

红土镍矿直接还原焙烧磁选回收铁镍

曹志成 孙体昌 杨慧芬 王静静 仵晓丹

北京科技大学金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083

摘要 采用添加助熔剂直接还原焙烧-磁选方法, 对镍主要以硅酸镍形式存在的低品位红土镍矿中镍和铁的富集进行了研究. 结果表明, 同时添加助熔剂, 可获得较好的技术指标. 最佳工艺条件为: 煤作还原剂, 质量分数为 15%; KD-2 为助熔剂, 质量分数为 20%; 焙烧温度为 1200°C; 焙烧时间为 40 min. 在此条件下可以得到镍品位 10.83%、铁品位 52.87%、镍回收率 82.15% 和铁回收率 54.59% 的镍铁精矿. 用 X 射线衍射 (XRD) 和透射电镜 (TEM) 对还原过程中助熔剂和煤的作用机理进行了研究. 发现 KD-2 可以与原矿中含镍的石英和硅酸盐矿物反应, 释放出其中的镍; 煤用量太多时可生成部分不含镍的金属铁, 会造成镍的回收率降低.

关键词 红土镍矿; 熔剂; 直接还原; 焙烧; 硅酸镍

分类号 TF 802.67

Recovery of iron and nickel from nickel laterite ore by direct reduction roasting and magnetic separation

CAO Zhi-cheng SUN Ti-chang YANG Hui-fen WANG Jing-jing WU Xiao-dan

Key Laboratory of the Ministry of Education of China for High-efficient Mining and Safety of Metal Mines University of Science and Technology Beijing Beijing 100083, China

ABSTRACT By adding a flux and using a direct reduction roasting and magnetic separation method, iron and nickel enrichment from refractory low-grade nickel laterite ore in which nickel is mainly contained in silicates was studied. Better technical indicators were obtained by adding the flux. The optimal conditions are coal as the reducer with a dosage of 15%, KD-2 as the flux with a dosage of 20%, and roasting at 1200°C for 40 min. A concentrate of the Ni content of 10.83% and the Fe content of 52.87%, with the Ni recovery of 82.15% and the Fe recovery of 54.59%, was produced under the optimal conditions. The action mechanisms of KD-2 and coal were also investigated by XRD and TEM. The results show that KD-2 can react with quartz and silicates containing Ni, leading to releasing Ni from the quartz and silicates. An overdosage of coal in the reduction roasting process can result in the formation of pure iron in company with a decrease in nickel recovery.

KEY WORDS nickel laterite; flux; direct reduction; roasting; nickel silicate

镍具有抗腐蚀、抗氧化、耐高温、强度高和延展性好等特点, 因而用途广泛, 特别是在不锈钢和耐热钢中, 镍是不可缺少的元素^[1]. 我国镍产品中初级产品所占比例很大, 镍材及镍基深加工产品大量依赖进口^[2-3]. 从世界范围看, 目前约有 70% 的镍是从硫化镍矿中提取的, 而赋存在氧化矿床中的镍却占镍总储量的 65%~70%, 由于该类镍矿石性质复杂、回收困难, 因此目前回收较少, 特别是红土镍矿

的利用更少, 仅高品位的氧化镍矿可以利用.

随着社会的发展和镍资源的不断开发, 硫化镍矿和高品位红土镍矿资源不断减少, 所以大量存在的品位 1% 左右的红土镍矿越来越引起人们的关注^[4]. 根据红土镍矿床性质不同, 处理工艺有所不同, 但不外乎火法和湿法两种处理工艺^[5]. 火法包括镍铁工艺和镍铈工艺, 已经应用于生产中, 但火法仅适用于处理高品位红土镍矿. 湿法工艺的成功技

收稿日期: 2009-07-27

作者简介: 曹志成 (1974-), 男, 硕士研究生; 孙体昌 (1958-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: suntc@ces.ustb.edu.cn

术是高压酸浸法^[6-7], 由于其在能耗和药剂上的费用低于氨浸, 目前应用广泛^[8]; 但高压酸浸法的反应条件苛刻, 同时伴有结垢等问题。此外, 火法-湿法相结合工艺处理氧化镍的工厂, 目前世界上工业化生产的只有日本冶金公司的大江山冶炼厂^[9]。本文以品位小于 2% 且主要以硅酸镍形式存在的红土镍矿为试样, 研究了用直接还原焙烧-磁选法回收其中镍和铁的方法, 证明以煤作还原剂, 同时添加助熔剂 KD-2 可以从以硅酸镍为主的红土镍矿中有效地回收镍。

