

红土镍矿硫酸焙烧 - 浸出溶液中铁、镍回收的研究

牟文宁^{1,2}, 崔富晖^{2,3}, 黄志鹏^{2,3}, 沈洪涛^{1,2}, 翟玉春^{1,2,3}

(1. 东北大学秦皇岛分校资源与材料学院, 河北 秦皇岛 066004;

2. 秦皇岛市资源清洁转化与高效利用重点实验室, 河北 秦皇岛 066004;

3. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 以红土镍矿硫酸焙烧 - 浸出所得浸出液为原料, 利用氨水调节溶液的 pH 值, 进行铁、镍的分离与回收研究。通过探索温度、pH 值对浸出液中铁、镍、镁离子沉淀的影响, 得出沉淀铁离子的适宜条件为: 温度 30℃, pH=4.0, 铁的沉淀率可达到 99% 以上, 镍、镁沉淀率小于 4%; 沉淀镍离子的适宜条件为: 温度 60℃, pH=7.0, 镍的沉淀率可达到 95.5% 以上, 镁沉淀率低于 10%。本研究所提出的分步水解法分离、回收有价金属的工艺将为红土镍矿硫酸法浸出液的综合利用提供技术指导。

关键词: 红土镍矿; 浸出液; 沉淀铁; 沉淀镍

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.01.005

中图分类号: TD989;TF815 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 01-0022-04

镍矿资源主要有硫化镍矿和红土镍矿两种类型, 其中硫化镍矿约占 30%, 红土镍矿约占 70%^[1]。目前随着硫化镍矿资源的逐渐消耗, 红土镍矿将成为镍冶金企业的重点开发对象^[2]。

红土镍矿是含镍的氧化物矿, 是硫化镍矿经风化、浸淋、饰变、富集而形成的疏松粘土状矿石。我国红土镍矿中镍含量较低, 镁、硅含量(质量分数)较高, 矿相成分复杂^[3], 难以采用选矿方式实现有效分离与富集^[4]。近年来, 研究学者在红土镍矿常压酸浸^[5-7]、加压硫酸^[8-9]、硫酸焙烧 - 浸出^[10-12]等湿法冶金方面展开了大量的研究工作, 其中硫酸焙烧 - 浸出工艺因其温度低、金属回收率高、酸耗低等优点而得到广泛的关注。

红土镍矿经硫酸焙烧, 矿石中的铁、镍、镁等与硫酸反应生成相应的硫酸盐, 经水浸出后形成含有铁、镍、镁等离子的酸性溶液, 实现与硅质脉石的分离。传统工艺采用 Na₂S 沉淀镍, 产生大量的含铁、镁、钠的硫酸盐废液排出^[13-14], 对周围环境造成严重的污染。因此, 浸出液的综合利用将成为该工艺得以应用与推广的关键问题,

如何经济有效的回收浸出液中的有价金属对我国红土镍矿的经济开发和合理利用具有重大的现实意义。

本文将以红土镍矿硫酸焙烧 - 浸出所得的浸出液为研究对象, 从保护环境, 节约资源的角度出发, 探索浸出液中铁、镍分离的工艺, 以期红土镍矿酸法处理所得浸出液中金属的综合回收和利用提供技术指导。

1 试验

1.1 试验原料

浸出液为四川立马河地区的红土镍矿经硫酸焙烧 - 浸出所得, 浸出液的主要为镁、镍、铁的硫酸盐, pH=1.68。浸出液中 Fe²⁺、Ni²⁺、Mg²⁺ 的含量分别为 20.63、1.08 和 10.44 g/L。

1.2 试验方法及原理

从红土镍矿硫酸焙烧 - 浸出获得的浸出液中回收铁、镍的试验包括沉铁和沉镍两部分, 试验流程见图 1。

收稿日期: 2016-09-08; 改回日期: 2016-10-14

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2014CB643405); 国家自然科学基金项目 (51204036); 河北省高等学校青年拔尖人才项目 (BJ201604); 中央高校基本科研业务费资助项目 (N152304010)。

