文章编号:1673-9981(2012)01-0069-06

硫酸化焙烧–浸出法处理镍红土矿工艺研究*

舒方霞,刘凯华,李 辉,丛自范

沈阳有色金属研究院,辽宁 沈阳 110141

摘 要:采用硫酸化焙烧–浸出法,对从镍红土矿中提取镍、钴进行了实验研究.主要考察了酸料比、含水率、焙烧温度、焙烧时间及活化剂加入量等因素,对红土矿中镍、钴、铁浸出率的影响.结果表明,在酸料比为0.4、含水率为40%及活化剂Na_2SO_4加入量为2~3 g的条件下,采用在400 ℃下预焙烧20 min,再在700 ℃下焙烧90 min,在80 ℃下搅拌水浸1 h,镍的浸出率为85%,钴的浸出率为95%,铁的浸出率在5%以下.

关键词:硫酸化焙烧;浸出;镍红土矿;镍、钴浸出率

中图分类号:TF815 **文献标识码**:A

当前可供人类开发利用的镍资源只限于陆地的硫化镍矿和红土镍矿[1].要满足国际镍消费需求,仅靠硫化镍矿资源难以达到目的,况且硫化镍矿资源大多数均已被开发利用,而红土型镍矿储量大,矿床规模大,目前仅开发了一部分[2].随着世界对镍需求量的增长以及镍资源的短缺,开发利用红土型镍矿资源成为必然[3].目前生产镍铁合金的方法主要有火法还原、高压酸浸及常压浸出等方法.其中火法还原熔炼工艺能耗较大,且环境污染问题比较严重[4];高压酸浸法虽已实现工业化和产业化,但是由于其采用高压条件操作,对设备、规模、投资及操作控制等都有很高的要求,难以普遍推广[5];常压浸出法投资少、操作方便,但铁浸出率较高、渣量大、过滤速度慢及酸耗较高,硫酸的消耗量约为600~800 kg/t,且钴不易浸出[6].

在本文中采用硫酸化焙烧–浸出工艺处理镍红土矿,旨在通过控制一定的工艺技术条件下,实现镍、钴的优先硫酸化,使得镍、钴尽可能多地进入溶液中,铁则大部分留在残渣中,从而有选择性地提取镍、钴等有价元素.本文研究了酸料比、干矿加水率、焙烧温度、焙烧时间及活化剂加入量等因素对镍红土矿硫酸化焙烧–浸出效果的影响,以确定最佳的工艺参数.

1 实验部分

1.1 原料及方法

实验中所用到的镍红土矿来自缅甸达贡山,其主要化学成分列于表1.

表1 镍红土矿主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of nickel laterites

成 分	Ni	Co	Fe	Mn	Mg	Cr	Al	Ca	SiO_2
含量w/%	1.88	0.028	27.53	0.23	7.72	0.158	0.71	0.75	18.44

先将红土矿放置室外自然风干,经破碎后放入球磨机中加磨15 min后取出,将其充分混合均匀后贮存在密封良好的容器中.实验时每次称取100 g粉状矿样放入瓷皿中,加入一定量的水,制成固体

收稿日期:2011-03-31

* **基金项目**:国家科研院所技术开发研究专项(2009EG115063)

作者简介:舒方霞(1978-),女,湖北天门人,工程师,硕士.

颗粒含量约为60%～75%的矿浆.然后按要求称取一定量的硫酸溶液,将其缓慢匀速地加入到瓷皿中并不断搅拌,使矿浆与硫酸充分混合.虽然搅拌时产生的热有助于矿浆得到一定程度的干燥,但其仍须在110 ℃下进一步烘干.烘干后的试样具有一定硬度,将其破碎成2 mm以下的小颗粒,同时加入适量活化剂,混合均匀后将试样放入马弗炉内,分别进行一段或两段焙烧,当达到预定焙烧温度及时间后,迅速取出试样,待其冷却至室温后用水进行机械搅拌并浸出,浸出的温度为80 ℃,浸出时间为1 h,液固比为5∶1.待浸出完毕后过滤,浸出渣用热水彻底冲洗3次,滤液总体积控制在700 mL,以便进行元素分析计算.