1 原矿性质和实验方法

1.1 原矿性质

所用试样为某地红土镍矿(以下称为原矿)。化学多元素分析表明, 原矿中镍的品位较低, 为 1.86%, 铁的品位为 13.59%。主要杂质的质量分数为: SiO_2 43.6%, MgO 5.27%, Al_2O_3 2.74%。

表 1 所示的镍和铁物相分析表明, 原矿中镍和铁以氧化物和硅酸盐的形式存在, 且在硅酸盐中的分布率都很高。镍在硅酸盐中的分布率为 68.93%, 铁达到 51.83%, 所以采用常规选矿的方法进行镍和铁的回收都比较困难。

表 1 原矿镍和铁的物相分析结果

Table 1 Chemical phase analysis of nickel and iron in the run of mine

元素存在相	氧化物中		硅酸盐中		合计	
	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe
品位 / %	0.55	6.20	1.22	6.67	1.77	12.87
占有率 / %	31.07	48.17	68.93	51.83	100.00	100.00

1.2 实验方法

原矿破碎至 -2 mm; 还原剂用煤, 助熔剂为 KD-2。主要考察焙烧温度、焙烧时间和还原剂用量等影响直接还原焙烧的主要因素^[10-11]。焙烧和磁选过程如下: 将煤、红土镍矿和 KD-2(添加时)混匀后放进加盖的石墨坩埚中, 在马弗炉中进行还原焙烧^[12-13]。焙烧后进行磨矿、磁选。磁选的产品称为镍铁精矿, 非磁性产品称为尾矿。

2 结果与讨论

通过实验说明, 原矿不添加助熔剂直接还原焙烧磁选效果不好, 表现为镍铁精矿中镍的品位和回收率都较低, 镍铁精矿中镍的品位小于 5%, 回收率为 60% 左右。经多种助熔剂比较实验发现, 添加助熔剂 KD-2 可以明显提高直接还原焙烧磁选的效果,

因此详细研究了添加 KD-2 焙烧磁选的影响因素。

2.1 焙烧温度实验

在煤用量 5%、助熔剂 KD-2 用量 30%、焙烧时间 40 min、磨矿细度 -0.074 mm 占 95%、磁场强度 $200 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 的条件下进行焙烧温度实验, 结果见图 1。从图可以看出, 随着焙烧温度的升高, 镍铁精矿中镍和铁的品位和回收率都明显提高, 当温度提高到 1200°C 时, 镍铁精矿中镍的品位可以提高到 9.15%, 镍的回收率为 85.56%; 铁的品位可以提高到 71.63%, 铁的回收率为 91.18%。实验还发现, 温度过高会造成焙烧产品烧结, 影响磨矿磁选的效果。因此焙烧温度为 1200°C 较好。

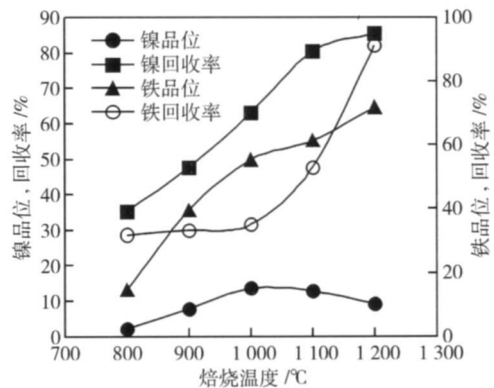


图 1 焙烧温度对直接还原焙烧效果的影响

Fig. 1 Effect of roasting temperature on the direct reduction roasting

2.2 KD-2 用量实验

在焙烧温度 1200°C 进行了 KD-2 用量实验, 结果见图 2。磨矿磁选的条件不变。从图中可以看出, 随着其用量的增加, 镍铁精矿中镍的回收率迅速增加, 当 KD-2 的质量分数为 5% 时, 镍的回收率只有 44.2%, 而当 KD-2 的质量分数增加到 30% 时, 镍的回收率可以达到 95% 以上。铁的回收率也是逐渐上升的。但是, 当 KD-2 的质量分数超过 20% 以后, 镍