作者简介: 牟文宁 (1982-), 女, 副教授, 博士, 主要从事复杂矿产资源的综合利用研究。

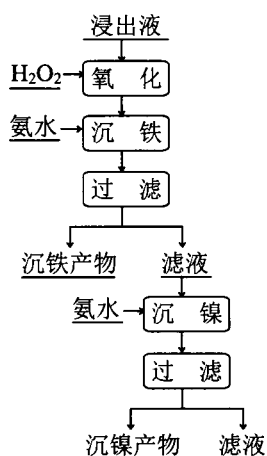


图1 试验流程

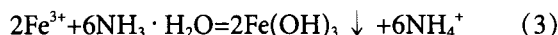
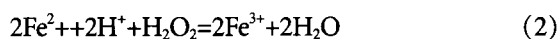
Fig.1 Test flowsheet

将浸出液置于集热式磁力加热搅拌器中，搅拌条件下，加入双氧水使溶液中的 Fe^{2+} 充分氧化为 Fe^{3+} ，一定温度下采用蠕动泵缓慢、连续地向浸出液中滴加一定量的氨水溶液，利用电位 pH 计实时监测溶液 pH 值，达到预定值后过滤，得到滤液和滤渣。测量滤液中铁、镍、镁的含量，并按式 (1) 计算铁、镍、镁的沉淀率。

$$\alpha_{\text{Me}} = \frac{m'_{\text{Me}}}{m_{\text{Me}}} \times 100\% \quad (1)$$

其中， α_{Me} 为浸出液中 Me 的反应率， m_{Me} 为浸出液中 Me 的质量， m'_{Me} 为滤液中 Me 的质量。

沉铁过程包括 Fe^{2+} 的氧化和 Fe^{3+} 的水解两种反应，化学反应方程式为：



一定温度和搅拌条件下，继续向沉铁后的溶液中滴加氨水溶液，达到一定 pH 值后过滤。得到滤液和滤渣。测量滤液中镍、镁的含量，并按式 (1) 计算镍、镁的沉淀率。沉镍过程的化学反应为：



浸出液中的铁、镍、镁含量分别采用钛还原—重铬酸钾滴定法、丁二酮肟紫外吸光光度法及铬黑 T—EDTA 滴定法测定。采用日本理学的 Rint-2000 型 X 射线衍射分析仪测定沉淀产物的物相组成；采用 ZEISS 扫描电子显微镜对沉淀产物的形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 沉铁试验

2.1.1 温度对铁离子沉淀的影响

在搅拌速度为 150 r/min、溶液 pH=4.0 的条件下，考察温度在 20~50℃ 间变化时对浸出液中铁离子沉淀的影响。结果见图 2。

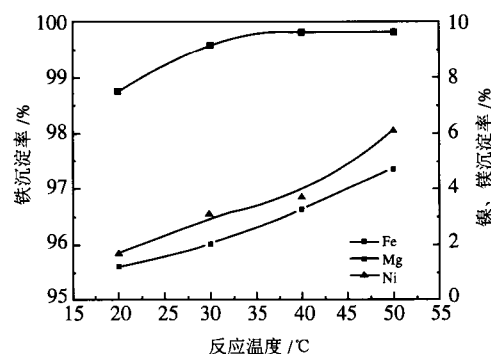


图2 温度对铁离子沉淀的影响

Fig.2 The effect of temperature on the precipitation of iron ion

由图 2 可知，温度对沉铁的影响较小，当温度从 20℃ 升至 50℃ 时，沉铁率仅增加 2%，温度为 30℃ 时，浸出液的沉铁率即可达 99% 以上。随着温度的升高，镍、镁的沉淀率均呈增大趋势，这是因为温度升高，导致活化分子数量增多，镍、镁金属离子沉淀反应速率加快。温度为 30℃ 时，镍的沉淀率小于 4%，镁的沉淀率约为 2%，是较为适宜的沉铁温度。

2.1.2 终点 pH 值对铁离子沉淀的影响

在搅拌速度为 150 r/min、反应温度为 30℃ 的条件下，考察了终点 pH 值在 3.5~5.5 间变化时对浸出液中铁离子沉淀的影响。结果见图 3。

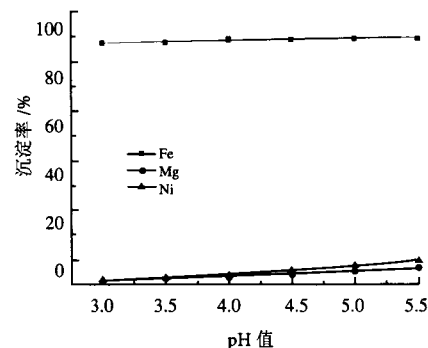


图3 pH 值对铁离子沉淀的影响

Fig.3 The effect of pH value on the precipitation of iron ion

由图可知,随着溶液终点 pH 值的增加,铁、镍、镁的沉淀率均逐渐增大。当 pH 值为 4.0 时,铁的沉淀率可达 99% 以上,而此时镍、镁的沉淀率较小。因此选择 pH=4.0 为较适宜的沉铁终点 pH 值。

