



蛇纹石矿物的高温相变对 红土镍矿直接还原的影响

刘志国, 孙体昌, 高恩霞, 王晓平

(北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 红土镍矿所含的蛇纹石矿物在焙烧过程中会出现脱羟基和重结晶等相变。选取两种不同试样进行直接还原焙烧-磁选实验, 研究蛇纹石的高温相变对直接还原焙烧红土镍矿的影响。对两种红土镍矿进行热重分析、XRD 衍射分析和扫描电镜分析, 研究两种红土镍矿中的蛇纹石矿物在焙烧过程中相变过程的异同及其对直接还原的影响。结果表明: 两种试样所含主要矿物为蛇纹石和针铁矿, 其热重分析曲线相似; 在焙烧过程中, 试样 2 在较低温度下出现橄榄石相。在最终的焙烧矿物相中, 与试样 1 相比, 试样 2 中出现石英相; 与试样 2 相比, 试样 1 的蛇纹石颗粒内部在焙烧后形成较多裂隙。因此, 试样 2 的镍回收率较低。

关键词: 红土镍矿; 蛇纹石; 直接还原; 相变

中图分类号: TD925; TF55

文献标志码: A

Effect of high-temperature phase transition of serpentine mineral on direct reduction roasting of laterite nickel ore

LIU Zhi-guo, SUN Ti-chang, GAO En-xia, WANG Xiao-ping

(School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The phase transitions of dehydroxylation and recrystallization will happen in the roasting process of serpentine mineral in the laterite nickel ore. To study the effect of phase transition of serpentine on the direct reduction of laterite nickel ore, the direct reduction roasting-magnetic separation test was conducted on two samples. The similarities and differences of phase change of the two kinds of laterite nickel ore in the process of roasting and the influence on direct reduction roasting were analyzed by TGA, XRD and SEM. The results show that two kinds of samples contain the same main minerals of serpentine and goethite, and the TGA curves are similar. Olivine phase appears earlier in Sample 2 at low temperature in the roasting process. The quartz phase appears in the final roasting mineral phases of Sample 2 but not in that of Sample 1. Compared with Sample 2, there are more fracture in serpentine particles of Sample 1 after roasting. Therefore, the nickel recovery rate of Sample 2 is lower.

Key words: laterite nickel ore; serpentine; direct reduction; phase transition

镍矿床按地质成因主要分为岩浆型硫化镍矿床和风化型红土镍矿床, 目前 60% 以上的镍产量来源于硫化镍矿^[1]。但随着镍的需求不断增加, 可供开发的硫化镍资源逐渐短缺, 因此, 从储量丰富的红土镍矿中提取镍成为了研究的热点。

红土镍矿是超基性岩暴露在表生环境后受到氧化、水解和碳酸等作用, 经长期风化沉积形成的, 其主要的载镍矿物是针铁矿和蛇纹石、绿泥石等含镍的硅酸盐矿物^[2-3]。根据红土镍矿的性质不同, 目前主要的处理方法可以大致分为火法工艺、湿法工艺、火法

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20130006110017)

收稿日期: 2014-09-05; 修订日期: 2015-01-09

通信作者: 孙体昌, 教授, 博士, 电话: 010-62314078; E-mail: suntc@ces.ustb.edu.cn

湿法联合工艺等^[1,4-5]。以煤为还原剂进行直接还原焙烧-磁选是近几年出现的工艺, 因其具有流程短、效率高的特点得到了广泛的关注和研究^[5-7]。很多学者研究了还原剂^[9-11]和添加剂^[12-14]对红土镍矿直接还原焙烧效果的影响, 主要研究还原焙烧过程中镍和铁氧化物的还原过程, 而对红土镍矿中所含矿物在高温焙烧过程中的变化对其直接还原焙烧效果的影响研究较少。在高温焙烧的过程中, 红土镍矿中的矿物会发生脱羟基和重结晶等相变^[15-18], 不同种类的红土镍矿所含矿物不同, 会有不同的相变过程, 形成不同种类的新矿物, 最后矿物颗粒的形貌也会不同, 对红土镍矿直接还原焙烧效果会有影响。如 BUNJAKU 等^[19]指出用气体还原红土镍矿时, 红土镍矿所含矿物种类及其相变过程会对其还原过程有影响。红土镍矿中蛇纹石的镍含量较高且较难还原, 因此, 有必要研究蛇纹石在焙烧过程中的变化以及其对镍回收率的影响。本文作者对比了两种红土镍矿直接还原焙烧回收镍效果的差异, 研究了两种红土镍矿所含的蛇纹石矿物在高温焙烧时相变过程的差异, 总结了蛇纹石矿物的相变对直接还原焙烧效果的影响规律。