采用原子吸收光谱法分析浸出液中的镍、钴,采用容量法滴定分析铁,根据分析结果计算镍、钴、铁的浸出率.实验中用到的试剂为浓硫酸和Na_2SO_4,它们均为分析纯试剂,水为自来水.

1.2 仪器及设备

实验中所用到的仪器及设备主要有振动磨矿机、球磨机、电子天平、远红外线干燥箱及水银触点温度计、马弗炉、pH计、可控电阻炉、真空抽滤机、搅拌器等.另有各种型号的玻璃棒、瓷皿、量筒和烧杯若干.

2 实验结果与讨论

2.1 酸料质量比的影响

取5份质量为100 g的矿样,分别配制成含水率为30%的矿浆,然后按实验要求加入数量不等的硫酸并搅拌均匀,酸化好的矿样先在400 ℃下预焙烧30 min,再在700 ℃下焙烧60 min后,进行水浸,最终通过实验数据,得到硫酸加入量对镍、钴、铁浸出率的影响曲线(图1).

从图1可见:随着硫酸用量的增加,矿石中镍、铁、钴的浸出率均随之提高;当酸料比达到一定比值时,随着硫酸用量的继续增加,镍、钴浸出率变化不大;当酸料比为0.4时,镍的浸出率可达75%以上,钴的浸出率达到92%.在实验过程中发现,随着硫酸用量的增加,浸出液的颜色越来越深,液固分离速度变慢.这是因为在硫酸用量增大的同时,也会导致物料中其他杂质元素如铁和镁的大量浸出,这对后续实验是非常不利的,而且酸用量越大,实

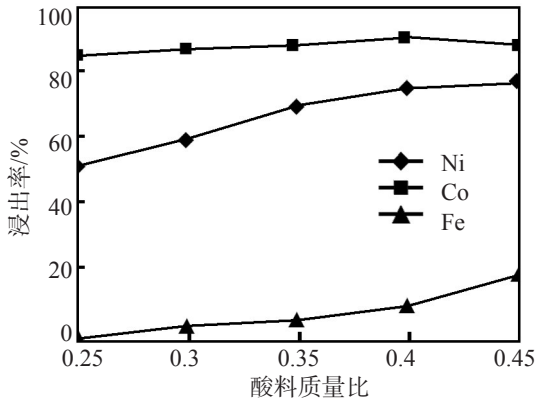

图1 酸料质量比对镍红土矿浸出效果的影响

Fig.1 Effect of the acid/material mass ratio on leaching result of nickel laterites

验成本也越高.因此,在尽可能提高镍、钴浸出率的同时保证较低的铁浸出率的前提下,酸料比以0.4为宜,即每100 g干料加入40 g硫酸.

2.2 干矿含水率的影响

取5份100 g的干矿,按实验要求加入不同的水量,然后再分别加入40 g硫酸与之混合均匀,再按2.1部分的条件进行焙烧和浸出.最终通过实验数据,得到含水率对镍、钴、铁浸出率的影响曲线(图2).

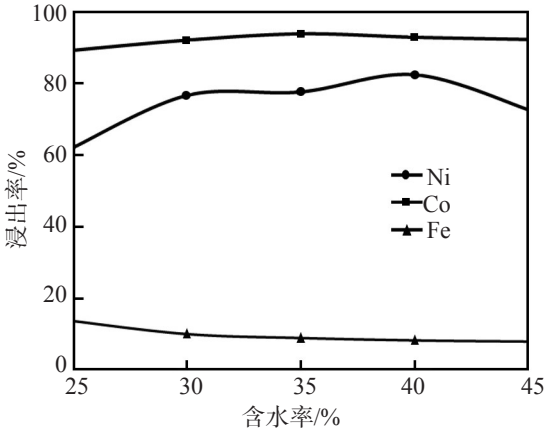

图2 含水率对镍红土矿浸出效果的影响

Fig.2 Effect of moisture content on leaching result of nickel laterites

从图2可见:矿样含水率对镍、铁浸出率的影响较大,而对钴的浸出率影响不大;当矿样含水率由25%增加至40%时,镍的浸出率显著提高,此后再继续增加矿样含水率,镍浸出率反而出现下降趋势;铁浸出率随含水率的增大略呈降低趋势,当含水率达到35%后,再增大含水率,铁浸出率变化并不明

显.这是由于矿样含水率较小时,易使酸与干矿混合不均匀,导致镍、钴浸出率较低,适当提高含水率,有助于矿样与酸混合均匀,对提高镍、钴浸出率有利.因此,适宜的含水率为40%.

