

红土镍矿焙烧熟料溶出过程中镍的行为

李洁¹, 徐玉君², 沈洪涛², 辛海霞^{2,3}, 翟玉春^{2,3}

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学(秦皇岛分校)资源与材料学院, 河北 秦皇岛 066004; 3. 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)

摘要:以红土镍矿-硫酸铵混合焙烧后所得熟料为研究对象,采用水溶出的方法提取镍,系统地研究溶出温度、液固比、溶出时间、搅拌强度对镍溶出率的影响,并对镍的溶出动力学进行探讨。结果表明:在最优溶出条件下:溶出温度 60℃,溶出时间 60 min,液固比 2.5:1,搅拌强度 400 r/min 时,镍的溶出率达到 99% 以上;镍的溶出反应受外扩散控速,根据阿伦尼乌斯经验方程计算得到反应的表现活化能为 $E=8.08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,得到溶出过程动力学方程为 $1-(1-\alpha)^{2/3}=0.2749\exp(-8075/RT)t$ 。

关键词:红土镍矿;焙烧;熟料;提取;动力学

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.05.008

中图分类号:TF815 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2019)05-0037-05

红土镍矿是一类重要的镍矿资源,地壳中的镍矿资源 70% 属于红土型镍矿床,30% 属于硫化物镍矿床^[1-4]。红土镍矿具有成分复杂、矿石性质多变、矿石品位低等特点,传统的火法工艺处理红土镍矿存在能耗过高的问题^[5-8],而传统的酸法浸出对设备腐蚀较高^[9-11],因此,探寻低能耗、低成本的高附加值处理红土镍矿工艺已成为研究的热点。

近年来,采用硫酸铵处理红土镍矿取得了较好的效果^[12-13],硫酸铵焙烧法是将矿物原料与硫酸铵固体混合,在较低温度下进行焙烧,红土镍矿中的镍、铁、镁等组元与硫酸铵反应生成可溶性硫酸盐,该方法具有反应温度低、有价值组元提取率高、对设备腐蚀性小等特点^[14-15],研究硫酸铵法处理红土镍矿工艺对红土镍矿的试生产具有重要的意义。

硫酸铵焙烧红土镍矿得到的熟料通过水溶出可以达到分离有价值组元的目的,本试验主要研究溶出温度、液固比、时间、搅拌强度对镍的影响,通过试验和计算得到镍溶出的动力学方程,以期硫酸铵焙烧红土镍矿熟料的水溶出提供理论指导。

1 试验

1.1 试验原料

试验原料为四川某地红土镍矿,主要成分见表 1,矿中镍以蛇纹石的形式存在。将红土镍矿与硫酸铵进行混合焙烧,焙烧后镍以可溶性盐硫酸镍形式存在于熟料中。

表 1 红土镍矿的化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of the laterite-nickel ore				
MgO	NiO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
26.40	1.12	14.80	7.33	48.42

收稿日期:2018-05-17

基金项目:河北省自然科学基金(E2017501073);博士基金(XNB201513);中央高校基本科研业务专项资金(N152304010);博士基金(XNB201514);中央高校基本科研业务专项资金(N172304045);国家重点基础研究发展计划资助项目(2014CB643405)。

作者简介:李洁(1985-),女,博士研究生。

通讯作者:辛海霞(1982-),女,讲师。E-mail: xinhaixia2008@163.com

1.2 试验过程

取红土镍矿与硫酸铵焙烧后的熟料作为原料, 分别进行单因素试验、正交试验和动力学试验。

单因素及正交试验: 用烧杯取一定量的水置于恒温水浴锅中加热至某一温度, 将一定量熟料加入烧杯中, 搅拌溶出一定时间后过滤, 采用分光光度法测定溶出液中镍的浓度, 计算镍的提取率。

动力学试验: 将盛有去离子水的烧杯置于恒温水浴锅中, 加热到设定温度后, 按液固比 2.5:1 加入粉碎的焙烧熟料, 边搅拌边溶出, 到设定时间后, 每间隔 10 min 取样, 干过滤后采用分光光度法测定溶出液中镍的浓度, 计算镍的提取率。