1 实验

1.1 矿石性质

实验所用试样为来自东南亚的两种红土镍矿试样, 分别称为试样 1 和试样 2。表 1 所列为两种试样的主要元素含量。两种试样所含主要元素种类相同, 主要为铁、硅、镁, 但含量有差别, 试样 2 中铁含量较低, 硅和镁含量较高。为确定两种试样所含主要矿物种类, 对其进行了 XRD 分析, 结果如图 1 所示。可以得出两份试样所含的主要矿物种类基本相同, 为蛇纹石和针铁矿, 并有少量赤铁矿。试样 1 中针铁矿的含量较高, 试样 2 中蛇纹石的含量较高。

1.2 实验方法

实验中使用的还原剂为烟煤, 添加剂皆为分析纯。还原剂和添加剂用量都是指其添加的质量与原矿质量的百分比。焙烧过程中将原矿与煤、添加剂按一定比例混匀, 装入加盖的石墨坩埚中, 在表面覆盖一定质量的同种煤以保证还原气氛, 然后将坩埚放入设定温度的马弗炉中进行还原焙烧。焙烧产物经自然冷却后进行磨矿、磁选后得到最终产品。主要试验设备有

SX-10-13 马弗炉, RK/BK 三辊四筒智能棒磨机 and CXG-99 磁选管。

表 1 两种试样的主要元素含量

Table 1 Main element contents of two kinds of samples

Sample No.	Mass fraction/%							
	Ni	Fe	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	Co ₂ O ₃
1	1.49	34.69	12.81	16.39	3.03	2.27	1.34	0.28
2	1.46	26.68	15.32	24.81	4.31	1.93	0.94	0.36

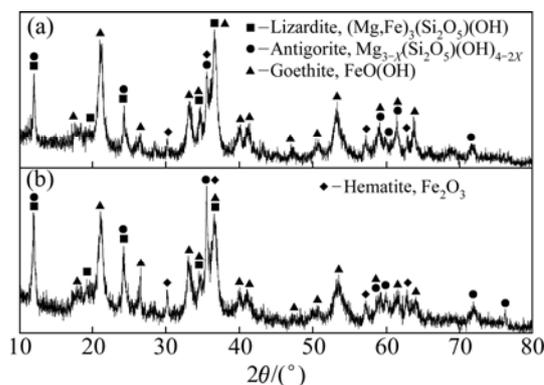


图 1 两种试样的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of two samples: (a) Sample 1; (b) Sample 2

2 结果与分析

2.1 直接还原焙烧磁选效果

对试样 1 和 2 进行了还原焙烧-磁选研究, 其详细实验过程见文献^[11]。表 2 所列为两种试样最佳的实验结果。表 2 中 NCS 为试验所用添加剂。由表 2 可知试样 2 的镍回收率低, 试样 2 较难被还原。

在实验中发现试样粒度不均匀, 有部分矿物颗粒较大, 颜色为浅绿色, 其余部分矿物颗粒较细, 为红褐色。其中浅绿色的大颗粒主要为蛇纹石矿物, 红褐色的细颗粒主要为针铁矿矿物。存在于硅酸盐矿物中的镍较难还原, 因此硅酸镍的还原效果对镍的回收影响很大。将两份试样分别用孔径 1 mm 的筛子进行湿法筛分, 取筛上大颗粒矿物烘干, 破碎至平均粒径为 1 mm 以下, 在刚玉坩埚中进行还原焙烧-磁选实验, 实验结果如表 3 所列。由表 3 可知试样 2 的蛇纹石中的镍更难回收。

