

硫酸盐结晶法分离富集红土型镍矿酸溶浸出液中镍的实验研究

王玲¹, 鲁安怀¹, 宋晓良², 李艳¹, 王长秋¹

(1. 北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871;
2. 宜兴化工成套设备厂, 江苏宜兴 214266)

摘要: 红土型镍矿中镍的常压酸溶浸出是近年来国际上研究的热点。本文对红土型镍矿常压硫酸浸出液中镍的分离富集进行了初步的实验研究。不同条件的硫酸盐结晶实验表明, 红土镍矿硫酸常压浸出液硫酸盐结晶析出晶体主要为 $MgSO_4 \cdot H_2O$ 。析出晶体中除了金属元素 Mg, 还有少量的 Fe 和 Ni, 并且 Fe/Ni 较原矿中大大缩小。该硫酸盐析出晶体利于后续处理中金属 Ni 的进一步富集回收。利用硫酸盐结晶过程富集与回收红土型镍矿常压硫酸浸出液中镍的方法, 既减少能源消耗, 又有利于环境保护, 是一种简单易行且成本低廉的绿色生产工艺。

关键词: 红土型镍矿, 常压酸浸, 硫酸盐结晶, 分离富集

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)06-0975-06

The separation and enrichment of nickel from leachate of nickeliferous laterite by using sulfate crystallization

WANG Ling¹, LU An-huai¹, SONG Xiao-liang², LI Yan¹ and WANG Chang-qiu¹

(1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Yixing Chemical Equipment Factory, Yixing 214266, China)

Abstract: In recent years, lots of research work has been carried out for nickel recovery from the nickeliferous laterite through atmospheric acid leaching. The separation and enrichment of nickel in the leachate from the atmospheric acid leaching of the nickeliferous laterite was preliminarily investigated in laboratory. A new idea that sulfate crystallization can be used to separate and enrich the nickel within nickeliferous laterite is presented in this paper, which is beneficial to the nickel recovery from the nickeliferous laterite. The sulfate crystallization experiments under different conditions indicate that the crystals crystallized from the atmospheric sulfuric acid leachate of nickeliferous laterite are mainly $MgSO_4 \cdot H_2O$. More significantly, the ratio of Fe and Ni is reduced greatly in the solid solution, which is conducive to the further purification and recovery of the nickel, though it is not effective to separate the Fe and Ni in the liquor by the simple sulfate crystallization. The utilization of sulfate crystallization to separate and enrich the nickel of nickeliferous laterite not only reduces the energy consumption but also contributes to the environment. It is thus a simple and economical industrial method. It is feasible to separate and recover the nickel from the atmospheric sulfuric acid leachate of the nickeliferous laterite.

Key words: nickeliferous laterite; atmospheric acid leaching; sulfate crystallization; separation and enrichment

由于具有抗腐蚀、抗氧化、耐高温、强度高、延展性好等多种优良性能, 金属镍在现代工业中得到了广泛应用。当前, 镍的开采主要来源于红土型镍矿床和硫化镍矿床。由于红土型镍矿中的镍主要以类

质同像的方式赋存于次生氧化物及硅酸盐矿物中 (Burger, 1996; Valix *et al.*, 2001), 导致矿石中镍提取成本大幅上升。因而, 虽然红土型镍资源占整个陆地镍资源的 70%, 但目前从红土型镍矿中提取的金属镍仅约占全球镍年产量的 40% (Brand *et al.*, 1998; Dalvi *et al.*, 2004)。随着全球镍需求量的快速增长, 以及高品位硫化镍矿资源的不断减少, 未来十年世界镍产量的增加将主要来源于红土型镍矿资源的开发。

当前, 对于红土型镍矿的加工处理大体包括火法冶炼工艺、还原氨浸工艺和高压酸浸工艺 (Dalvi *et al.*, 2004; Simate *et al.*, 2010)。火法冶炼工艺和还原氨浸工艺由于具有能源消耗高, 对原矿品位要求较高等缺点, 在未来新建的红土型镍矿项目中应用机会将很少, 高压酸浸技术, 由于使用成本昂贵的高压釜设备, 投资成本高, 也不适于低品位红土型镍矿生产。因此, 近年来, 红土型镍矿的常压酸浸技术受到人们越来越多的关注。