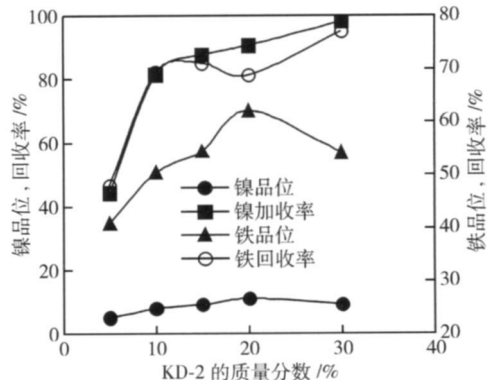


图 2 KD-2 用量对直接还原焙烧效果的影响

Fig. 2 Effect of KD-2 dosage on the direct reduction roasting

铁精矿中镍和铁的品位随 KD-2 用量的增加而降低。主要考虑镍的品位和回收率,在 KD-2 的质量分数为 20% 时即可使镍铁精矿中镍的回收率达到 87.69%, 所以选择 KD-2 的最佳质量分数为 20%。

2.3 煤用量实验

在 1200℃、KD-2 的质量分数为 20% 的条件下进行了煤用量实验,结果见图 3 可见煤用量对直接还原焙烧效果影响很大,随着煤用量的增加,镍铁精矿中镍的品位先急剧下降,后趋于平缓,但是镍的回收率先升后下降的很多;铁的品位有所提高,但是当其质量分数超过 20% 时回收率明显下降,煤的质量分数为 30% 时,镍铁精矿中镍和铁的回收率分别只有 36.94% 和 46.85%。

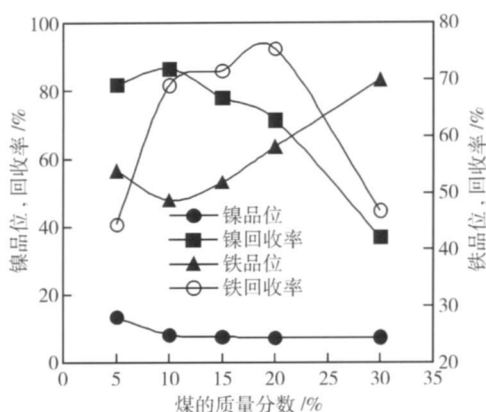


图 3 煤用量对直接还原焙烧效果的影响

Fig. 3 Effect of coal dosage on the direct reduction roasting

由于煤用量对焙烧效果有很大的影响,为进一步确定煤的准确用量,缩小其用量的变化范围,继续进行了实验。结果表明,煤用量存在最佳值,过多或过少都不好,最佳质量分数为 15%。焙烧时间实验表明,焙烧时间超过 40 min 后对焙烧效果影响不大,所以焙烧时间 40 min 是合适的。

2.4 磨矿磁选最佳条件实验

通过上述实验确定的最佳焙烧条件为:煤的质量分数 15%, KD-2 的质量分数 20%, 焙烧温度 1200℃, 时间 40 min。为考察磨矿和磁选条件的影响,进行了磨矿段数、细度和磁场强度实验。结果表明,原矿焙烧后可以采用阶段磨矿、阶段选别的流程,第 1 段磨矿细度为 -0.074 mm 占 80% 最好,第 2 段磨矿细度为 -0.043 mm 占 95% 较好。

