

某蛇纹石型红土镍矿常压硫酸溶解浸出实验研究

王玲¹, 鲁安怀², 王宁³

(1. 华北理工大学矿业工程学院, 河北省矿业开发与安全技术重点实验室, 河北唐山 063009;
2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; 3. 华北理工大学轻工学院, 河北唐山 063009)

摘要: 随着高品位硫化镍资源的日益减少及社会发展对镍需求量的日益增加, 低品位红土镍矿的开发利用受到人们的日益关注。本文在对某蛇纹石型红土镍矿详细的矿物学研究基础上, 进行了常压硫酸溶解浸出实验研究, 获得硫酸浓度 1 mol/L、液固比 10、浸出反应温度 70 °C 以上、反应时间 6 h 左右、磨矿细度 65% (76 μm 以下含量) 左右的最佳硫酸溶解浸出实验条件; 该实验条件下, 红土镍矿中 Ni、Fe、Mg 的浸出率分别为 94.4%、72.1% 和 88.64%。本研究可为该类型红土镍矿的经济回收利用提供科学依据。

关键词: 红土镍矿; 常压; 硫酸浸出

中图分类号: P579; P618.63

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)06-0860-05

An experimental study of the atmospheric sulfuric acid leaching of the serpentine-type nickeliferous laterite ores

WANG Ling¹, LU An-huai² and WANG Ning³

(1. Hebei Key Laboratory of Mining Exploitation and Security Technology, College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China; 2. School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China; 3. Qinggong College, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

Abstract: With the increase of Ni demand and decrease of high-grade nickel sulfide resources, the utilization of nickeliferous laterite ores has aroused considerable attention among geologists. On the basis of the mineralogical study, the atmospheric sulfuric acid leaching of the serpentinic nickeliferous laterite ores was carried out, and the optimized conditions were gained, i. e., 1 mol/L of the sulfuric acid concentration, the ratio of liquid and solid of 10, not less than 70°C of the reaction temperature, about 6 h reaction time and about 65% (–76 μm) grinding fineness. The leaching ratios of Ni, Fe and Mg of the nickeliferous laterite ores are 94.4%, 72.1% and 88.64%, respectively. The results achieved by the authors provide the scientific support for the economical utilization of this type of nickeliferous laterite ores.

Key words: nickeliferous laterite ores; atmospheric; acid leaching

红土矿曾是早期镍的主要资源, 直至 20 世纪初加拿大萨德伯里硫化矿的发现才使人们把目光集中到硫化矿上(Dalvi *et al.*, 2004)。现代工业的发展使得人们对镍的需求日益增加, 而高品位的硫化镍资源日益减少, 因而红土镍矿的开发利用近年再次

受到人们的关注。

红土镍矿的开发利用包括火法冶金和湿法冶金两种方法(徐敏等, 2009; Simate *et al.*, 2010)。火法冶金主要用于处理高品位的硅酸镍矿石, 处理过程中矿石需经过干燥、焙烧/还原、电炉熔炼等工序,

收稿日期: 2015-08-07; 修订日期: 2015-10-13

基金项目: 河北省高等学校科学研究计划资助项目(QN2015091)

作者简介: 王玲(1977-), 女, 博士, 主要从事复杂矿综合利用、尾矿中有价金属提取等研究, E-mail: wanglings_@163.com。

能耗高且伴生元素 Co 的回收率较低。传统的湿法冶金可分为高压酸浸和还原焙烧-常压氨浸两种工艺。还原焙烧-常压氨浸同火法冶金一样具有能耗高、镍钴回收率低等缺点。相比较而言,高压酸浸能耗较低,有价金属 Ni、Co 回收率高,因此该工艺在应用发展的初期较受欢迎,但由于高压浸出设备昂贵,且浸出过程中高含量的 Fe、Al 等杂质容易在反应釜内结垢而影响生产的连续进行(Donegan, 2006; Timms *et al.*, 2009)。常压酸浸工艺能耗低,流程简单,因此,近年来越来越多的科研人员对红土镍矿的常压酸浸进行了研究(Stella and Ioannis, 2004; Büyükakinci and Topkaya, 2009; 曲景奎等, 2012; 马卫红等, 2013; 毛素荣等, 2015)。