由表 2 和 3 可知, 试样 1 和 2 在相同的焙烧条件下镍的回收率差别较大。由于蛇纹石中的镍含量较高

表2 两种试样的最佳实验结果

Table 2 Optimal test results of two kinds of sample

Sample No.	Temperature/°C	Roasting time/min	Reductant content/%	NCS content/%	Nickel grade/%	Nickel recovery rate/%
1	1200	50	2	7	9.51	84.04
2	1200	50	5	10	8.45	74.47

表3 两种试样蛇纹石焙烧-磁选实验结果

Table 3 Roasting-magnetic separation results of two kinds of serpentine sample

Sample No.	Temperature/°C	Roasting time/min	Reductant content/%	Nickel grade/%	Nickel recovery rate/%
1	1200	50	5	2.14	10.65
2	1200	50	5	1.77	5.32

且较难还原,有必要研究蛇纹石在焙烧过程中的变化以及该变化对镍回收率的影响。为研究红土镍矿中蛇纹石在焙烧过程中的相变对直接还原红土镍矿的影响,对试样进行了热重-差热分析、XRD 衍射分析以及 SEM 分析。

2.2 机理分析

2.2.1 试样物相变化分析

对试样 1 和 2 分别进行热重-差热分析。将试样磨至粒径小于 0.074 mm,取 7 mg 试样在氮气气氛下加热,升温速率为 10 °C/min。图 2 所示为两种试样的热重分析结果。由图 2 可以看出,两试样都在 260 和 580 °C 左右出现吸热谷和失重峰,在 820 °C 左右都出现放热峰,且质量没有变化。在 260 °C 左右可能发生的是针铁矿的脱羟基相变过程,580 °C 左右可能发生的是蛇纹石的脱羟基相变过程,在 820 °C 左右发生的是蛇纹石的重结晶相变过程。由图 1 可知,试样 1 和 2 基本的相变过程是相似的。

为研究红土镍矿原矿在加热过程中的具体相变过程,根据热重分析结果,把两份试样分别在 300、600、900 °C 下进行焙烧,将焙烧之后的试样磨至粒径在 74 μm 以下,图 3 所示为在不同温度焙烧后两种试样的 XRD 谱。由图 3(a)可知,试样 1 原矿石主要由利蛇纹石和针铁矿组成,另外有少量的赤铁矿。在 300 °C 焙烧后,针铁矿的峰完全消失,赤铁矿的峰出现,蛇纹石的峰强度略有降低。因此可知,热重分析中 260 °C 附近的吸热谷和失重峰是由红土镍矿中的针铁矿脱羟基形成赤铁矿导致的。在 600 °C 焙烧后,蛇纹石的峰基本消失,赤铁矿的峰强度继续升高,但是没有其他硅酸盐矿物的峰出现。这说明热重分析中 580 °C 附近的吸热谷和失重峰是由蛇纹石矿物脱羟基造成的。但