而在红土型镍矿常压酸浸过程中, 绝大部分的铁、镁等杂质离子会与酸反应进入浸出液中, 不但消耗大量的酸, 而且使浸出液中杂质离子浓度提高, 一般为有价离子的几倍、甚至几十倍, 从而导致有价离子回收困难。因此, 当前常压酸浸工艺遇到的最主要的问题是: 酸耗问题和浸出液中镍铁等的分离问题 (McDonald and Whittington, 2008a, 2008b)。目前对于浸出液中镍铁分离的研究, 主要集中于铁矾类物质结晶除铁, 褐铁矿结晶除铁及溶剂选择性萃取等方面 (McDonald and Whittington, 2008b)。这些研究基本存在不同程度的有价金属损失多、成本较高及工艺较复杂等缺点, 目前还没有实现成功的工业化生产。本文根据红土型镍矿硫酸浸出溶液的特点, 对红土型镍矿常压硫酸浸出液中镍的分离富集进行了初步的实验研究, 提出硫酸盐结晶分离富集红土型镍矿中镍的新思路, 为红土型镍矿中镍的富集回收工艺提供科学依据。

1 实验材料与方法

1.1 材料与仪器

实验过程中所用浸出液为某蛇纹石型贫红土型镍矿常压硫酸浸出液。红土型镍矿主要化学成分为: SiO_2 27.97%、 Cr_2O_3 8.76%、 P_2O_5 0.41%、 Na_2O 0.40%、 MnO 0.28%、 Fe 15.39%、 Mg 10.33%、 Al

1.02%、 Ni 0.85% 及 Co 0.04%。红土型镍矿常压硫酸浸出液中 Ni 浸出率达 95% 以上, Fe 浸出率达 80% 以上, Mg 浸出率达 85% 以上。酸溶浸出液中主要金属离子浓度为: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (主要为 Fe^{3+}) 34.70 mg/mL、 Mg^{2+} 28.10 mg/mL、 Ni^{2+} 2.00 mg/mL、 Co^{2+} 0.10 mg/mL, 此外还有一定量的 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等。

红土型镍矿主要化学成分采用 X 射线荧光光谱 (XRF) 分析。所用仪器为美国 Thermo electron corporation 产的扫描型波长色散 X 射线荧光光谱仪, 型号 ARL ADVANT' XP+, 液压制饼方式制样。红土型镍矿中镍、钴含量及硫酸盐结晶析出晶体中主要金属铁、镁、镍的含量采用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 分析。所用仪器为美国 leeman 公司产的电感耦合等离子体发射光谱仪, 型号: PRO-FILE SPEC。ICP 分析时, 红土型镍矿采用王水-氢氟酸-高氯酸联合消解, 硫酸盐析出晶体采用 10% 的 HNO_3 进行消解。浸出液硫酸盐结晶析出晶体矿物学分析采用 X 射线粉末衍射 (XRD) 分析。所用仪器为日本理学高功率旋转阳极 X 射线衍射仪, 型号: RIGAKU-RA。测试条件: $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406$), 衍射角 $10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 。浸出液硫酸盐结晶析出晶体粘在导电胶上并镀上一层金膜, 利用扫描电子显微镜-能谱 (SEM-EDS) 观测其表面形貌及成分特征。使用仪器为美国 FEI 公司产的 Quanta 200F 场发射环境扫描电子显微镜, 高真空模式下观察。

1.2 实验原理

利用溶液结晶作用从浸出液中回收有价金属是一种简单而古老的方法, 很多粘土中铝的回收都是以浸出液中结晶铝盐作为基础的 (哈伯斯, 1975)。红土型镍矿较易溶于硫酸溶液, 在硫酸浸出过程中, 原矿中大部分的金属元素将进入溶液中, 以金属硫酸盐的水溶液形式存在。不同的硫酸盐在水溶液中的溶解度不同, 并且一般随着温度降低溶解度减小。由《常用化学手册》(1997) 查得相关硫酸盐在水溶液中的溶解度并绘制曲线如图 1 所示。