本文对某进口红土镍矿矿物组成及常压硫酸溶解浸出进行实验研究,考察浸出工艺条件对红土镍矿中镍等金属元素的浸出影响,为该红土镍矿的常压硫酸溶解浸出提供科学依据。

1 实验材料与方法

1.1 材料与仪器

实验所用矿样为进口东南亚某地蛇纹石型红土镍矿。红土镍矿主要化学成分采用 X 射线荧光光谱(XRF)(Thermo Electron Corporation ARL ADVANT'XP+, 美国)分析,液压制饼方式制样。红土镍矿中 Ni、Co 含量及浸出液中金属离子含量采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)(Leeman-profile, 美国)分析。红土镍矿主要物相组成采用 X 射线粉末衍射(XRD)(RIGAKU-RA, 日本)分析,测试条件: $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ \AA}$), 衍射角 $3^\circ \sim 65^\circ$, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 。主要矿物化学成分利用电子探针(EPMA)(JXA-8100, 日本)进行分析,分析条件: 加速电压 15 kV, 束流 $1 \times 10^{-8} \text{ A}$, 束斑 $1 \mu\text{m}$, 修正方法 PRZ; 标准样品为美国 SPI 公司 53 种矿物。

1.2 酸溶实验

红土镍矿常压硫酸溶解浸出实验在 300 mL 三角瓶中进行。每次称取 15 g 矿样置于三角瓶中,浸出过程中反应温度通过水浴锅加热控制,反应一定时间后真空抽滤,固液分离;滤渣去离子水冲洗 3 次,冲洗液与酸溶浸出液合并,记录溶液体积,ICP-AES 测定溶液中金属离子浓度,计算红土镍矿酸溶浸出率。因为硅酸盐矿物酸溶反应过程中会生成无定形二氧化硅,容易在未反应的矿物表面沉积,从而

阻碍矿物的进一步酸溶反应,故硫酸溶解浸出实验均在强力机械搅拌下进行(200 r/min)。实验所用硫酸为市售分析纯,质量分数 98.3%。

2 结果与讨论

2.1 红土镍矿矿物学特征

XRD 分析表明(图 1),该红土镍矿矿物组成较简单,主要由蛇纹石(包括利蛇纹石和纤蛇纹石)、尖晶石、赤铁矿、针铁矿、石英及少量绿泥石等组成。其中蛇纹石含量可达 70% 以上。原矿粒度较细,基本为粉末状,并且其中的赤铁矿、针铁矿等矿物结晶程度较差。

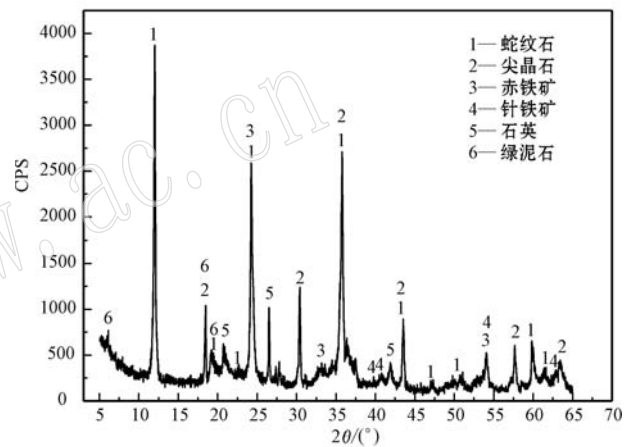


图 1 红土镍矿 XRD 分析图谱

Fig. 1 XRD pattern of the nickeliferous laterite ores

红土镍矿主要化学成分如表 1 所示。由表中数据可知,该红土镍矿 Fe 含量较高,有价元素 Ni、Co 含量较低,分别为 0.85% 和 0.04%。值得注意的是,原矿中 Cr_2O_3 的含量高达 8.76%,可以考虑综合回收利用。

电子探针分析结果(表 2)显示,该红土镍矿中,主要硅酸盐矿物蛇纹石、绿泥石都不同程度含有一定量的有价元素 Ni; 氧化物矿物赤铁矿、针铁矿中 Ni 含量大致相当;而尖晶石矿物主要为铁镁尖晶石,有价元素 Ni 含量极少。矿物学分析表明,该红土镍矿为蛇纹石型贫红土镍矿。其主要含镍矿物蛇纹石、绿泥石、赤铁矿、针铁矿均可溶于酸。因此,可以考虑采用酸溶的方法回收该红土镍矿中有价金属 Ni。