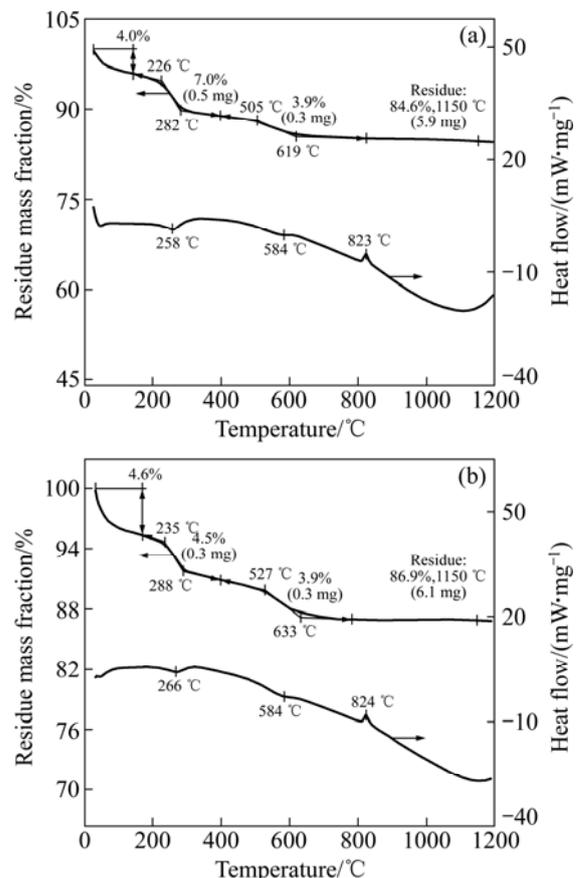


图2 两种试样原矿热重曲线

Fig. 2 Thermogravimetric curves of two kinds of samples: (a) Sample 1; (b) Sample 2

是,在此期间硅酸盐矿物以非晶态的形式存在,所以 XRD 谱中没有硅酸盐矿物的峰。在 900 °C 焙烧后,赤铁矿的衍射峰更加细长,赤铁矿结晶更加完整,并出现了橄榄石的峰。硅酸盐矿物由非晶态转变为结晶很好的橄榄石是一个放热过程,因此,热重曲线中在 820 °C 附近出现了一个放热峰。由图 3(b)可知,试样 2 和 1 主要的相变过程是相似的。但是与试样 1 相比,

试样 2 的蛇纹石峰在 300 °C 焙烧时就有明显的减弱, 在 600 °C 焙烧时就开始有橄榄石的峰出现。这说明试样 2 的蛇纹石矿物在加热焙烧的过程中更容易形成橄榄石矿物。而橄榄石由于晶体结构排列紧密, 反应活性较差, 一旦镍被包裹在其中, 还原的难度会大大增加。对比两种试样 900 °C 焙烧后最终物相可知, 试样 2 中的橄榄石衍射峰比试样 1 的高, 而且试样 2 中出

现辉石和石英的峰。这说明试样 2 中的蛇纹石颗粒与试样 1 的蛇纹石颗粒不同, 在加热相变的过程中, 形成了富 Mg 的橄榄石和富 Si 的辉石, 并形成游离的石英。而焙烧矿中过多的 SiO₂ 会增加 SiO₂ 与 FeO、NiO 重新结合形成硅酸盐的几率, 使镍的回收率降低。

2.2.2 试样焙烧后形貌变化分析

将试样中的蛇纹石矿物颗粒在 1200 °C 下放在刚

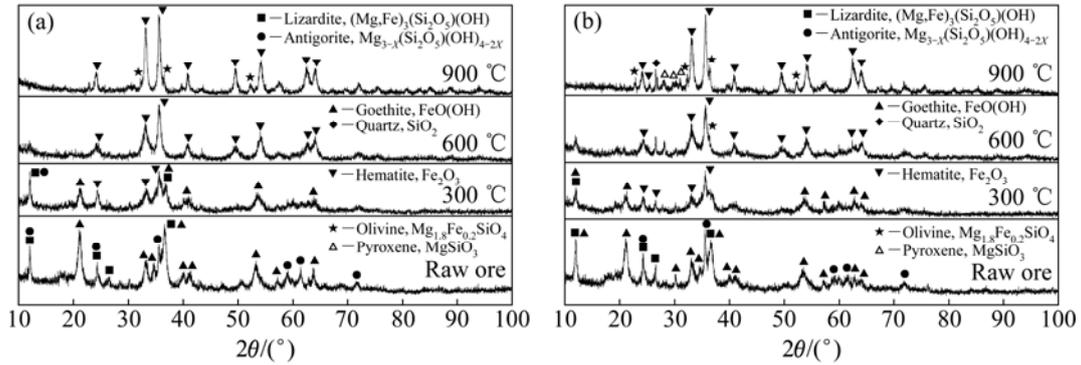


图 3 两种试样原矿和不同温度焙烧后的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of raw ore and roasting ore of two samples at different roasting temperatures: (a) Sample 1; (b) Sample 2

