文章编号:1005 - 7854(2007)03 - 0029 - 04

低品位红土镍矿还原焙砂氨浸试验研究

尹 飞,阮书锋,江培海,王成彦,陈永强

(北京矿冶研究总院,北京 100044)

摘 要:本研究采用选择性还原焙烧—氨浸工艺从低品位红土镍矿中综合提取镍、钴、铁,重点介绍了该工艺氨浸的试验研究。确定的最佳工艺条件为:NH_3、CO_2 为 90g/L、60g/L,焙砂粒度 - 0.074mm 占 80 %,液固比为 2∶1(mL/g),浸出初始温度为 25 ℃左右,浸出终点电位大于 - 100mV。综合试验的镍、钴浸出率分别为 89.87 %和 62.20 %。研究表明,在常温常压下采用氨浸法不但可以有效地回收镍、钴、铁,而且浸出剂可以循环使用,设备运行安全可靠,可取得较好的经济效益。

关键词:氨浸;焙砂;低品位红土镍矿;镍、钴提取

中图分类号:TF815;TF111.31⁺1 **文献标识码**:A

EXPERIMENTAL STUDY ON ROASTED ORE OF POOR NICKELIFEROUS LATERITE ORE WITH AMMONIA LEACHING TECHNOLOGY

YIN Fei, RUAN Shu-feng, JIANG Pei-hai, WANG Cheng-yan, CHEN Yong-qiang

(Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, *China)*

ABSTRACT: The process of selective reduction roasting-ammonia leaching is adopted to extract nickel, cobalt and recover iron from low grade nickeliferous laterite ore. In this paper, the ammonia leaching experimental test is chiefly introduced. The optimal process conditions are as follows: NH_3/CO_2 concentration ratio is 90g/L、60g/L, the percentage of - 0.074mm roasted ore is approximately 80 %, liquid and solid ratio is 2∶1(mL/g), leaching preliminary temperature is 25 ℃, ending leaching potential is higher than - 100mV. In integrated conditions tests on the above conditions, leaching rate of Ni and Co is 89.87 % and 62.20 % respectively. The results show that not only Ni、Co and Fe can be effectively reclaimed, but also leaching agent can be recycled at ambient temperature and pressure in ammonia leaching processs. So the equipment operation activity is safe and dependable. The good economic benefit can be obtained from the process.

KEY WORDS: ammonia leaching; roasted ore; low grade nickeliferous laterite ore; nickel and cobalt extraction

1 引 言

世界镍的陆基储量约为 4.7 亿 t,其中 39.4 %为硫化矿,60.6 %为氧化矿,而世界镍产量中约 70 %的镍是从硫化矿中提取[1]。随着可经济利用的硫化镍资源日益枯竭,氧化镍矿的经济开发成了当今镍冶金的讨论热点。我国镍矿主要是硫化铜镍矿,占全国总保有储量的 86 %,其次是红土镍矿,占全国总保有储量的 9.6 %[2-3]。我国氧化镍矿储量较少,而且品位比较低,与国外氧化镍矿储量大、品位高的相比,开发利用有一定难度。

还原焙烧 - 氨浸工艺又称 Caron 法,由 Caron 教授发明[4],并最早应用于古巴尼加罗(Nicaro)冶炼厂。所谓氨浸,是指在氨性溶液中将焙砂中的镍、钴以氨络离子的形式浸出,而铁、镁等存在于渣中,从而达到镍、钴与铁等的初步分离。本研究是在低品位红土镍矿选择性还原焙烧试验研究[5]的基础

收稿日期:2007 - 05 - 11
基金项目:国家自然科学基金资助项目(项目号 50674014)。
作者简介:尹 飞,有色冶金研究所工程师。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

上进行的氨浸试验研究。

2 试验原料与方法

2.1 试验原料

试验用低品位红土镍矿焙砂主要化学成分为(%):Fe 43.13,Ni 1.07,Co 0.083,MgO 2.72,SiO_2 24.29,CaO 1.40,Cr 3.65,As 0.42。焙砂主要矿物组成为:金属镍、钴、铁形成的合金、磁铁矿、浮氏铁、脉石。