2.3 焙烧温度的影响

适宜的焙烧温度是硫酸化焙烧的重要环节.实验分别考察了一段焙烧和二段焙烧两种焙烧方式下,焙烧温度对最终浸出效果的影响.为了便于比较,首先进行了一段焙烧实验.在酸料比为0.4、含水率为40%及不加入活化剂的条件下,在不同焙烧温度下焙烧60 min.通过实验数据,得到一段焙烧温度对镍、钴、铁浸出率影响的曲线(图3).

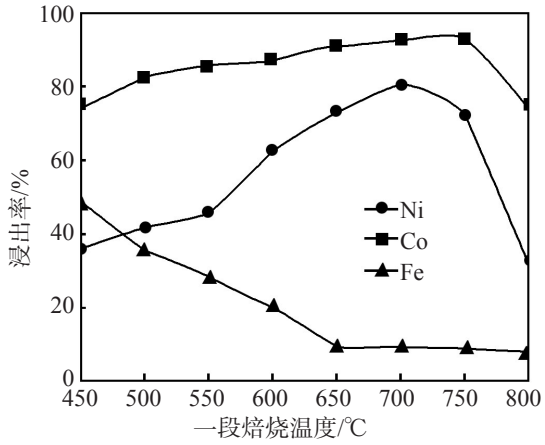

图3 一段焙烧温度对红土矿浸出效果的影响

Fig.3 Effect of one-step roasting temperature on leaching result of nickel laterites

从图3可见,随着温度的升高,镍、钴浸出率先增大后降低,当温度超过700 ℃时,镍、钴浸出率显著降低.这是因为在高温下,部分$NiSO_4$和$CoSO_4$发生了不同程度的分解而导致的.从图3还可见,铁的浸出率随着温度的升高是逐渐降低的,当温度高于700 ℃时,降低的趋势逐渐趋于平缓.

根据相关文献资料可知[7],在较低温度下预焙烧可使部分可溶性的硫酸铁转变为不溶性的碱式硫酸铁$Fe(OH)SO_4$,从而有助于选择性提取镍、钴.由此可知,预焙烧温度宜选择在400 ~ 500 ℃.

在酸料比为0.4、含水率为40%及不加入活化剂的条件下,将试样在400 ℃预热30 min,再在不同焙烧温度下焙烧60 min.通过实验数据,得到二段焙烧温度对镍、钴、铁浸出率影响的曲线(图4).

从图4可见,经二段焙烧后镍、钴的浸出率与一段焙烧的相比,均有了较明显地提高,而铁的浸出

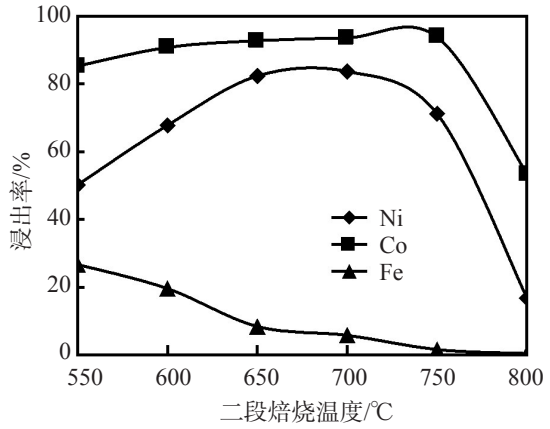

图4 二段焙烧温度对红土矿浸出效果的影响

Fig.4 Effect of two-step roasting temperature on leaching result of nickel laterites

率则大幅度降低.随着温度的升高,镍浸出率先逐渐增大,在700 ℃时为转折点,此时镍浸出率达到最大值83.7%,此后继续升高温度,浸出率开始降低,当温度为800 ℃时镍浸出率仅为16.8%,表明此时绝大部分的$NiSO_4$都发生了分解.钴浸出率变化趋势也与镍的类似,只是转折点在750 ℃,此时钴浸出率达到最大值93.9%,此后随温度升高也开始呈下降趋势,但降低幅度不如镍的大,当温度为800 ℃时浸出率为53.5%.这可能是因为$CoSO_4$分解温度要比$NiSO_4$高的缘故,故在相同的温度下$CoSO_4$的稳定性强于$NiSO_4$.在二段焙烧过程中,铁的浸出率随着温度升高一直呈降低趋势,由26.7%下降到0.4%.这表明,大部分的$Fe_2(SO_4)_3$都发生了分解,生成Fe_2O_3且留在了浸出渣中,从而使得铁浸出率急剧降低.