2.2 硫酸浓度对红土镍矿酸溶浸出的影响

首先在反应温度 85°C 、液固比 10、反应时间 6

表 1 红土镍矿化学成分 $w_B/\%$

化学成分	Ni	Co	Zn	Fe	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
含量	0.85	0.04	0.03	15.39	8.76	27.97	1.93	17.13
化学成分	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Cl	烧损
含量	0.14	0.40	0.21	0.14	0.28	0.41	0.05	9.85

h、磨矿细度 65% (-76 μm 矿物含量)的条件下,考察硫酸浓度对红土镍矿浸出的影响。实验结果(图 2)表明,红土镍矿中金属元素 Mg 和 Ni 较易溶解浸出,而 Fe 需在更高的酸浓度下才能显著溶解浸出。

根据 Ni、Mg 及 Ni、Fe 浸出相关性可知,较低酸度下,红土镍矿酸溶浸出主要为易溶矿物蛇纹石等硅酸盐矿物中的 Ni,而较高酸浓度下浸出的则主要为铁氧化物(赤铁矿、针铁矿)中的 Ni。这与前人对红土镍矿酸溶浸出的研究结果一致(Canterford, 1978; Rubisov *et al.*, 2000)。此外,硫酸浓度对红土镍矿的酸溶浸出有显著的影响。随着硫酸浓度的提高,红土镍矿中金属元素 Ni、Mg、Fe 的浸出率急剧上升;但当硫酸浓度达到 1 mol/L 后,再提高硫酸浓度, Ni、Mg、Fe 的浸出率上升变缓,故该红土镍矿的酸溶浸出以硫酸浓度为 1 mol/L 为宜。

表 2 主要矿物电子探针分析结果 $w_B/\%$

Table 2 EPMA results of the main minerals of the nickeliferous laterite ores

矿物	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Cr ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	FeO	NiO	Total
蛇纹石	0.01	0.01	36.14	0.16	0.06	39.65	0.05	0.07	0.00	6.98	1.09	84.21
蛇纹石	0.02	0.01	36.55	0.10	0.04	40.64	0.00	0.02	0.00	6.13	0.72	84.22
蛇纹石	0.02	0.04	39.02	0.05	0.03	39.23	0.07	0.04	0.00	5.19	0.79	84.47
蛇纹石	0.00	0.00	39.59	0.06	0.05	40.94	0.08	0.04	0.00	4.70	0.73	86.18
蛇纹石	0.01	0.00	42.02	0.01	0.06	39.09	0.01	0.03	0.00	4.88	0.55	86.66
尖晶石	0.02	0.00	10.50	53.63	0.03	0.07	15.27	0.32	0.29	19.04	0.05	99.22
尖晶石	0.03	0.01	11.22	56.88	0.03	0.01	13.23	0.32	0.25	17.07	0.07	99.12
尖晶石	0.00	0.00	11.45	53.26	0.00	0.07	16.55	0.31	0.38	18.25	0.04	100.31
尖晶石	0.00	0.01	5.44	52.54	0.01	0.07	15.08	0.38	0.23	26.62	0.00	100.39
尖晶石	0.00	0.03	8.85	53.45	0.03	0.06	15.08	0.31	0.30	21.64	0.07	99.81
赤铁矿	0.00	0.00	0.80	0.25	0.08	0.22	0.00	0.23	0.00	87.59	1.48	90.64
赤铁矿	0.00	0.00	1.55	0.05	0.07	0.54	0.02	1.34	0.01	86.43	0.00	90.02
赤铁矿	0.00	0.04	0.83	4.14	0.04	0.07	0.00	0.07	0.07	83.70	1.52	90.48
绿泥石	0.00	0.04	36.24	3.92	0.01	36.83	9.31	0.02	0.00	2.18	0.19	88.74
绿泥石	0.00	0.01	38.63	0.93	0.05	43.26	0.54	0.06	0.00	2.46	0.43	86.38
绿泥石	0.00	0.01	36.98	2.87	0.01	40.23	4.96	0.04	0.00	2.58	0.37	88.05