2.2 试验设备及方法

试验设备主要有:五口圆底烧瓶,加热装置,控温继电器,温度计,搅拌装置,饱和甘汞-铂电极,电位差计,空气压缩机,气体流量计,过滤装置,烘箱等。

试验方法:称取一定量焙砂置于五口圆底烧瓶内,将按一定的 NH_3/CO_2 浓度比配制的溶液倒入圆底烧瓶中,置于加热装置上加热至设定温度,预浸(不通空气,慢速搅拌浸出)30min,并用饱和甘汞-铂电极测量浸出系统电位。预浸后,通空气,并快速搅拌,氧化浸出一定时间,过滤,并冲洗3～4次,渣置于烘箱中,低于60 ℃烘干,称重,分析渣中镍、钴含量,计算镍、钴浸出率。

3 氨浸基本原理

焙砂中镍、钴主要以金属形态存在,在氨-碳酸铵溶液(简称AAC溶液)中,鼓入空气将主要发生以下浸出反应:

$$Ni + 1/2O_2 + nNH_3 + CO_2 = Ni(NH_3)_n^{2+} + CO_3^{2-} \quad (1)$$

$$Co + 1/2O_2 + nNH_3 + CO_2 = Co(NH_3)_n^{2+} + CO_3^{2-} \quad (2)$$

$$2Co(NH_3)_n^{2+} + 1/2O_2 + CO_2 = 2Co(NH_3)_n^{3+} + CO_3^{2-} \quad (3)$$

焙砂中的铁主要为 Fe_3O_4,此外还有一部分可溶性浮氏体(FeO)或金属铁相,分别以如下反应进入溶液:

$$Fe + 1/2O_2 + nNH_3 + CO_2 = Fe(NH_3)_n^{2+} + CO_3^{2-} \quad (4)$$

$$FeO + nNH_3 + CO_2 = Fe(NH_3)_n^{2+} + CO_3^{2-} \quad (5)$$

而二价铁氨络离子不稳定,在氧化条件下将发生水解,以氢氧化铁的形式析出并沉淀进入渣中,反应如下:

$$4Fe(NH_3)_n^{2+} + 10H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3\downarrow + 4(n-2)NH_3 + 8NH_4^+ \quad (6)$$

4 试验结果与讨论

4.1 NH_3/CO_2 浓度比的影响

焙砂的浸出过程主要是镍、钴与氨络合的过程,CO_3^{2-} 在溶液中作缓冲剂,调节溶液pH值,保证浸出过程溶液pH值维持在9～11。浸出条件为:温度50 ℃,L/S(液固比)为4∶1(mL/g),氧化浸出时间150min。浸出结果见表1。

表1 NH_3/CO_2 浓度比对浸出的影响

Table 1 Effect of concentration ratio of NH_3/CO_2 on leaching

溶液 NH_3/CO_2 /〔(g·L⁻¹)/(g·L⁻¹)〕	渣率/%	渣成分/%		浸出率/%	
		Ni	Co	Ni	Co
60/30	103.2	0.14	0.048	86.50	40.32
70/40	103.3	0.12	0.042	88.41	47.71
80/50	104.1	0.12	0.040	88.42	50.44
90/60	103.6	0.11	0.037	89.35	53.82
136/88	102.7	0.022	0.022	97.89	72.79

表1结果表明,随着氨浓度增加,镍、钴浸出率均有所增大。当氨浓度为70～90 g/L时,镍的浸出率为89%左右,钴的为50%左右;当氨浓度增加到136 g/L时,镍的浸出率高达97.89%,钴的也高达72.7%。但是氨浓度越高,在浸出过程中挥发损失越严重,故氨浸必须综合考虑Ni、Co回收率和 NH_3、CO_2 浓度的经济合理性,在保证回收率的前提下应尽可能降低 NH_3、CO_2 浓度。根据试验结果,选取较佳的 NH_3/CO_2 为90g/L∶60 g/L。

4.2 细度的影响

试验所用焙砂分别用球磨机磨至粒度-0.074mm分别占58%、86%、94%,再进行浸出试验。浸出条件为:NH_3∶CO_2 = 90g/L∶60 g/L,温度50 ℃,L/S为4∶1(mL/g),氧化浸出时间150min。浸出结果见表2和表3。

表2 焙砂粒度对氨浸的影响

Table 2 Effect of granularity of roasted ore on ammonia leaching

焙砂-0.074mm含量/%	渣成分/%		浸出率/%	
	Ni	Co	Ni	Co
58	0.110	0.042	89.34	47.57
86	0.087	0.041	91.71	49.61
94	0.080	0.030	92.40	63.28