如图 1 所示, 随着温度的升高, 硫酸亚铁和硫酸锰在水溶液中的溶解度具有明显的先增大后降低趋势。温度低于 50°C 时, 硫酸锰在水溶液中的溶解度远高于其他硫酸盐。随着温度的变化, 硫酸镁在水溶液中的溶解度没有明显的变化且基本低于 $30 \text{ g}/100 \text{ g}$ 水。硫酸镍与硫酸钴在水溶液中的溶解度相差

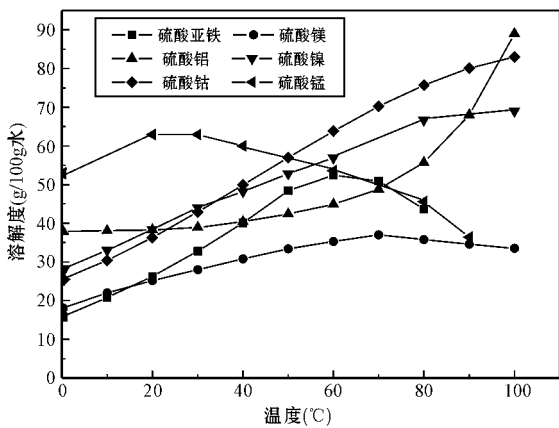


图 1 硫酸盐溶液溶解度曲线

Fig. 1 Solubility curves of sulfate solution

不多,并随着温度的升高溶解度迅速增大。而且,不同的温度下,硫酸镍和硫酸钴在水溶液中的溶解度都大于硫酸镁和硫酸亚铁在水溶液中的溶解度。除此之外,Fe³⁺的硫酸盐在水溶液中的溶解度更大,如 20℃下,100 g 水中可溶解 440 g Fe₂(SO₄)₃·9H₂O。理论上,浓度较高而溶解度较低的硫酸镁和硫酸亚铁将先达到饱和从溶液中先结晶出来,浓度较低而溶解度较高的硫酸镍和硫酸钴则后从溶液中结晶出来,从而达到对红土型镍矿酸溶浸出液中各金属离子富集、分离与回收的目的。

1.3 实验方法

本文对红土型镍矿常压硫酸浸出液在不同温度及不同浓度条件下的硫酸盐结晶实验进行对比,考察结晶温度及溶液中金属离子浓度对硫酸盐析晶的影响。

浸出液硫酸盐结晶实验在恒温实验箱内进行,恒温实验箱控温精度 ±1℃,浸出液置于密封的小烧杯中,晶体生长 7~10 天后固液分离,析出晶体去离子水冲洗,80℃下烘干。

实验过程中,溶液中离子浓度的改变通过对酸溶浸出液在红土型镍矿硫酸浸出中进行多次回用来实现。

2 结果与讨论

2.1 硫酸盐结晶分离富集溶液中金属离子

实验中,对于含 Fe³⁺ 34.70 mg/mL, Mg²⁺ 28.10 mg/mL 及 Ni²⁺ 2.00 mg/mL 的酸溶浸出液,在 -10℃ 时就不再有硫酸盐晶体自发析出。而由图 1 可知,0℃ 时 Mg²⁺ 在水溶液中的溶解度为 18.00 mg/mL,说明该酸溶浸出液体系中 Mg²⁺ 的溶解度较水溶液中的溶解度大。这可能是由溶液高的酸浓度导致的(溶液 pH < 1)。当向溶液中加入一些籽晶(该硫酸浸出液在较低温度下析出晶体)后,又有针状的小晶体析出。不同温度下硫酸盐结晶析出晶体主要金属成分含量及其 X 射线粉末衍射分析图谱分别如表 1、图 2a 所示。