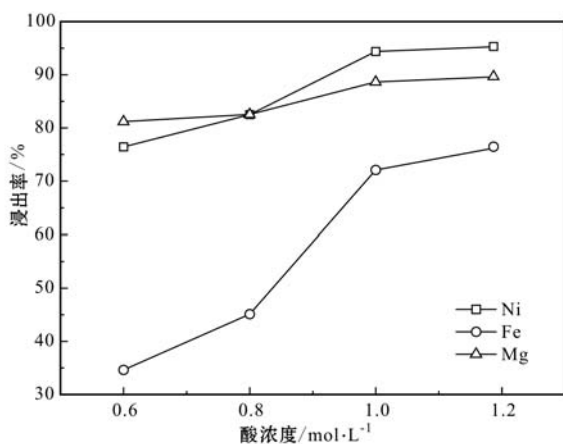


图 2 不同硫酸浓度下红土镍矿的酸溶浸出

Fig. 2 Leaching of the nickeliferous laterite ores under different sulfuric acid concentrations

2.3 液固比对红土镍矿酸溶浸出的影响

在反应温度 85℃、硫酸浓度 1 mol/L、反应时间 6 h、磨矿细度 65% (-76 μm 矿物含量)的条件下,考察液固比对红土镍矿酸溶浸出的影响(图 3)。同硫酸浓度对红土镍矿溶解浸出的影响类似,随着液固比的增大,红土镍矿中 Ni、Mg、Fe 的浸出率显著提高。当前,红土镍矿酸溶浸出回收有价金属 Ni 的关键问题是酸耗与浸出液中有价金属 Ni 与大量的杂质元素 Fe 等的分离问题(McDonald and Whittington, 2008a, 2008b; Wang *et al.*, 2011)。故综合考虑红土镍矿中 Ni 的浸出率及浸出液中 Ni、Fe 等的分离,该红土镍矿的酸溶浸出以液固比为 10 较佳。

2.4 反应温度对红土镍矿酸溶浸出的影响

固定硫酸浓度 1 mol/L、液固比 10、反应时间 6

h、磨矿细度 65% (-76 μm 矿物含量), 在不同的反应温度下进行酸溶浸出实验。由实验结果(图 4)可以看出, 当反应温度由 70℃ 升高到 95℃ 时, 红土镍矿中有价金属 Ni 的浸出率提高了近 3%, Fe 的浸出率也提高了 11.17%。同样, 综合考虑浸出过程能耗及浸出液中 Ni、Fe 等的分离, 该红土镍矿的酸溶浸出反应温度不低于 70℃ 即可。

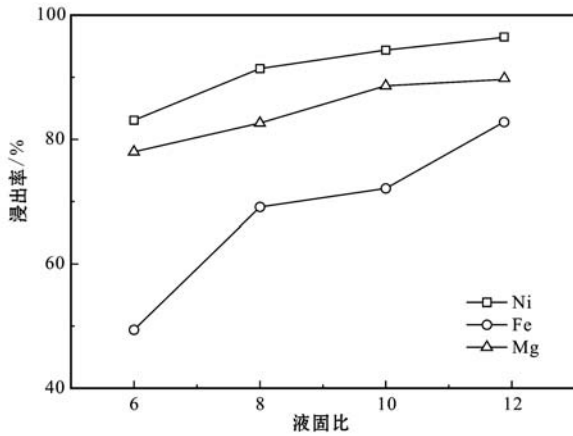


图 3 不同液固比下红土镍矿的酸溶浸出

Fig. 3 Leaching of the nickeliferous laterite ores under different ratios of liquid and solid