表3 浸出渣中不同粒级Ni、Co的分布

Table 3 Distribution of Ni and Co in different granularity of residue

粒度/mm	渣中粒级占有率/%	渣成分/%		各粒级占有率/%	
		Ni	Co	Ni	Co
+0.074	26.3	0.16	0.041	37.78	37.86
-0.074	73.7	0.094	0.024	62.22	62.14

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2 结果显示,焙砂越细,Ni、Co 浸出率均增大,且 Co 浸出率增加较明显。综合考虑磨矿成本和 Ni、Co 浸出率,焙砂粒度应控制在 - 0.074mm 占 80 %左右。

另外,从表 3 可以看出,浸出渣不同粒级中 Ni、Co 含量亦表现出较大的差别,在 + 0.074mm 粒级中的含量比 - 0.074mm 粒级中的高,且 Ni 在渣中不同粒级的分布情况与 Co 的基本一致。

4.3 液固比的影响

浸出条件:NH_3 :CO_2 = 90g/L :60 g/L,温度 50 ℃,氧化浸出时间 150min,改变矿浆液固比,浸出结果见表 4。

表 4 液固比对氨浸的影响

Table 4 Effect of liquid and solid ratio on ammonia leaching

液固比 /(mL·g^{-1})	渣率/ %	渣成分/ %		浸出率/ %	
		Ni	Co	Ni	Co
2 :1	102.5	0.12	0.038	88.51	53.09
3 :1	103.8	0.12	0.039	88.36	51.23
4 :1	103.6	0.11	0.037	89.35	53.82
5 :1	105.0	0.094	0.032	90.78	59.52
20 :1	108.0	0.075	0.020	92.43	73.98

结果表明,随着液固比增大,镍、钴浸出率随之增加。当液固比为 20 :1 时,镍、钴浸出率分别高达 92.4 %和 74.0 %。

4.4 浸出时间的影响

浸出条件:NH_3 :CO_2 = 90g/L :60 g/L,温度 50 ℃,L/S = 4 :1(mL/g)。渣中镍、钴含量随浸出时间的变化情况见图 1。

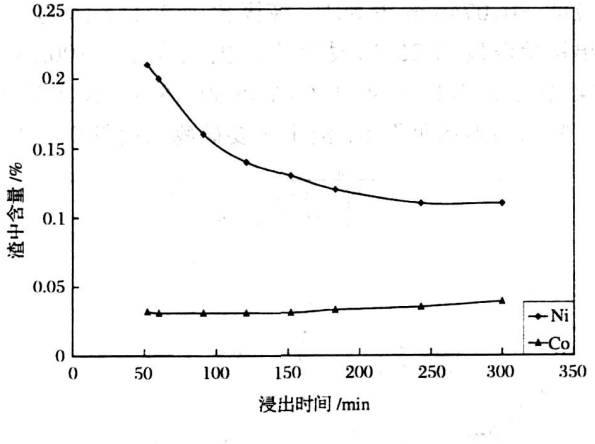


图 1 浸出时间对渣中 Ni、Co 含量的影响

Fig. 1 Effect of leaching time on Ni and Co content in residue

结果显示,在前段时间钴快速溶出,在之后的浸出过程中,渣中钴含量基本不变。当浸出时间超过 150min,渣中钴含量又逐渐增加,此现象说明钴的浸出过程是:快速溶出 →部分被氧化沉淀的铁吸附进渣中。镍的浸出,在浸出时间小于 90min 时,其浸出速率非常快,80 %以上的镍已被浸出,之后,镍的浸出速率逐渐降低,超过 180min,基本不再溶出。

4.5 溶液中镍、钴含量对氨浸的影响

根据同离子效应,浸出溶液中所含待浸金属离子浓度愈高,此金属愈难浸出。下面就溶液中不同镍、钴含量分别对氨浸的影响进行试验研究。在溶液中分别预先添加一定量的镍或钴离子,以研究溶液中存在的镍或钴氨络离子对相应金属浸出的影响,试验结果见表 5 和表 6。

表 5 初始镍浓度对浸出的影响

Table 5 Effect of preliminary nickel - concentration on leaching

溶液中初始 Ni 浓度 /(g·L^{-1})	渣成分/ %		浸出率/ %	
	Ni	Co	Ni	Co
0	0.11	0.029	89.29	63.61
8	0.17	0.029	83.65	64.04
16	0.27	0.028	74.43	65.81