磁场强度实验表明,原矿还原焙烧后磁选需要较高的磁场强度,两段磁选的磁场强度都在 200 kA·m⁻¹ 时最佳。

按所确定的最佳条件进行三次重复实验,取平均值作为最终指标,镍铁精矿产率 14.03%, 镍品位

10.83%, 回收率 82.15%, 铁品位 52.87%, 回收率 54.59%, 取得了较好的效果。

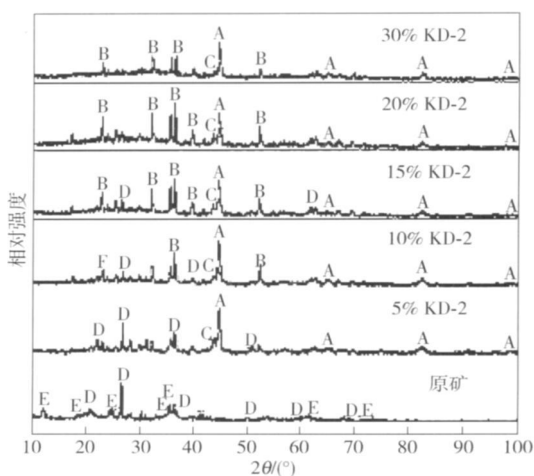
3 还原焙烧反应机理研究

为研究助熔剂 KD-2 和还原剂煤对镍红土矿焙烧过程的影响机理,对不同条件下的焙烧产物进行了 X 射线衍射分析和电子显微镜观察。

3.1 不同 KD-2 用量时焙烧产物的 X 射线衍射和电镜分析

图 4 是不同 KD-2 用量时焙烧产物的 X 射线衍射图对比。实验条件为:煤的质量分数 15%, 焙烧温度 1200℃, 焙烧时间 40 min, KD-2 的质量分数分别为 5%、10%、15%、20% 和 30%。焙烧产物不磁选,磨细后直接进行衍射分析。从图 4 可以看出,原矿中的主要矿物为石英 (D)、硅酸镁类矿物 (E) 和褐铁矿 (F)。助熔剂 KD-2 是一种钠盐,焙烧时加入明显生成了新的矿物——铁纹石 (A)、大量的镁橄榄石 (B) 和镍铁合金 (C)。因此可以证明, KD-2 的作用主要是与原矿中的石英和硅酸盐起反应,主要产物是镁橄榄石,关键是生成了铁纹石 (A) 和镍铁合金 (C),这就可以通过磁选的方法回收其中的镍和铁,该过程中使存在于硅酸盐中的镍释放出来,并被还原为金属镍,从而可以通过磁选回收。

图 5 是 KD-2 用量为 20% 时焙烧产物的电镜和能谱图。从图中可以看出,添加 KD-2 焙烧后,铁和镍已经被还原为金属 (图中白色部分) 并有相对集中的趋势。图 5(b) 是图 5(a) 中点 1 的能谱图,说明其主要由铁和镍组成。



A—(Fe Ni); B—Mg₂SiO₄; C—Fe_{0.64}Ni_{0.36}; D—SiO₂; E—Mg_{3-x}[Si₂O₅](OH)_{4-x}; F—Fe₂O₃; H—C

图 4 不同 KD-2 用量焙烧产物的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of roasting products obtained with different KD-2 dosages

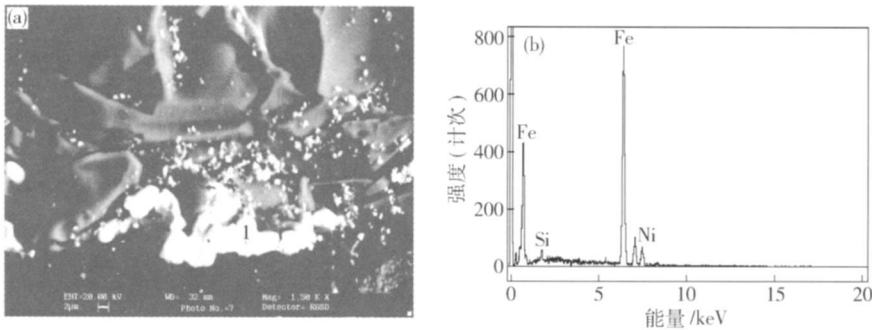


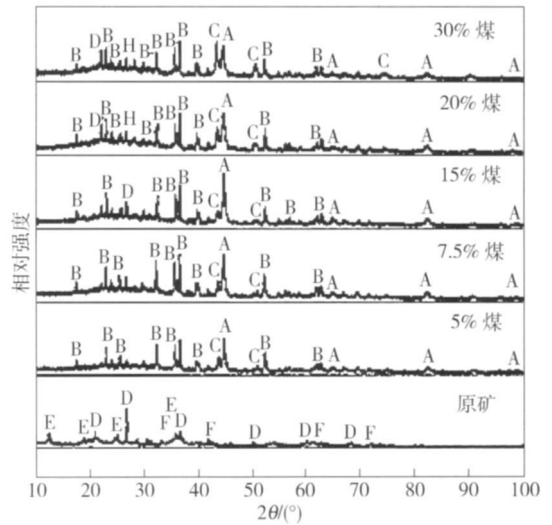
图 5 KD-2的质量分数为 20%时焙烧产物的电子显微镜照片 (a)和能谱分析 (b)

Fig 5 Electron microscope photograph (a) and energy dispersive analysis (b) of the roasting product obtained with 20% KD-2