表 1 不同温度下析出晶体主要金属成分含量 ω_B/%

Table 1 Main metal compositions of crystals at different temperatures

| 编号 | 析晶温度/℃ | Mg | Fe | Ni |
|----|--------|-------|------|------|
| 1 | -20 | 11.70 | 2.75 | 1.66 |
| 2 | -15 | 12.30 | 2.12 | 1.81 |
| 3 | -10 | 9.33 | 0.82 | 1.37 |

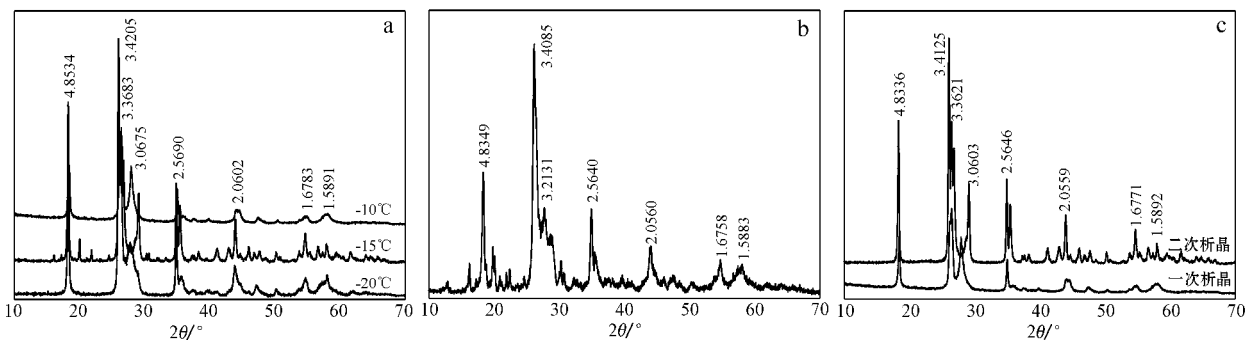


图 2 析出晶体 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of crystals

表 1 数据显示,在硫酸盐结晶析出晶体中,同时含有 Mg、Fe 及 Ni 三种主要金属元素。不同温度条件下的硫酸盐析出晶体 XRD 图谱显示,实验中各硫酸盐析出晶体的结构基本相似。图 2a 中所示图谱与 $MgSO_4 \cdot H_2O$ (PDF 卡片号:33-0882) 的 X 射线衍射图谱相似,析出晶体主要为 $MgSO_4 \cdot H_2O$ 。-20℃ 条件下析出晶体较 -15℃ 条件下析出晶体 X 射线粉末衍射峰较弱,且衍射峰有一定程度的宽化,符合溶液中晶体的生长规律。即较低温度条件下,液相过饱和度大,结晶物晶体较细小,结晶程度较差,且成核速度大于晶体成长速度,不利于长成较大的晶体;而在较高温度的析出晶体结晶度较好,X 射线粉末衍射峰强,峰形尖锐,且成核速度小于晶体成长速度,利于长成较大的晶体(刘粤惠等,2003)。

尤为重要的是,硫酸盐析出晶体中,Fe/Ni 比大大缩小。在 -20℃ 时,Fe/Ni 为 1.66; -15℃ 时 Fe/Ni 为 1.17; -10℃ 时 Fe/Ni 为 0.60。而在红土型镍矿原矿中,Fe/Ni 为 18.11,红土型镍矿常压硫酸浸出液中 Fe/Ni 为 17.35。并且硫酸盐结晶中镍的品位分别为 1.66%、1.81% 和 1.37%,较红土型镍矿原矿中的 0.85% 均有所提高富集。该硫酸盐析晶极易溶于水溶液中,有利于进行进一步处理而回收高品位镍精矿。