图5为二段焙烧后矿样的XRD图谱.从图5可

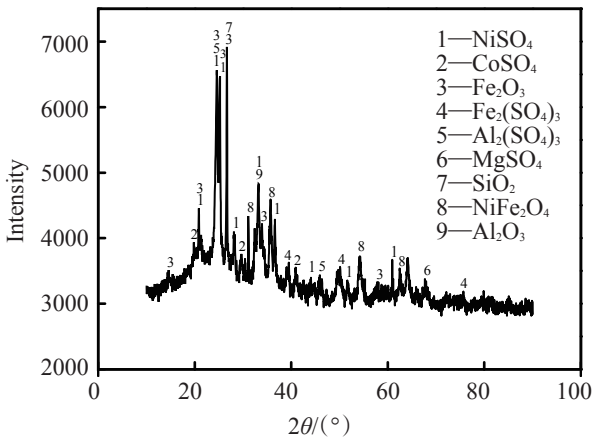

图5 焙烧矿样XRD图谱

Fig.5 XRD pattern of roasted ore sample

以看出，矿样经硫酸化焙烧后，钴几乎完全转变成$CoSO_4$，而大部分镍转变为$NiSO_4$，一小部分镍转变为铁酸镍，大部分铁以Fe_2O_3形式存在，还有一少部分铁以$Fe_2(SO_4)_3$形式存在. 铁酸镍为$NiSO_4$与Fe_2O_3的化合物，比纯$NiSO_4$更难于分解，稳定性更强，在有Fe_2O_3存在的情况下，这种产物是不可避免的[8].

实验结果证实，采用在400 ℃下预热，再在700 ℃下焙烧的两段焙烧工艺，可达到镍、钴有效硫酸化的目的，从而提高镍、钴浸出率，降低铁浸出率. 二段焙烧后矿样的XRD图谱（图5）的分析结果也证明了这一点.

2.4 焙烧时间的影响

焙烧时间是考察在最低铁浸出率下，达到最大的镍、钴浸出率的重要因素，实验首先考察了低温段焙烧时间对镍、钴、铁浸出率的影响. 在酸料比为0.4、含水率为40%及不加入活化剂的情况下，试样在400 ℃下预热一定时间. 最终通过实验数据，得到预焙烧时间对镍、钴、铁浸出率影响的曲线（图6）.

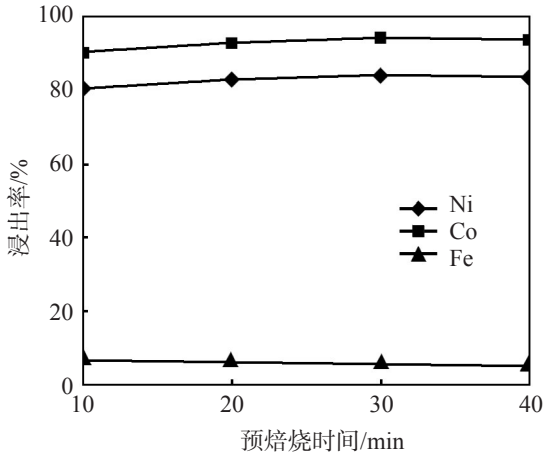

图6 预焙烧时间对镍红土矿浸出效果的影响

Fig.6 Effect of pre-roasting time on leaching result of nickel laterites

从图6可以看出，预焙烧时间对镍、钴、铁的浸出率影响不大，焙烧20 min与焙烧10 min相比，镍、钴浸出率略有提高，继续再延长焙烧时间，两者的浸出率变化不明显，与此同时，铁浸出率几乎无变化. 表明延长预焙烧时间意义不大. 当低温段焙烧时间为20 min时，镍的浸出率达到82.7%，钴浸出率达到92.5%，故选预焙烧时间为20 min.

