;
- 2—NiS+ Fe₃O₄; 3—Ni+ Fe₃O₄; 4—Fe₂O₃+ NiS;
- 5—NiS+ FeS; 6—FeS+ Ni₃S₂; 7—FeO+ Ni₃S₂;
- 8—Fe+ Ni₃S₂; 9—NiO·Fe₂O₃+ Fe₂O₃;
- 10—Ni+ FeO; 11—Ni+ Fe

随着温度的升高($> 1500\text{ K}$), NiO·Fe₂O₃ 不再稳定存在, 在1800 K的Ni-Fe-S-O系稳定区图中, NiO·Fe₂O₃ 不再出现。实际上, 镍熔炼闪速炉的反应塔温度达1643 °C, 沉淀池达1465 °C^[9], 这么高的温度下, NiO·Fe₂O₃ 的分解是肯定的, 它并不会出现在冰镍中。

当SO₂的平衡分压为 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ MPa, O₂的平衡分压 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ MPa时, 从各图中可以看出, 在这样的条件下, 在1500~1800 K温度范围内, Cu和Ni以及Fe基本上是硫化物的平衡状态, 金属铜和镍生成的趋势也很大。所以镍冶炼过程中, 金属镍无论在熔炼还是吹炼过程中都会出现在冰镍中。

3 结果与讨论

针对镍闪速熔炼的具体实践, 基于严格选择的热力学数据, 借助于自行编制的计算机软

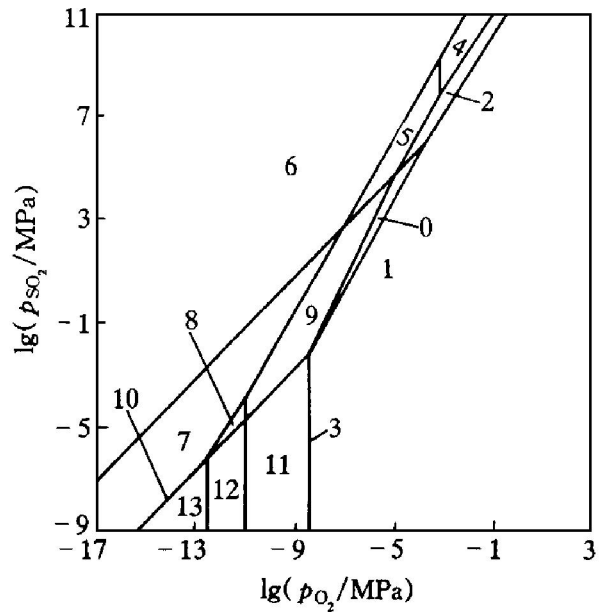


图9 Ni-Fe-S-O系在1500 K, $R < 0.667$ 时的 $\lg p_{SO_2} - \lg p_{O_2}$ 图

Fig. 9 Ni-Fe-S-O predominance area diagram with $\lg p_{SO_2} - \lg p_{O_2}$ at 1500 K ($0 < R < 0.667$)

- 0—Ni₃S₂+ NiO·Fe₂O₃; 1—NiO+ NiO·Fe₂O₃;
- 2—NiS+ NiO·Fe₂O₃; 3—Ni+ NiO·Fe₂O₃;
- 4—Fe₂O₃+ NiS; 5—NiS+ Fe₃O₄; 6—NiS+ FeS;
- 7—FeS+ Ni₃S₂; 8—FeO+ Ni₃S₂; 9—Fe₃O₄+ Ni₃S₂;
- 10. Fe+ Ni₃S₂; 11—Ni+ Fe₃O₄ NiO+ Fe₂O₃;
- 12—Ni+ FeO; 13—Ni+ Fe

件, 绘制了Ni-S-O, Cu-S-O, Fe-S-O, Ni-Cu-S-O和Ni-Fe-S-O等几个体系的 $\lg p_{SO_2} - \lg p_{O_2}$ 优势区图。从这些图能够了解镍高温冶炼过程中物种的相对稳定性。

在实际冶炼过程中, 初级产物不是粗镍而只能获得含金属镍的高冰镍。这主要是由于实际操作过程中, 熔炼过程要求熔体的流动性好。从表1中可以看出, Ni₃S₂的熔点很低, 金属镍和NiO的熔点特别高, 后两种物质的大量生成势必大大增加熔体的熔点, 从而提高操作温度, 恶化操作条件, 增加金属损失。所以实际生产中不可能把硫位降得太低。