2 结果与讨论

2.1 熟料溶出单因素及正交试验

2.1.1 溶出温度的影响

在溶出时间 80 min, 液固比 2.5:1, 搅拌强度 400 r/min 的条件下, 考察溶出温度对镍溶出率的影响, 结果见图 1。

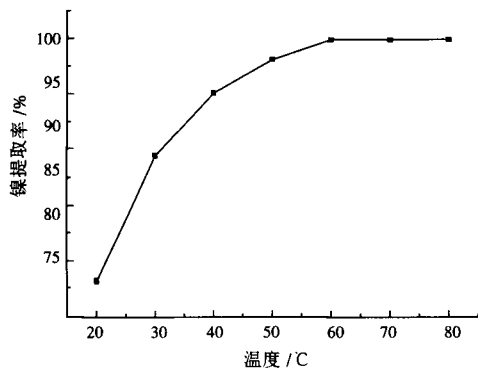


图 1 温度对镍溶出率的影响

Fig. 1 Effect of temperature on leaching rate of Ni

由图 1 可知, 温度升高, 在一定时间内镍的溶出率增大。主要原因为, 温度对溶解度和溶质扩散速率均有影响, 温度升高, 硫酸镍铵溶解度增大, 且溶质扩散速度增大, 从而加快了溶出速率。