确定了预焙烧时间后，继续考察高温焙烧时间对镍、钴、铁浸出率的影响. 在酸料比0.4、含水率40%及不加入活化剂的情况下，试样先在400 ℃下预热20 min，再在700 ℃下焙烧一定时间. 最终通过实验数据，得到高温焙烧时间对镍、钴、铁浸出率影响的曲线（图7）.

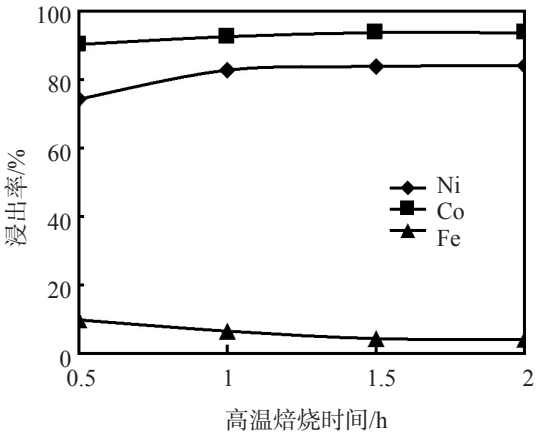

图7 高温焙烧时间对镍红土矿浸出效果的影响

Fig.7 Effect of high temperature roasting time on leaching result of nickel laterites

从图7可以看出，高温段焙烧时间对镍浸出率的影响较预焙烧时间明显，焙烧0.5 h与焙烧1 h相比，镍的浸出率从77.2%提高到82.7%，焙烧1.5 h时，镍的浸出率达到83.8%，此后继续延长焙烧时间，镍的浸出率变化不大；钴的浸出率随焙烧时间的延长变化不太明显，当焙烧时间为1 h时，钴的浸出率略有提高，此后钴浸出率的变化不太明显；铁的浸出率随高温焙烧时间的延长明显呈降低趋势，这一点与预焙烧时间对铁浸出率的影响规律截然不同，当焙烧时间超过1.5 h后，铁浸出率降低的趋势趋于平缓. 在700 ℃下焙烧1.5 h，镍浸出率达到83.8%、钴浸出率达到93.7%、铁浸出率仅为4.3%. 综上所述可知，低温预焙烧时间为20 min，高温焙烧时间为90 min，镍、钴浸出率即可达到一个较佳值，并保证铁的浸出率较低.

2.5 添加剂的影响

前期一些研究结果表明[9]，在硫酸化焙烧过程中，碱金属盐类的加入可起到明显的活化作用，大大地提高镍、钴等有价金属的酸化率. 在酸料比为0.4、含水率为40%，以及在400 ℃下焙烧20 min，再在700 ℃下焙烧90 min的条件下，对Na_2SO_4的活化作用进行了一系列考察实验. 图8为硫酸钠加入量对镍红土矿浸出效果的影响.

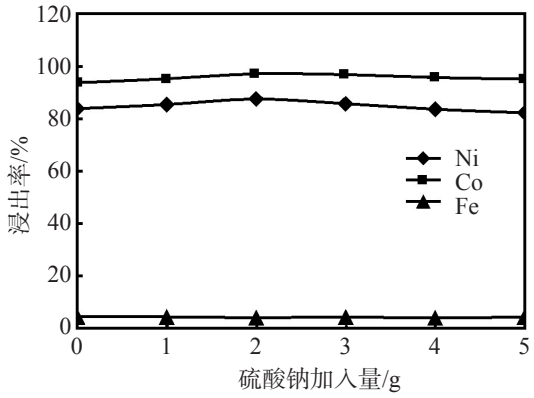

图8 硫酸钠加入量对镍红土矿浸出效果的影响

Fig.8 Effect of Na2SO4 addition on leaching result of nickel laterites

从图8可见:随着硫酸钠加入量的增加,镍、钴浸出率均是先增大后减小,而铁的浸出率变化不大,曲线较平缓;当硫酸钠加入量为2 g时,镍、钴浸出率分别达到87.5%和97.1%,当硫酸钠的加入量继续增大时,镍、钴浸出率均呈下降趋势.在实验过程中发现,加入一定量的硫酸钠后,经焙烧-浸出后的液固分离速度比未加入硫酸钠时明显加快,矿样的过滤性能大大改善.当硫酸钠加入量为5 g时,矿样最好过滤,但此时镍、钴浸出率却均有一定程度的降低.因此,根据实验情况,硫酸钠的适宜加入量为2~3 g.