2.2 沉镍试验

2.2.1 终点 pH 值对镍离子沉淀的影响

在搅拌速度为 150 r/min、反应温度为 60℃ 的条件下,考察了 pH 值在 4.5~8 间变化时对溶液中镍离子沉淀的影响。结果见图 4。

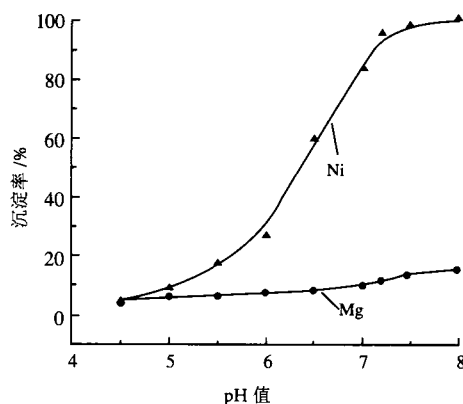


图 4 pH 值对镍离子沉淀的影响

Fig.4 The effect of pH value on the precipitation of nickel ion

由图可知,溶液终点 pH 值对镍的沉淀影响显著。随着 pH 值从 4.5 增加到 7.0,镍的沉淀率呈现迅速增加的趋势,当 pH 值为 7.0 时,镍的沉淀率达到 95.5%,随着 pH 值的继续增加,镍的沉淀率增加幅度减小。镁的沉淀率随着 pH 的增加逐渐增大,当 pH 值大于 7.0 时,镁的沉淀率增加幅度增大。因此选择 pH=7.0 为较适宜的沉镍终点 pH 值。

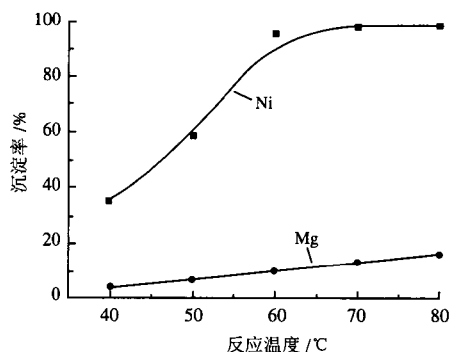


图 5 温度对镍离子沉淀的影响

Fig.5 The effect of temperature on the precipitation of nickel ion

2.2.2 温度对镍离子沉淀的影响

在搅拌速度为 150 r/min、终点 pH 值为 7.0 的条件下,考察了温度在 40~80℃ 间变化时对溶液中镍离子沉淀的影响。结果见图 5。

由图可知,随着温度的升高,镍离子的沉淀率也不断增高,且 40℃ 到 60℃ 之间增加速率最快。当温度大于 60℃ 之后沉淀率趋于平稳,镍离子沉淀率达到 95.5% 以上。镁的沉淀率随着温度的升高逐渐增大,当温度为 60℃ 时,沉淀率约为 10%。综合考虑选择 60℃ 为较适宜的沉镍温度。

3 沉淀产物分析

沉铁、镍产物经干燥、磨细后 XRD 分析检测,表明沉铁、镍产物均为无定形非晶态的金属氢氧化物。

沉淀产物的扫描电镜分析结果沉铁产物多为不规则的块状物,颗粒平均粒度约 2~5 μm,表面光滑。沉镍产物为粒度 300 nm 左右的均匀球形沉淀颗粒。

4 结 论

(1) 采用双氧水可在室温下将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 。温度和终点 pH 值对溶液沉铁率的影响较小,镍、镁的沉淀率随着温度和溶液终点 pH 值的增加略有增大,在搅拌速度 150 r/min,温度 30℃,终点 pH 值为 4.0 的条件下,沉铁率可达 99% 以上,镍、镁沉淀率小于 4%。