表 6 初始钴浓度对浸出的影响

Table 6 Effect of preliminary cobalt - concentration on leaching

溶液中初始 Ni 浓度 /(g·L^{-1})	渣成分/ %		浸出率/ %	
	Ni	Co	Ni	Co
0	0.11	0.029	89.29	63.61
0.1	0.091	0.05	91.11	37.03
0.2	0.087	0.06	91.54	24.82
0.4	0.11	0.13	89.29	-

表 5 结果表明,随着溶液中初始镍浓度的增加,镍的浸出率显著降低,而对钴的浸出没有影响。由表 6 可知,随着浸出液中钴浓度的升高,钴的浸出率显著下降,而对镍的浸出没有影响。由此,为了保证焙砂中镍、钴的浸出率,溶液中镍的浓度最好低于 4 g/L,钴的浓度越低越好。

4.6 系统电位变化的研究

焙砂中镍、钴、铁在 AAC 溶液中的浸出反应是一系列的氧化还原反应。根据 Nernest 方程式[6]:

$$E = E^{\theta} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{氧化态}}{a_{还原态}}$$

氧化还原反应溶液中氧化态、还原态的活度变化导致体系电位的变化。故可以通过系统的电位变化来了解反应进行的情况。试验采用饱和甘汞 - 铂电极测量系统的电位,电位随时间的变化情况见图 2。从图中的三条电位变化曲线可看出,不同焙砂如线 1 和线 3,出现的最低电位和最高电位都不相同,但是电位随时间的变化趋势相同。同一焙砂,鼓空

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

气量不同,如线 1 和线 2,出现的最高电位和最低电位也不相同,但是电位随时间的变化趋势相同。由此看出,只根据电位的大小来判断浸出进行的情况是不够准确的,最好是通过系统电位随时间变化的整体趋势来判断浸出进行的情况,当系统电位上升到 - 100mV 以上,并且上升的趋势减缓时,浸出反应基本进行完全。

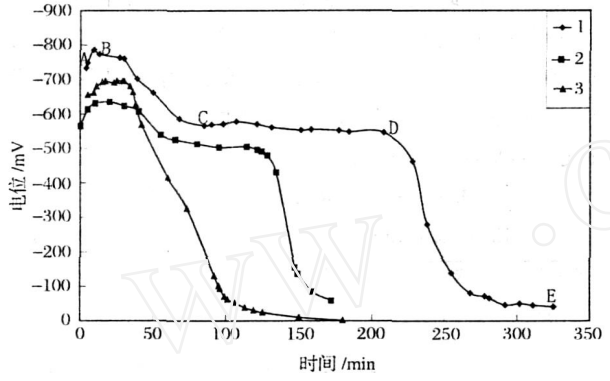


图 2 浸出体系电位变化曲线

Fig. 2 Graph of leaching system potential

此外,对单一系统电位随时间的变化情况如图 2 曲线 1 所示。曲线 1 的 AB 和 BC 段为预浸和鼓空气氧化浸出初期阶段,系统电位先下降后上升,最低降到 - 780mV,后快速上升到 - 550mV。此两段曲线电位指示的主要是铁的浸出过程,$Fe(NH_3)_n^{2+}$ 浓度的增大引起的系统电位变化,当然镍、钴在此阶段也被大量浸出,如图 3 所示,但是镍、钴的浸出对系统的电位影响不大。系统电位在 - 550mV 左右保持一段时间不变(如图 2 的 CD 段),然后又发生跃变(如图 2 的 DE 段),很快升到 - 100mV。结合图 3 的 Ni 线,可看出系统电位在 - 550mV 左右时渣中 Ni 含量只有 0.12 %,焙砂中 88 %的镍已经被浸出,而之后 Ni 的浸出速率变得非常缓慢,Co 的浸出率反而出现了负增长。

上述现象显示,焙砂的浸出过程可以通过系统电位的变化趋势来描述,当系统电位高于 - 100mV 并且上升趋势很小时,浸出完成。

4.7 浸出温度的影响

浸出条件:AAC 溶液中 NH_3 :CO_2 = 90g/L :60 g/L,液固比(L/S)为 4 :1(mL/g),预浸 30min,氧化浸出 150min。

不同温度氨浸结果见图 4,随着温度升高,镍、钴浸出率逐渐降低。温度升高不利于镍、钴浸出,在此建议初始温度采用常温(25 ℃)浸出。在常温下浸出不但可以保证较高的浸出率,而且还可以降低氨的挥发,节省供热引起的能源浪费,简化浸出设备和工艺。