根据所得最佳条件进行验证试验,在酸料比为0.4、干矿加水率为40%及Na_2SO_4加入量为2~3 g条件下,矿样先在400 ℃下预焙烧20 min,再在700 ℃下焙烧90 min后进行搅拌浸出,其中浸出温度为80 ℃、浸出时间为1 h、浸出液固比5∶1,镍浸出率可达85%、钴浸出率可达95%,而铁浸出率可控制在5%以下.

3 结 论

(1)对于缅甸达贡山镍红土矿,以硫酸作酸化剂,采用两段焙烧后搅拌浸出工艺较为合理,镍、钴的选择性硫酸化效果比较理想,达到了镍、钴与铁初步分离的目的.

(2)保持矿样一定的湿度、添加适量的活化剂以及在400 ℃下先预焙烧一段时间的方式有助于镍、钴的优先硫酸化,在铁浸出率较低,且变化不大的情况下,镍、钴浸出率有着明显地提高.

(3)在酸料比为0.4、干矿加水率为40%及Na_2SO_4加入量2~3 g条件下,矿样先在400 ℃下预焙烧20 min,再在700 ℃下焙烧90 min后进行搅拌浸出,镍的浸出率可达85%、钴的浸出率可达95%,而铁的浸出率可控制在5%以下.

参考文献:

[1] MOSKALYK R R, ALFANTAZI A M.Nickel laterite processing and electrowinning practice[J]. Minerals Engineering,2002,15:593-605.

[2] 朱景和.世界镍红土矿开发与利用的技术分析[J].中国金属通报,2007,35:22.

[3] 王成彦,尹飞,陈永强.国内外红土镍矿处理技术及进展[J].中国有色金属学报,2008,18(1):S1.

[4] 兰兴华.从镍红土矿中回收镍的技术进展[J].世界有色金属,2007(4):27.

[5] MCDONALD R G, WHITTINGTON B I. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review (I) : sulphuric acid technologies[J]. Hydrometallurgy,2008,91:35-55.

[6] HARRIS B, MAGEE J. Atmospheric chloride leaching: the way forward for nickel laterites[C]//2003 International Symposium on Hydrometallurgy.Vancouver: TMS, 2003: 24-27.

[7] VALIX M, CHEUNG W H. Study of phase transformation of laterite ores at high temperature[J]. Minerals Engineering,2002,15:607-612.

[8] SWAMY Y V, KAR B B, MOHANTY J K. Physico-chemical characterization and sulphatization roasting of low-grade nickeliferous laterites[J]. Hydrometallurgy,2003,69:89-98.

[9] GUO Xueyi, LI Dong, KYUNG P, et al. Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation-roasting-leaching process[J]. Hydrometallurgy,2009, 99: 144-150.

Study on treatment technology of nickel laterites with sulfation-roasting-leaching method

SHU Fangxia, LIU Kaihua, LI Hui, CONG Zifan
Shenyang Research Institute of Nonferrous Metals, *Shenyang* 110141, *China*

Abstract: The process of extracting nickel and cobalt from nickel laterites with sulfation-roasting-leaching method was investigated. The influences of the acid/material ratio, the rate of water content, roasting temperature, roasting time, the amount of active agent on the leaching rate of nickel, cobalt and iron were studied experimentally. The results showed that under the acidizing conditions of the acid/material ratio 0.4 and moisture content 40%, the nickel leaching rate reached 85%, the cobalt leaching rate reached 95%, and the iron leaching rate was below 5% by using two-stage roasting process of pre-roasting at 400 ℃ for 20 minutes and roasting at 700 ℃ for 90 minutes with adding 2-3 g Na_2SO_4, leaching with water at 80 ℃ for 1 hour.

Key words: sulfation-roasting; leaching; nickel laterites; nickel cobalt leaching rate