继续提高硫酸浸出液中金属离子的浓度,可以在更高的温度下结晶析出硫酸盐晶体。实验中通过对酸溶浸出液在红土型镍矿酸溶浸出中进行多次回用来提高溶液中金属离子的浓度。红土型镍矿酸溶浸出液中残酸量大,向其中添加一定量的浓硫酸后进行回用浸出,既可以提高浸出液中金属离子的浓度,还可以减少红土型镍矿酸溶浸出中酸的消耗。不同浓度条件下硫酸盐结晶析出晶体情况基本与前述不同温度条件下结晶析出晶体相似。以室温条件下浸出液中自发结晶析出针状晶体为例,对其中主要金属成分含量及结构等进行考察。硫酸盐析出晶体中主要金属成分仍然为 Mg、Fe 及 Ni,其含量分别为 10.95%、1.53% 和 1.35%,其中 Fe/Ni 为 1.13。其 X 射线粉末衍射分析图谱如图 2b 所示。由图 2b 可以看出,析出晶体仍然主要为 $MgSO_4 \cdot H_2O$ 。

前述各浸出液在一定的温度条件下结晶析出晶体后的过滤液,继续置于恒温实验箱内,在前次结晶析出晶体温度下、或较低的温度下(一般为较低的温度下),仍然会有一些晶体从溶液中析出,并且析出晶体基本为较大的柱状晶体(以下称这些晶体为二

次析晶)。二次析晶化学成分分析及 X 射线粉末衍射结构分析,与前述不同温度、浓度条件下析出晶体结果相似,二次析晶仍然主要为 $MgSO_4 \cdot H_2O$,其 Fe/Ni 为 0.62,结果如表 2、图 2c 所示。二次析晶与一次析晶中,主要的不同体现在析出晶体的形态上,二次析晶晶体颗粒更大。这应该与溶液中金属离子浓度有关。溶液经一次析晶后,溶液中离子浓度降低,离子过饱和度减小,成核速度小于晶体成长速度,利于长成较大的晶体。

表 2 二次析晶主要金属成分含量 $w_B/\%$
Table 2 Main metal compositions of crystals crystallized at different stages

| 编号 | 析晶温度/℃ | 分步 | Mg | Fe | Ni |
|----|--------|----|-------|------|------|
| 1 | -10 | 一次 | 9.33 | 0.82 | 1.37 |
| 2 | -15 | 二次 | 12.65 | 0.77 | 1.25 |

2.2 硫酸盐析晶及其形貌观察

在硫酸盐结晶法富集与回收红土型镍矿的实验中,大致有三种形态的硫酸盐晶体析出:板状、柱状和针状(图 3a、3b 和 3c)。该三种形态的晶体在扫描电镜下观察其表面微形貌,结果分别对应图 3d、3e 和 3f。如图所示,各形态的硫酸盐结晶析出晶体都是不规则的纳米小颗粒集合体。析出晶体形态由板状、柱状到针状,其晶体颗粒越小。板状硫酸盐析晶中,较大的析晶颗粒直径达 900 nm 以上,较小的也可达 300 nm 左右;而针状硫酸盐析晶中,析晶颗粒直径大多为几十个纳米;柱状硫酸盐析晶颗粒直径则居于板状和针状硫酸盐析晶之间,约为几百个纳米。各硫酸盐析晶能谱分析结果(图 3h、3i 和 3g)表明结晶物中主要化学成分包括 S、O、Mg、Fe 和 Ni,与 ICP 及 XRD 分析结果相符合。

2.3 硫酸盐固溶体的形成

上述硫酸盐结晶析出晶体中,XRD 分析只有 $MgSO_4 \cdot H_2O$ 的特征峰,并没有明显的 $FeSO_4 \cdot H_2O$ 和 $NiSO_4 \cdot H_2O$ 的特征峰出现,且实验中所用红土型镍矿硫酸浸出液中,Fe³⁺/Fe²⁺ 及 Ni²⁺ 的浓度远小于其在实验温度下在水溶液中的饱和溶解度,但在硫酸盐结晶析出晶体中,均含有一定量的 Fe 和 Ni。该过程中 Fe 和 Ni 可能是以类质同像替代方式与 Mg²⁺ 一起结晶出来,形成以 $MgSO_4 \cdot H_2O$ 为主晶相的 $MgSO_4 \cdot H_2O-FeSO_4 \cdot H_2O-NiSO_4 \cdot H_2O$ 系固溶体。王濮等(1987)和秦善等(2006)指出,由于硫酸盐矿物多数在表生常温条件下形成,因此自然界中