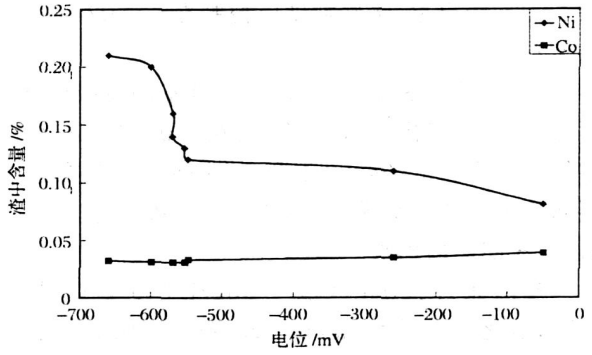


图 3 渣中 Ni、Co 含量随系统电位变化曲线

Fig. 3 Graph of Ni and Co content as system potential change in residue

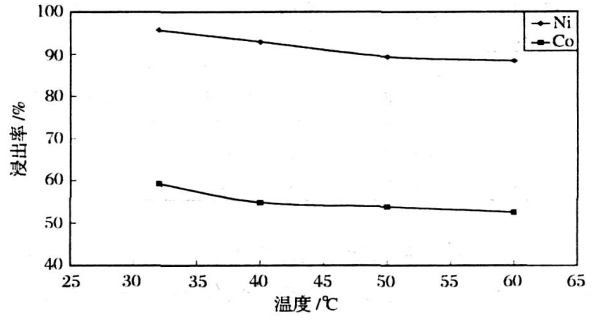


图 4 温度对氨浸的影响

Fig. 4 Effect of temperature on ammonia leaching

4.8 综合条件试验

在条件试验的基础上,利用氨浸的最优条件,进行综合条件试验:NH_3/CO_2 为 90g/L :60 g/L,焙砂粒度 - 0.074mm 占 80 %,液固比为 2 :1(mL/g),浸出初始温度为 25 ℃,浸出终止电位大于 - 100mV,镍、钴浸出率分别为 91.68 %和 60.18 %。浸出渣 X - 粉末衍射图见图 5,渣中主要矿物为磁铁矿。结

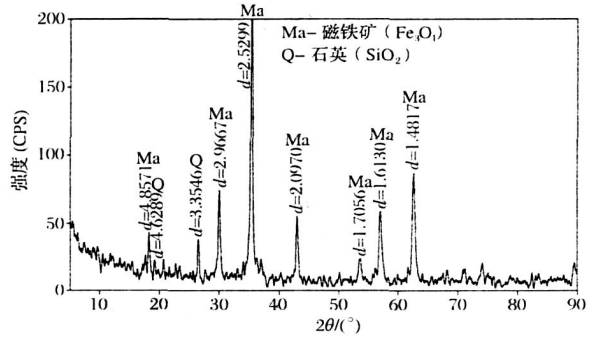


图 5 综合试验氨浸渣的 X - 粉末衍射图

Fig. 5 X - ray powder diffraction of integrated conditions leaching residue

(下转至第 4 页)

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

物晶格离子的作用使矿物表面互相转化,造成药剂在矿浆中形成沉淀后失去其在矿物表面的选择性。

参考文献:

[1] 汉纳 HS,索马森达兰 P. 盐类矿物的浮选[C]//富尔斯特瑙 MC. 浮选. 北京:冶金工业出版社,1981:136 - 194.

[2] 阿布拉莫夫 A A. 盐类矿物的疏水规律和浮选[J]. 国外金属矿选矿,2000(11):30 - 35.

[3] 松全元. 重晶石基本可浮性的研究[J]. 矿产综合利用,1994(1):1 - 7.

[4] 岳成林. 萤石、重晶石和方解石的可浮性研究[J]. 化工矿物与加工,2001(9):8 - 10.

[5] 周晓四,王资,武崇德. 萤石 - 重晶石矿石综合利用研究[J]. 昆明冶金高等专科学校学报,2001(12):21 - 23.

[6] 周晓四,王资,武崇德. 萤石 - 重晶石浮选分离试验研究[J]. 昆明冶金高等专科学校学报,1996(12):74 - 79.

[7] 张德海,周训华. 萤石与重晶石浮选分离的新型抑制剂[J]. 化工矿物与加工,2000(9):1 - 3.

[8] 吴永云. 淀粉及改性淀粉作为萤石与重晶石的选择性抑制剂的研究[J]. 非金属矿,1989(3):18 - 22.