3.2 不同煤用量时焙烧产物的 X 射线衍射和电镜分析

图 6 是保持 KD-2 的质量分数为 20%，煤的质量分数分别为 5%、7.5%、15%、20% 和 30% 时焙烧产物的 X 射线衍射图对比。从图 6 中可以看出，在保持 KD-2 用量不变的条件下，随着煤用量的增加，不同焙烧产物的 X 射线衍射图谱有一定差别，最明显的表现在以下五个方面：①没有焙烧的原矿中主要矿物是石英 (D)、蛇纹石类矿物 (E) 和褐铁矿 (F)；②随着煤用量的增加，焙烧产物中铁纹石 (A) 的含量先是随煤用量的增加而增加，当煤的质量分数超过 15% 后又开始降低，而镍铁合金 [14-15] (C) 的含量随煤用量的增加而增加，特别是当煤的质量分数达到 30% 时，含铁高于镍的镍铁合金 (C) 的含量甚至超过了铁纹石 (A)，这就解释了为何煤用量太大时对铁的还原有利而对镍不利的原因；③石英的变化也比较特殊，煤用量低时，即当煤的质量分数为 5% 和 7.5% 时，在衍射图中并没有发现石英 (D) 的峰，当煤的质量分数达到 15% 时，又发现了石英明显的峰，说明当煤用量超过一定程度后，又有石英矿物相的形成；④煤用量高时，焙烧产物中明显有碳 (H) 的峰出现，说明有碳剩余；⑤由于镁橄榄石 (B)

的峰变得多而繁杂，表明镁橄榄石的含量有增多的趋势。上述原因造成煤用量高时镍铁精矿中镍的品位低，而铁的品位高，镍和铁的回收率相应降低。



A- (Fe Ni); B- Mg₂SiO₄; C- Fe_{0.64}Ni_{0.36}; D- SiO₂; E- Mg_{3-x}[Si₆O₅](OH)_{4-x}; F- Fe₂O₃; H- C

图 6 不同煤用量焙烧产物的 X 射线衍射谱

Fig 6 XRD patterns of roasting products obtained with different coal dosages

图 7 是在上述其他条件不变、煤的质量分数为 30% 时焙烧产物的电子显微镜和能谱图。焙烧产物

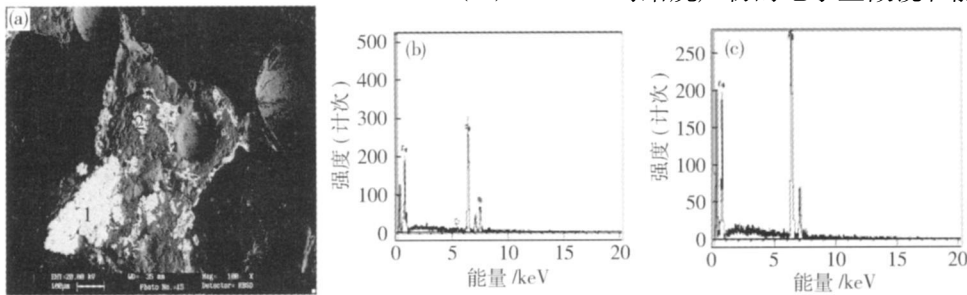


图 7 煤的质量分数为 30% 时焙烧产物的电子显微镜照片和能谱分析。(a) 焙烧产物；(b) 图 (a) 中 1 点的能谱图；(c) 图 (a) 中 2 点的能谱图

Fig 7 Electron microscope photograph and energy dispersive analysis of the roasting product obtained with 30% coal (a) roasting product (b) energy dispersive analysis of Point 1 in Fig (a); (c) energy dispersive analysis of Point 2 in Fig (a)

中白色部分的颜色有差别,有些颗粒比较暗,而有些颗粒比较明亮(照片中不太明显)。通过能谱分析,发现有明显的不同;较明亮的颗粒(图 7(a)中 1 点)含有铁和镍,见图 7(b);而较灰暗的颗粒(图 7(a)中 2 点)只含铁而基本不含镍,见图 7(c)。也就是说,煤用量大时对铁还原有利,而对镍还原不利,生成的部分基本是纯铁的颗粒,所以会出现随着褐煤用量增加,镍精矿中铁品位增加,而镍品位降低的情况。

4 结论

(1) 原矿镍和铁的品位分别为 1.86% 和 13.59%,且超过 50%的铁和镍存在于硅酸盐中,属于极难处理的红土镍矿。

(2) KD^{-2} 是最有效的助熔剂,可以有效提高镍铁精矿中镍的品位和回收率。

(3) 煤作为还原剂是有效的,但存在最佳用量,太多或太少效果都不好。

(4) 磨矿细度和磁场强度对选别结果的影响很大,可以采用阶段磨矿、阶段选别的工艺,一段磨矿细度为 -0.074 mm 占 80%最好,二段磨矿细度为 -0.043 mm 占 95%较好。磁场强度要达到 $200\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 才能取得较好的分选效果。