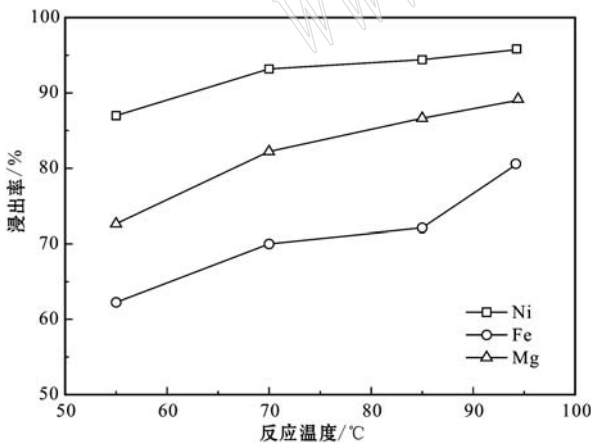


图 4 不同反应温度下红土镍矿的硫酸浸出

Fig. 4 Leaching of the nickeliferous laterite ores at different reaction temperatures

2.5 反应时间对红土镍矿酸溶浸出的影响

实验表明, 在硫酸浓度 1 mol/L、液固比 10、反应温度 85℃、磨矿细度 65% (-76 μm 矿物含量) 的条件下, 随着酸溶浸出反应时间的延长, 红土镍矿中 Ni、Mg、Fe 的浸出率逐渐提高, 尤其 Fe 浸出率提高更为显著(图 5)。酸溶反应 6 h 后, Ni 的浸出率即可

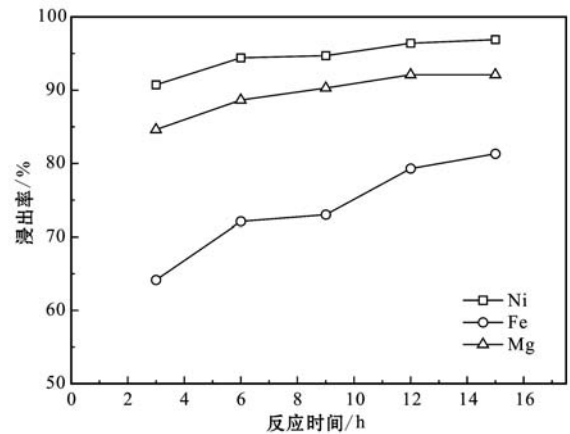


图 5 不同反应时间下红土镍矿的酸溶浸出

Fig. 5 Leaching of the nickeliferous laterite ores under different reaction spans of time

达 94% 以上。进一步延长浸出时间, Ni 浸出率的增加较缓, 而 Fe 浸出率急剧上升。故该红土镍矿酸溶浸出时间以 6 h 左右为佳。

2.6 矿石细度对红土镍矿酸溶浸出的影响

在硫酸浓度 1 mol/L、液固比 10、反应温度 85℃、反应时间 6 h 的条件下, 对不同磨矿细度的矿石进行酸溶浸出实验, 考察矿石粒度对红土镍矿酸溶浸出的影响。结果(图 6)表明, 随着磨矿细度的增加, 红土镍矿中金属元素 Ni、Fe 及 Mg 的酸溶浸出率也有所增加, 但整体来看, 磨矿细度对酸溶浸出影响较小。这与该红土镍矿为土状, 本身粒度较细有关。酸溶浸出过程中, 红土镍矿的磨矿细度以 -76 μm 矿物含量在 65% 左右即可。

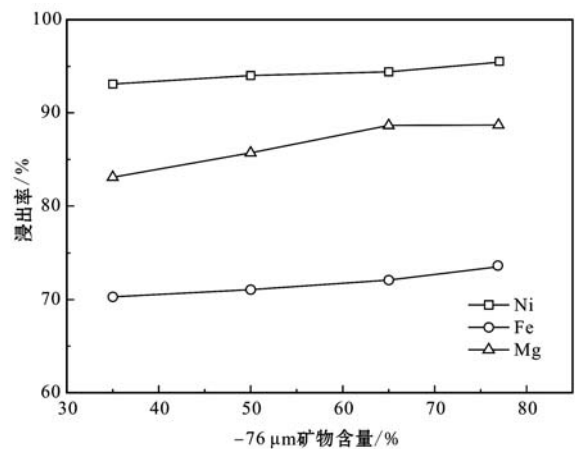


图 6 不同磨矿细度下红土镍矿的酸溶浸出

Fig. 6 Leaching of the nickeliferous laterite ores under different grinding finenesses

3 结论

(1) 该红土镍矿主要由蛇纹石、尖晶石、赤铁矿、针铁矿、石英及绿泥石组成。矿石中有价金属 Ni、Co 含量较低,分别为 0.85% 和 0.04%,属蛇纹石型贫红土镍矿。