(2) 温度和终点 pH 值对溶液沉镍率的影响显著,随着温度和溶液终点 pH 值的增加迅速增大。镁的沉淀率随着温度和溶液终点 pH 值的增加略有增大,在搅拌速度 150 r/min,温度 60℃,终点 pH 值为 7.0 的条件下,沉镍率可达 95.5% 以上,镁沉淀率小于 10%。

(3) 沉铁产物为颗粒平均粒度 2-5 μm 的形状不规则的非晶块状物,沉镍产物为粒度约 300 nm 的球形非晶颗粒。

参考文献:

- [1] Mudd G M, 2010. Global trends and environmental issues in nickel mining: sulfides versus laterites. *Ore Geol. Rev.* 38, 9-26.
- [2] Guo X, Shi W, Li D, et al. Leaching behavior of metals from limonitic laterite ore by high pressure acid leaching[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(1): 191-195.

- [3] 李艳军, 于海臣, 王德全. 红土镍矿资源现状及加工工艺综述[J]. 金属矿山, 2010, 413: 5-9.
- [4] 李金辉, 李新海, 胡启阳, 等. 活化焙烧强化盐酸浸出红土矿的镍[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2010, 41(5): 1691-1697.
- [5] 石文堂. 低品位镍红土矿硫酸浸出及浸出渣综合利用理论及工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [6] 曲景奎, 张培育, 宋云霞, 等. 蛇纹石型红土矿常压酸浸实验研究[J]. 黑龙江科技学院学报, 2012, 22(4): 359-362.
- [7] 郭学益, 吴展, 李栋, 等. 红土镍矿常压盐酸浸出工艺及其动力学研究[J]. 矿冶工程, 2011, 31(4): 69-73.
- [8] 汪云华, 咎林寒, 赵家春, 等. “干型”红土镍矿氧压酸浸研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2010(5): 15-17.
- [9] Liu, K., Chen, Q., Hu H., Yin Z., Wu B., 2010. Pressure acid leaching of a Chinese laterite ore containing mainly maghemite and magnetite. Hydrometallurgy 104, 32-38.
- [10] 郭学益, 李栋, 田庆华, 等. 硫酸熟化-焙烧法从镍红土矿中回收镍和钴动力学研究[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2012, 43(4): 1222-1226.
- [11] Guo X, Li D, Park K H, et al. Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation-roasting-leaching process[J]. Hydrometallurgy, 2009, 99(3): 144-150.
- [12] Li D, Park K H, Wu Z, et al. Response surface design for nickel recovery from laterite by sulfation-roasting-leaching process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(S1): 92-96.
- [13] Willis B. Downstream processing options for nickel laterite heap leach liquors[C]. ALTA 2006 Nickel/Cobalt 11. ALTA Metallurgical Services, Melbourne, 2007.
- [14] McDonald R G, Whittington B I, Atmospheric acid leaching of nickel laterites review Part I. Sulphuric acid technologies[J]. Hydrometallurgy, 2008, 91: 35-55.

Research on the Recovery of Iron and Nickel from Leaching Liquid of Laterite Nickel Ore Treated by Sulfuric Acid Roasting-water Leaching

Mu Wenning^{1,2}, Cui Fuhui^{2,3}, Huang Zhipeng^{2,3}, Shen Hongtao^{1,2}, ZhaiYuchun^{1,3}

(1.School of Resources & Materials, Northeastern University at Qinghuangdao, Qinghuangdao, Heibei, China; 2. Key Laboratory of Resources Cleaner Conversion and Efficient Utilization Qinhuangdao City, Qinhuangdao, Heibei, China; 3. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: Abstract: Sulfuric acid roasting-water leaching liquid of nickel laterite ore was chosen as a raw material to study the separation and recovery of iron and nickel using ammonia to adjust pH value of solution. Through investigating the effect of temperature and pH on the precipitation of iron, nickel and magnesium ions, an appropriate precipitation condition of iron ions and nickel was obtained, respectively. When temperature is 30 °C and pH =4.0, iron precipitation rate can reach more than 99%, the precipitation rate of nickel and magnesium is less than 4%. When temperature is 60 °C and pH =7.0, a nickel precipitation rate of 95.5% was reached, while the precipitation rate of magnesium is lower than 10%. The process of recovering valuable metal step-by-step put forward in this study provides technical guidance for the comprehensive utilization of leaching solution from low-grade nickel laterite ore treated by sulfuric acid method.

Keywords: Nickel laterite ore; Leaching solution; Precipitation of iron; Precipitation of nickel