[9] 洛帕茨瓦尔维索 A. 在用十二烷基硫酸盐捕收剂浮选天青石时碳酸根离子的作用[J]. 国外金属矿选矿,2002(7):20 - 24.

[10] 霍特 R. 从实验室到工业规模的天青石选矿[J]. 国外金属矿选矿,1994(8):11 - 18.

[11] 邵广全,吴沛然,程波,等. 某天青石矿浮选工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分),2005(4):13 - 17.

[12] 起冰翠,薛玉兰. 氢氧化锌与石膏的沉淀浮选分离研究[J]. 国外金属矿选矿,1997(12):29 - 32.

[13] 起冰翠,薛玉兰. 羧甲基纤维素(CMC)对石膏及氢氧化锌浮选性质影响的机理研究[J]. 国外金属矿选矿,1996(5):25 - 27.

[14] 陈华强. 几种无机、有机抑制剂对方解石浮选抑制行为的研究[J]. 四川有色金属,1994(2):42 - 45.

[15] 罗德汀格斯 AJ. 晶体化学特性对磷灰石可浮性的影响[J]. 国外金属矿选矿,1994(2):25 - 34.

[16] Rodrigues AJ,Brandao PRG. The effect of crystal chemistry properties on the flotability of apatite[C]//Batterham RG. Proceedings of the XVIII IMPC. Parkville: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy Clunies Ross House, 1993:1479 - 1485.

[17] 西斯 H. 磷酸盐矿石浮选药剂评述[J]. 国外金属矿选矿,2003(10):8 - 13.

[18] 钟康年,韩英,谢恒星. 磷灰石与白云石的浮选分离[J]. 有色金属,1994(5):31 - 38.

[19] 李冬莲,卢寿慈,谢恒星. 磷灰石常温浮选溶液化学的研究[J]. 矿冶工程,1999(3):35 - 37.

[20] 李长根. 从含钙矿物中优先浮选白钨矿的新方法 - 含钙脉石矿物的选择性络合溶解抑制法[D]. 北京:北京矿冶研究总院,1981.

[21] 孙传尧,程新朝,李长根. 钨铋钼萤石复杂多金属矿综合选矿新技术 - 柿竹园法[J]. 中国钨业,2004(10):8 - 14.

[22] 周菁. 白钨常温浮选研究[J]. 湖南有色金属,1998(11):9 - 11.

[23] 叶雪均. 低品位白钨矿石浮选工艺研究[J]. 中国钨业,1999(4):19 - 21.

[24] 黄国智,甘经超. 萤石选矿现状及实践[J]. 矿冶,1995(3):37 - 49.

[25] 周维志. 萤石浮选技术的新进展[J]. 广东有色金属学报,1998(5):1 - 7.

(上接第 32 页)

果表明,常温常压用 NH_3/CO_2 溶液浸出低品位红土镍矿还原焙砂可以有效地回收镍、钴,NH_3 和 CO_2 可以循环使用,浸出剂消耗量少,可以取得较好的经济效益。

5 结 论

(1)本研究对低品位红土镍矿的焙砂进行了氨浸试验研究,确定的焙砂氨浸的最佳工艺条件为:AAC 溶液中 NH_3/CO_2 为 90g/L ∶60 g/L,焙砂粒度 - 0.074mm 占 80 %,液固比为 2 ∶1(mL/g),浸出温度为常温(25 ℃)。在此条件下,浸出终止电位大于 - 100mV,镍、钴浸出率分别为 91.68 %和 60.18 %。

(2)用 AAC 溶液不但可以选择性地浸出低品位氧化镍矿还原焙砂中的镍、钴,而且浸出剂可以循环使用,可取得较好的经济效益。

参考文献:

[1] 刘大星. 从红土镍矿中回收镍、钴的技术的进展[J]. 有色金属(冶炼部分),2002(3):6 - 10.

[2] 周晋华. 有色金属进展(第二卷)[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1995.

[3] 崔和涛,雪萍,徐有生. 我国镍冶金的发展与工艺技术进步[J]. 矿冶,1997,6(2):43 - 55.

[4] Power L F, Geiger G H. The application of the reduction roast - ammoniacal ammonium carbonate leach to nickel laterites [J]. Minerals Science, 1997,9(1): 32 - 50.

[5] 阮书锋,江培海,王成彦,等. 低品位红土镍矿选择性还原焙烧试验研究[J]. 矿冶,2007,16(2):31 - 34.

[6] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社,2004 : 154 - 183.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net