(2) 矿石中主要含镍矿物为蛇纹石、绿泥石、赤铁矿及针铁矿,这些矿物较易溶于稀硫酸,该红土镍矿适宜采用硫酸溶解浸出的方法回收其中的有价金属 Ni、Co 等。

(3) 常压下,该红土镍矿硫酸溶解浸出的较佳工艺条件为:硫酸浓度 1 mol/L、液固比 10、浸出反应温度 85°C、反应时间 6 h、磨矿细度 -76 μm 矿物含量 65%。该条件下, Ni、Fe 和 Mg 的浸出率分别可达 94.4%、72.1% 和 88.64%。

References

Büyükakinci E and Topkaya Y A. 2009. Extraction of nickel from lateritic ores at atmospheric pressure with agitation leaching[J]. Hydrometallurgy, 97: 33~38.

Canterford J. 1978. Leaching of some Australian nickeliferous laterites with sulfuric acid at atmospheric pressure[J]. Proc. Australas. Inst. Min. Metall., 265: 19~26.

Dalvi A D, Bacon W G and Osbourne R C. 2004. The past and the future of nickel laterites [A]. PDAC. International Convention, Trade Show & Investors Exchange[C]. Toronto: The prospectors and Developers Association of Canada.

Donegan S. 2006. Direct solvent extraction of nickel at Bulong operation [J]. Minerals Engineering, 19: 1 234~1 245.

Ma Weihong, Fan Lili, Zeng Qin, *et al.* 2013. Experimental study on oxidizing roasting-sulfuric acid leaching of low grade nickel laterite[J]. Hydrometallurgy of China, 32(2): 31~33(in Chinese with English abstract).

Mao Surong, Yang Xiaojun, He Jian, *et al.* 2015. Experimental research on acid leaching for a laterite nickel ore from Yunnan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, (1): 39~41 (in Chinese with English abstract).

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: 36~69.

Qu Jingkui, Zhang Peiyu, Song Yunxia, *et al.* 2012. Experimental study on atmosphere-pressure acid leaching of ophiolite laterite[J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science & Technology, 22(4): 359~362(in Chinese with English abstract).

Rubisov D H, Krowinkel J M and Papangelakis V G. 2000. Sulphuric acid pressure leaching of laterites-universal kinetics of nickel dissolution for limonites and limonitic/saprolitic blends [J]. Hydrometallurgy, 58: 1~11.

Simate G S, Ndlovu S and Walubite L F. 2010. The fungal and chemolithotrophic leaching of nickel laterites-challenges and opportunities[J]. Hydrometallurgy, 103: 150~157.

Stella A and Ioannis G Z. 2004. Beneficiation of a Greek serpentinitic nickeliferous ore Part II. Sulphuric acid heap and agitation leaching [J]. Hydrometallurgy, 74: 267~275.

Timms N E, Li J and Reddy S M. 2009. Quantitative microstructural characterization of natrojarosite scale formed during high-pressure acid leaching of lateritic nickel ore[J]. American Mineralogist, 94: 1 111~1 119.

Wang K, Li J, McDonad R G, *et al.* 2011. The effect of iron precipitation upon nickel losses from synthetic atmospheric nickel laterite leach solutions: Statistical analysis and modelling[J]. Hydrometallurgy, 109: 140~152.

Xu Min, Xu Qian and Liu Riqiang. 2009. Exploitation of laterite - nickel mineral resources and technology advances[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, (3): 28~30(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

马卫红, 樊丽丽, 曾 钦, 等. 2013. 低品位红土镍矿氧化焙烧-硫酸浸出试验研究[J]. 湿法冶金, 32(2): 31~33.

毛素荣, 杨晓军, 何 剑, 等. 2015. 云南某红土镍矿酸浸试验研究 [J]. 矿产综合利用, (1): 39~41.

曲景奎, 张培育, 宋云霞, 等. 2012. 蛇纹石型红土矿常压酸浸试验研究[J]. 黑龙江科技学院学报, 22(4): 359~362.

徐 敏, 许 茜, 刘日强. 2009. 红土镍矿资源开发及工艺进展[J]. 矿产综合利用, (3): 28~30.