2.1.2 液固比的影响

在溶出时间为 80 min, 溶出温度为 60°C, 搅拌强度为 400 r/min 的条件下, 考察液固比对镍溶出率的影响, 结果见图 2。

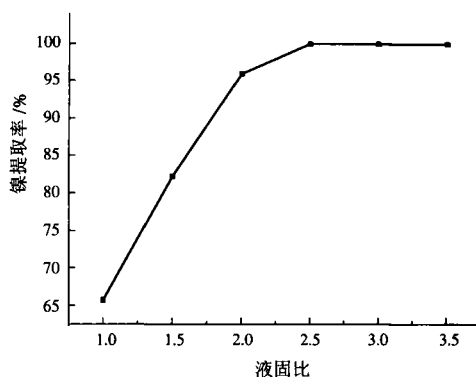


图 2 液固比对镍溶出率的影响

Fig. 2 Effect of mass ratio of liquid to solid on leaching rate of Ni

由图 2 可知, 液固质量比低不利于镍的溶出。主要原因是: 液固质量比较低时, 溶出浆液粘度大, 流动性较差, 传质困难, 不利于溶出的进行。

2.1.3 溶出时间的影响

在溶出温度为 60°C, 液固比 2.5:1, 搅拌强度 400 r/min 条件下, 考察溶出时间对镍溶出率的影响, 结果见图 3。

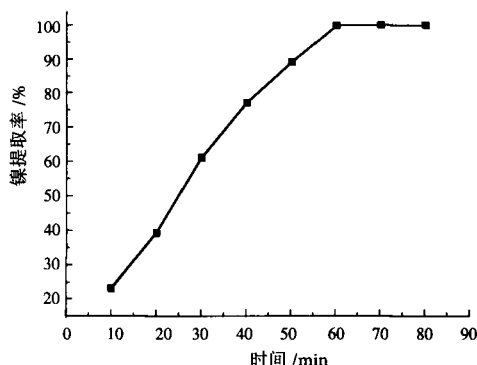


图 3 溶出时间对镍溶出率的影响

Fig. 3 Effect of time on leaching rate of Ni

由图 3 可知, 溶出时间对镍溶出率影响较大, 镍的溶出率随时间的增加而增加。

2.1.4 搅拌强度的影响

在溶出时间为 60 min, 液固比为 2.5:1, 溶出温度为 60°C 的条件下, 考察溶出时间对镍溶出率的影响, 结果见图 4。

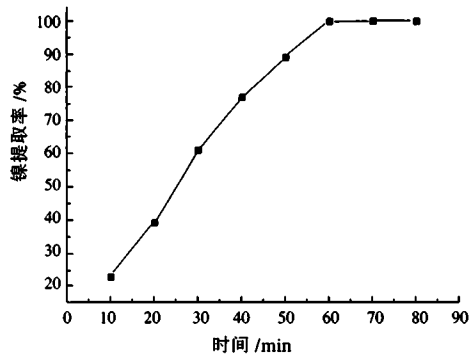


图 4 搅拌强度对镍溶出率的影响

Fig. 4 Effect of stirring speed on leaching rate of Ni

由图 4 可知，增大搅拌强度可以使镍溶出率增大。一方面，增加搅拌可以使不溶物脱离颗粒表面，减少了溶质通过不溶物扩散的阻力；另一方面，增强搅拌可以加快溶质在溶液中的扩散速度，强化传质过程。

2.1.5 正交试验

在单因素试验的基础上进行正交试验，对单因素试验进行优化。采用正交表 $L_9(3^4)$ 设计试验，各因素和水平见表 2。

表 2 正交试验因素水平

Table 2 Factors and levels of the orthogonal test

因素	A 液固比 (g:g)	B 搅拌强度 (r·min ⁻¹)	C 溶出 时间/min	D 溶出 温度/℃
1	1.5:1	200	40	40
2	2:1	300	50	50
3	2.5:1	400	60	60

以镍溶出率为评价指标进行正交试验，结果见表 3。由极差 R 的大小可知：在各因素选定的范围内，影响镍溶出的各因素主次关系为：溶出时间 > 搅拌强度 > 液固比 > 溶出温度。

表 3 正交试验结果

Table 3 Results of the orthogonal test

因素	A	B	C	D	α Ni/%
1	1.5:1	200	40	40	70.03
2	1.5:1	300	50	50	82.32
3	1.5:1	400	60	60	95.80
4	2:1	200	50	60	79.63
5	2:1	300	60	40	88.01
6	2:1	400	40	50	81.85
7	2.5:1	200	60	50	86.71
8	2.5:1	300	40	60	78.81
9	2.5:1	400	50	40	90.94
Average	82.72	78.79	76.90	82.99	
Average	83.16	83.05	84.29	83.62	
Average	85.49	89.53	90.17	84.74	
R	2.27	10.74	13.27	1.75	

采取极差法对正交试验结果进行统计分析，极差趋势图见图 5，可知镍溶出的较好试验条件为溶出温度 60℃，溶出时间 60 min，液固比 2.5:1，搅拌强度 400 r/min。按优化工艺条件进行验证试验，镍的溶出率达到 99% 以上。

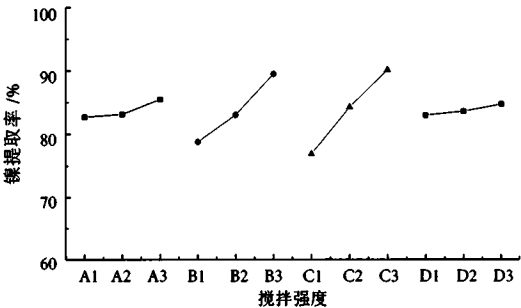


图 5 搅拌强度对镍溶出率的影响

Fig. 5 Effect of stirring speed on leaching rate of Ni

2.2 溶出过程动力学

在液固比 2.5:1，搅拌强度 400 r/min 的条件下，溶出温度对镍溶出率的影响见图 6。

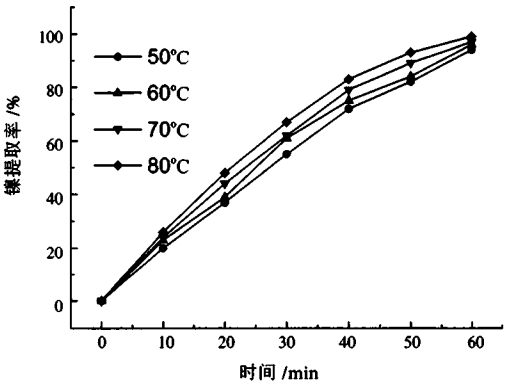
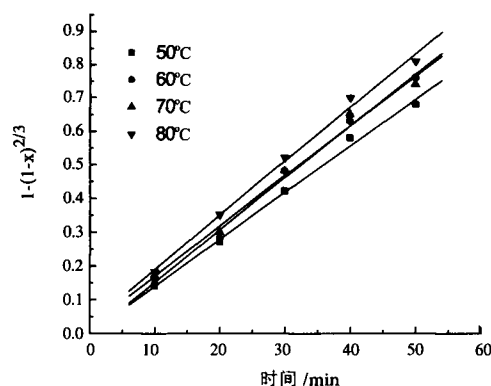