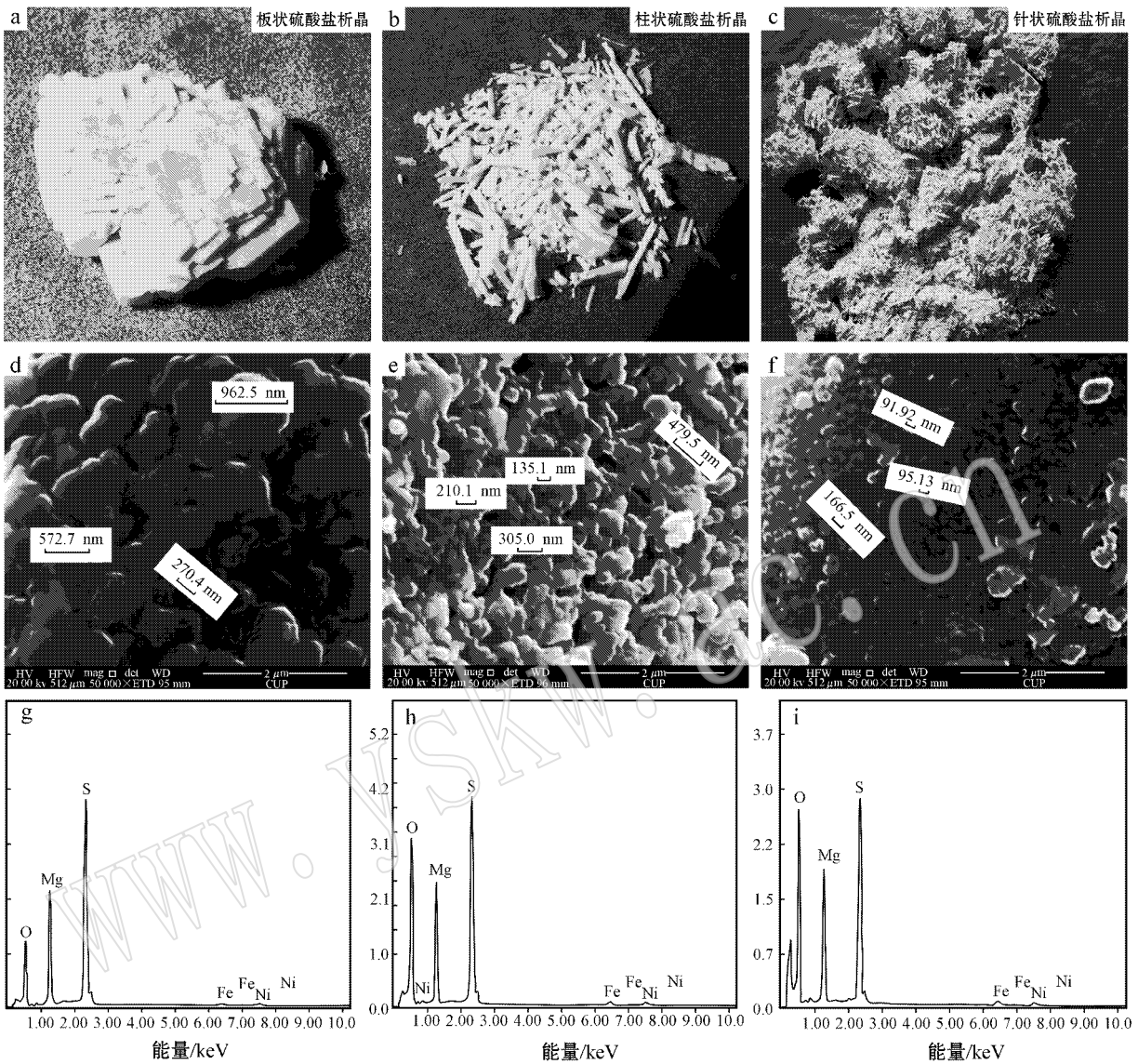


图 3 硫酸盐析晶及其扫描电镜、能谱图

Fig. 3 Sulfate crystals and their SEM, EDS micrographs

硫酸盐矿物类质同像替代十分有限,但 Mg-Fe 等在某些矿物中可形成完全类质同像系列。此外,由于 Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 的性质极其相似,因此在硫酸盐结晶过程中也可以类质同像替代的方式一起结晶出来。

3 结论

(1) 红土型镍矿硫酸常压浸出液硫酸盐结晶析出晶体主要为 $MgSO_4 \cdot H_2O$ 。

(2) 红土型镍矿硫酸常压浸出液硫酸盐结晶析出晶体中除了金属元素 Mg, 还有少量的 Fe 和 Ni, 且

其中 Ni 的品位较红土型镍矿原矿中有一定的富集提高。

(3) 红土型镍矿硫酸常压浸出液硫酸盐结晶析出晶体中, Fe/Ni 较原矿及其硫酸常压浸出液中大大缩小, 该硫酸盐析晶利于金属 Ni 的进一步富集回收。

References

Brand N W, Butt C R M & Elias M. 1998. Nickel laterites: Classification and features [J]. Journal of Australian Geology & Geophysics, 17: 81~88.

- Burger P A. 1996. Origins and Characteristics of Lateritic Nickel Deposits, Nickel 96: Mineral to Market [C]. Melbourne : Australasian Institute of Mining and Metallurgy special publication.
- Dalvi A D, Bacon W G and Osbourne R. C. 2004. The past and the future of nickel laterites [A]. PDAC 2004 International Convention, Trade Show & Investors Exchange [C]. Toronto : The prospectors and Developers Association of Canada.
- Harbors F. 1975. Hydrometallurgy [M]. Beijing : Metallurgical Industry Press (in Chinese).
- Liu Yuehui and Liu Ping 'an. 2003. Principle and Application of X-ray Powder Diffraction Analysis [M]. Beijing : Chemical Industry Press (in Chinese).