(5) 机理研究表明, KD^{-2} 的作用主要是与原矿中的石英和硅酸盐起作用,生成了新的矿物,从而释放出存在于硅酸盐中的镍和铁,进而提高了镍的回收率。煤用量增加可以使焙烧产物中镍铁合金的含量增加,铁纹石的含量降低,同时会生成部分基本不含镍的金属铁,所以使镍铁精矿中铁品位提高、镍品位下降,同时会减弱 KD^{-2} 与石英的反应,因此镍和铁的回收率都降低。

参 考 文 献

- [1] Mao Q R. The metal of strategic reserve nickel. *China Resour Recycl* 1999(10): 36
(毛麒麟. 战略储备金属——镍. 中国物资再生, 1999(10): 36)
- [2] Fan X R, Wang X D. Several considerations on the current situation of Chinese nickel industry. *Nonferrous Met Ind* 2001(11): 16
(樊相如, 王晓东. 对我国镍工业现状的几点思考. 有色金属工业, 2001(11): 16)
- [3] Chen J B, Xu J H. Current situation and countermeasures of Chinese nickel mines. *M in Express* 2006(8): 1
(陈甲斌, 许敬华. 我国镍矿资源现状及对策. 矿业快报, 2006(8): 1)
- [4] Li J H, Cheng W, Xiao Z H. Summary of laterite nickel ore treatment process. *Hydrometall China* 2004(4): 191
(李建华, 程威, 肖志海. 红土镍矿处理工艺综述. 湿法冶金, 2004(4): 191)
- [5] Xu Q X. The past and the future of laterite mine. *China Nonferrous Metall* 2005(6): 1
(徐庆新. 红土矿的过去与未来. 中国有色冶金, 2005(6): 1)
- [6] Lan X H. The nickel high-voltage hydrometallurgical. *World Nonferrous Met* 2002(1): 5
(兰兴华. 镍的高压湿法冶金. 世界有色金属, 2002(1): 5)
- [7] Whittington B I, McDonald R G, Johnson J A, et al. Pressure leaching of arid-region nickel laterite ore. *Hydrometallurgy* 2003, 70: 31
- [8] Whittington B I, Johnson J A, Quan L P, et al. Pressure acid leaching of arid-region nickel laterite ore, Part 11 Effect of ore type. *Hydrometallurgy* 2003, 70: 47
- [9] Fu J G, Wang H, Ling T Y, et al. Research current status and progress of laterite nickel ore treatment process. *Ferroalloys* 2009(3): 20
(符剑刚, 王晖, 凌天鹰, 等. 红土镍矿处理工艺研究现状与进展. 铁合金, 2009(3): 20)
- [10] Zhang H Q, Ren Y F, Guan J F. The study of refractory hematite and limonite by roasting and magnetic separation test. *China Min* 2006(5): 44
(张汉泉, 任亚峰, 管俊芳. 难选赤褐铁矿焙烧—磁选实验研究. 中国矿业, 2006(5): 44)
- [11] Ren Y F, Yu Y F. Magnetic roasting status and development direction of refractory red iron. *Met Mine* 2005(11): 20
(任亚峰, 余永富. 难选红铁矿磁化焙烧现状及发展方向. 金属矿山, 2005(11): 20)
- [12] Shang Z S, Ma L Y. Several experiences in melting FeAlC permanent magnets by using graphite crucible. *Shandong Metall* 2000(1): 69
(商自申, 马凌原. 石墨坩埚熔炼 FeAlC 永磁合金的几点体会. 山东冶金, 2000(1): 69)
- [13] Wang Z F, Zhang Y C, Li R C, et al. Graphite crucible impregnation antioxidant study. *Non Met Mines* 2004, 27(3): 3
(王志发, 张永春, 李如春, 等. 石墨坩埚浸渍法抗氧化试验研究. 非金属矿, 2004, 27(3): 3)
- [14] Kotzse I J. Pilot plant production of ferronickel from nickel oxide ores and dusts in a DC arc furnace. *Miner Eng* 2002, 15: 1017
- [15] Bergman R A. Nickel production from low-iron laterite ores process descriptions. *CM Bull* 2003, 96(2): 127