总之, 优势区图作为分析冶金过程的工具, 只从理论上阐述了某体系物种的相对稳定性, 而物种在各相中分配情况的定量分析, 则需要依靠多相多组分平衡模型来进行计算。

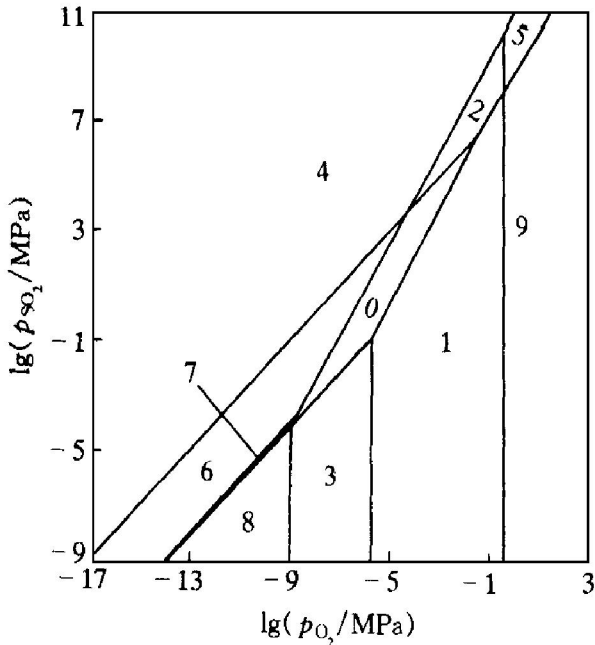


图 10 Ni-Fe-S-O 系在 1800 K 下的 $\lg p_{SO_2} - \lg p_{O_2}$ 图

Fig. 10 Ni-Fe-S-O predominance area diagram with $\lg p_{SO_2} - \lg p_{O_2}$ at 1500 K

- 0 —Ni₃S₂+ Fe₃O₄; 1 —NiO+ Fe₃O₄;
- 2 —NiS+ Fe₃O₄; 3 —Ni+ Fe₃O₄;
- 4 —FeS+ NiS; 5 —Fe₂O₃+ NiS;
- 6 —FeS+ Ni₃S₂; 7 —Fe+ Ni₃S₂;
- 8 —Ni+ Fe; 9 —NiO+ Fe₂O₃

REFERENCES

- 1 Knacke O and Kubaschewski O. Thermodynamical Properties of Inorganic Substance(Second Edition), I and II. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 1991.
- 2 Shariat M H and Behgozin S A. Calphad, 1996, 20: 47~ 67.
- 3 Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, 1989.
- 4 Pankratz L B, Stuve J M and Gohan N A. Thermodynamic Data for Mineral Technology. Bulletin US Burea of Mines, 677, 1984.
- 5 Ye Dalun(叶大伦). Handbook of Thermodynamic Data for Inorganic Substance(实用无机热力学数据手册). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981.
- 6 Frandsen F, Kim Dam-Johansen. Calphad, 1996, 20 (2): 175~ 229.
- 7 Pankratz L B. Thermodynamic Properties of Elements and Oxides. Bulletin US Burea of Mines, 672, 1982.
- 8 Zhang Chuanfu(张传福) and Liu Haixia(刘海霞). J Cent South Univ Technol (中南工业大学学报), 1998, 29(3): 241.
- 9 Shen Yongfeng (申勇峰). Master Dissertation. Changsha: Central South University of Technology, 1998.

Thermodynamical analysis of smelting process of nickel sulfides concentrate

Zhang Chuanfu, Liu Haixia, Zhong Dalong, Zeng Dewen

Department of Nonferrous Metallurgy,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

Abstract: The thermodynamical data of Ni-Cu-Fe-S-O systems were collected and strictly evaluated and the decomposition temperature of species was considered as well. With the help of predominance diagram plotting system, the predominance diagrams of Ni-S-O, Cu-S-O, Fe-S-O, Ni-Cu-S-O and Ni-Fe-S-O systems were completely plotted. It shows from all the diagrams that the predominance species during nickel smelting are metals, low valence metal sulfides and metal oxides at high temperature (above 1500 K) and other species will be decomposed. The principles of the nickel smelting process at high temperature were accordingly demonstrated.

Key words: Ni-Cu-Fe-S-O system; thermodynamical data; thermodynamical analysis; predominance diagram

(编辑 袁赛前)