- McDonald R G and Whittington B I. 2008a. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part I . Sulphuric acid technologies [J]. Hydrometallurgy , 91 : 35~55.
- McDonald R G and Whittington B I. 2008b. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part II . Chloride and Bio-technologies [J]. Hydrometallurgy , 91 : 56~69.
- Qin Shan and Wang Changqiu. 2006. Basic of Mineralogy [M]. Beijing : Peking University Press (in Chinese).
- Simate G S, Ndlovu S and Walubita L F. 2010. The fungal and chemolithotrophic leaching of nickel laterites- challenges and opportunities [J]. Hydrometallurgy , 103 : 150~157.
- The Compile Group of Common Chemistry Handbook. 1997. Common Chemistry Handbook [M]. Beijing : Geological Publishing Press (in Chinese).
- Valix M, Tang J Y and Cheung W H. 2001. The effects of mineralogy on the biological leaching of nickel laterite ores [J]. Minerals Engineering , 14 : 1 629~1 635.
- Wang Pu, Pan Zhaolu and Weng Baoling. 1987. A System of Mineralogy [M]. Beijing : Geological Publishing Press (in Chinese).

附中文参考文献

- 常用化学手册编写组. 1997. 常用化学手册 [M]. 北京 : 地质出版社.
- 哈伯斯 F. 1975. 湿法冶金 [M]. 北京 : 冶金工业出版社.
- 刘粤惠, 刘平安. 2003. X 射线衍射分析原理与应用 [M]. 北京 : 化学工业出版社.
- 秦善, 王长秋. 2006. 矿物学基础 [M]. 北京 : 北京大学出版社.
- 王濮, 潘兆橐, 翁宝玲. 1987. 系统矿物学 (下) [M]. 北京 : 地质出版社.