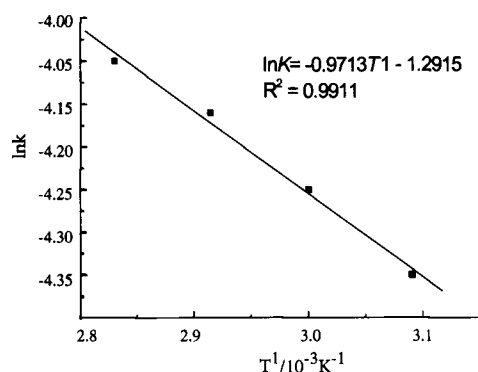
图 6 镍的溶出率与时间的关系

Fig. 6 The relation between leaching ratio of nickel and time

由于熟料在溶出过程中未发生化学反应或生成固体产物层，因此溶出过程不受化学反应和内扩散控制，而是受不生成任何固体膜的外扩散控制。将上述试验数据采用外扩散控制动力学方程 $1-(1-\alpha)^{2/3}=kt$ 进行处理，可得到图 7 结果。由图 7 可知， $1-(1-\alpha)^{2/3}$ 与溶出时间 t 在各温度均成良好的线性关系，说明焙烧熟料的溶出过程受外扩散控制。

图 7 $1-(1-\alpha)^{2/3}$ 与时间的关系Fig. 7 The relation between $1-(1-\alpha)^{2/3}$ and time

根据 Arrhenius 方程将 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 得到图 8 直线。由图 8 直线方程可求得溶出活化能: $E=8.08 \text{ kJ/mol}$, 溶出动力学方程: $1-(1-\alpha)^{2/3}=0.2749\exp(-8075/RT)t$ 。

图 8 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系Fig. 8 The relation between $\ln k$ and $1/T$

3 结 论

针对红土镍矿-硫酸铵焙烧熟料溶出过程中的镍的行为, 分别进行单因素和正交试验考察镍溶出率, 在此基础上进行动力学分析, 以期红土镍矿-硫酸铵焙烧熟料的工业溶出过程提供理论依据。

(1) 红土镍矿-硫酸铵焙烧熟料水溶出的优化工艺条件: 溶出温度 60°C , 溶出时间 60 min, 液固比 2.5:1, 搅拌强度 400 r/min, 在此条件下镍溶出率达 99% 以上。

(2) 红土镍矿-硫酸铵焙烧熟料镍溶出过程受外扩散控制, 动力学方程为: $1-(1-\alpha)^{2/3}=0.2749\exp(-8075/RT)t$, 表观活化能 $E=8.08\text{kJ/mol}$ 。

参考文献:

- [1] R JANKOVIC Z, PAPANGELAKIS VG. Measurement of phin high-temperature nickel laterite pressure acid leach process solutions[J]. Hydrometallurgy, 2010, 105: 155-160.
- [2] 彭彝, 岳清瑞, 李建军, 等. 红土镍矿利用与研究的现状与发展[J]. 有色金属工程, 2011, 1(4): 15-22.
- [3] Li Jin-hui, Li Xinhai, Hu Qiyang. Effect of pre-roasting on leaching of laterite[J]. Hydrometallurgy, 2009, 99: 84-88.
- [4] 李启厚, 王娟, 刘志宏. 世界红土镍矿资源开发及湿法冶金技术的进展[P]. 湖南有色金属, 2009, 25(2): 21-24.
- [5] 王成彦, 尹飞, 陈永强, 等. 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): 1-8.
- [6] Swamy Y V, Kasipatik V. Extraction of nickel and cobalt from reduced chromite overburden by dilute sulphuric acid leaching[J]. Trans Indian Inst Met, 1994, 47(6): 409-411.
- [7] Luo Wei, Feng Qiming, Ou Leming, ZHANG Guo-fan, LU Yi-ping. Fast dissolution of nickel from a lizardite-rich saprolitic laterite by sulphuric acid at atmospheric pressure[J]. Hydrometallurgy, 2008, 96(1/2): 171-175.
- [8] 李小明, 白涛涛, 赵俊学, 等. 红土镍矿冶炼工艺研究现状及进展[J]. 材料导报, 2014, 28(5): 112-116.
- [9] Swamy Y V, Kasipatik V. Extraction of nickel and cobalt from reduced chromite overburden by dilute sulphuric acid leaching[J]. Trans Indian Inst Met, 1994, 47(6): 409-411.
- [10] Whittington B I, McDonald R G, Johnson J A, et al. Pressure acid leaching of arid-region nickel laterite ore: Part I: Effect of water quality[J]. Hydrometallurgy, 2003, 70: 31-46.
- [11] Guo X Y, Shi W T, 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: 191-195.
- [12] Panda S C, Suklal B, Jenap K. Extraction of nickel through reduction roasting and ammoniacal leaching of lateritic nickel ores[J]. Transactions Indian Institute of Metals, 1980, 33: 161-165.
- [13] 石剑锋, 王志兴, 胡启阳, 等. 硫酸氢铵硫酸化焙烧法红土镍矿提取镍钴[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 510-515.
- [14] Liu X W, Feng Y L, Li H R, et al. Recovery of valuable metals from a low-grade nickel ore using an ammonium sulfate roasting-leaching process[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2012, 19(5): 377-383.
- [15] 张云芳, 李金辉, 高岩, 等. 红土镍矿的硫酸铵焙烧过程[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(1): 155-160.

Reaction Behaviour of Ni during Leaching from Roasting Materials of Laterite Nickel Ore and Ammonium Sulfate

Li Jie¹, Xu Yujun², Shen Hongtao², Xin Haixia^{2,3}, Zhai Yuchun^{2,3}

(1. School of Metallurgy Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China; 2. School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao, Hebei, China. 3. Key laboratory of Clean Conversion and Efficient Utilization to Resource in Qinhuangdao, Qinhuangdao, Hebei, China.)

Abstract: Taking the clinker obtained from laterite nickel ore and ammonium sulfate roasting as the research object, nickel was extracted by water dissolution. The effects of temperature, mass ratio of liquid to solid, time and stirring speed on leaching rate of Ni are studied and the dissolution kinetics of nickel is studied too. The results show that when the temperature is 60 °C, leaching time is 60 min, mass ratio of liquid to solid is 2.5:1, and stirring speed is 400 r/min, the leaching ratios of nickel reach the above 99%. The dissolution reaction of nickel is controlled by external diffusion. The apparent activation energy of the reaction which is calculated according to the Arrhenius empirical equation is $E=8.08$ kJ/mol, and the kinetic equation of dissolution process is $1-(1-\alpha)^{2/3}=0.2749\exp(-8075/RT)t$.

Keywords: Laterite nickel ore; Roasting; Leaching; Digestion; Dynamics

////////////////////////////////////
(上接 55 页)

Research on the Application of a New Type Scale Inhibitor on the Flotation of Pyrite

Li Danlong, Zhao Yi, Meng Yuhang, Lu Huiying, Wang Jianyuan

(School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu, China)

Abstract: In the productive process, the addition of the lime and other pH modifier brings in the scaling ions, causing the serious scaling of agitation vat, flotation column, pipeline and other flotation equipment. Due to the interaction between the scale inhibitor and the scaling positive ions, such as calcium ion and magnesium ion, scale inhibitors can restrain the scaling generation and have been widely applied in industry, such as water treatment and pipeline transportation. Consequently, scale inhibitor can be tentatively used in flotation. The article chooses pyrite as flotation target and concludes the inhibitory effect the scale inhibitor has on pyrite, based on the single mineral flotation tests and the absorbed amount of the pyrite.

Keywords: Scale inhibitor; Pyrite; Flotation; Infrared analysis; Absorbed amount