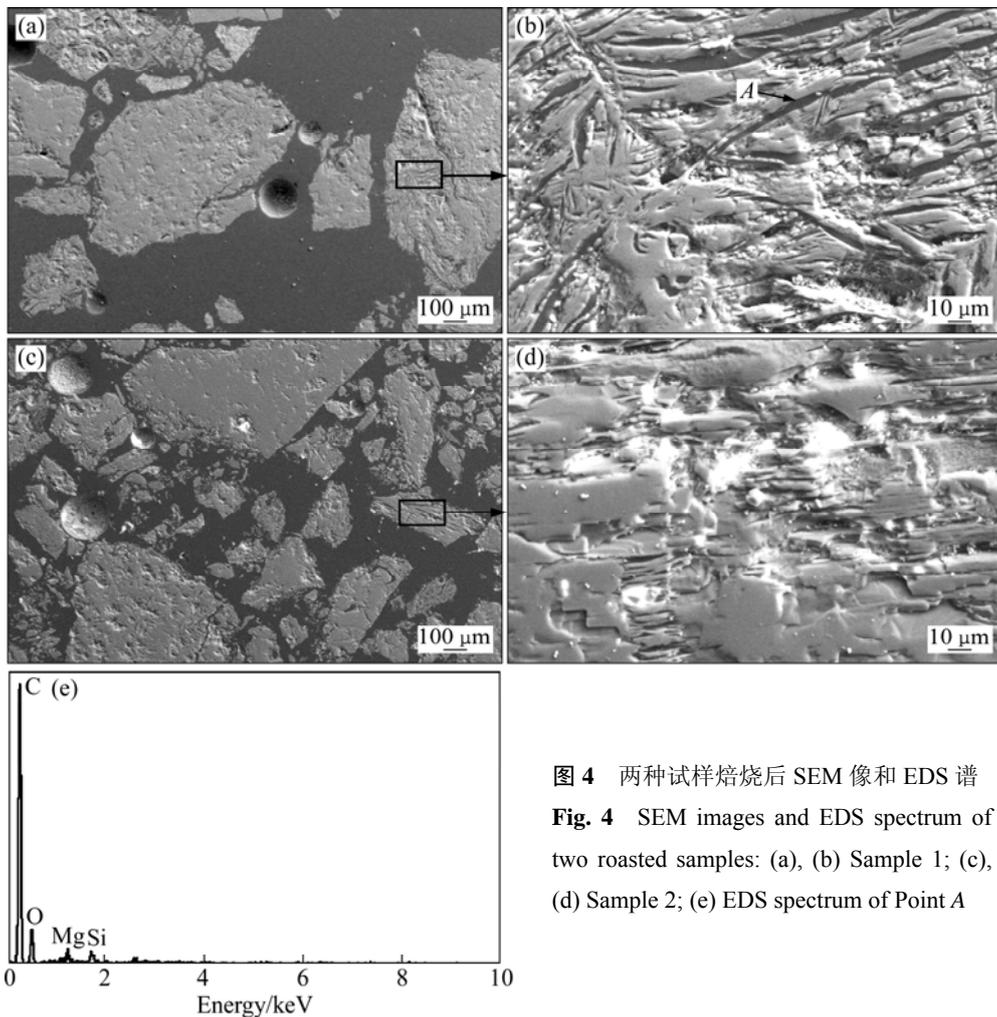


图 4 两种试样焙烧后 SEM 像和 EDS 谱
Fig. 4 SEM images and EDS spectrum of two roasted samples: (a), (b) Sample 1; (c), (d) Sample 2; (e) EDS spectrum of Point A

玉坩埚中焙烧, 将焙烧后的矿物用树脂固定后切割抛光, 在抛光面喷碳后进行 SEM 观察。图 4 所示为焙烧后两种矿物表面的 SEM 像。由图 4(a)和(b)可知, 试样 1 的蛇纹石颗粒内部形成大量暗黑色条纹。对条纹部位进行 EDS 分析发现其主要成分是碳, 由于蛇纹石颗粒本身不含碳, 这应是矿物颗粒本身有缝隙, 之后在制样过程中喷碳造成的。试样 1 的蛇纹石颗粒中的大量裂隙应该是在焙烧过程中脱羟基或重结晶等相变作用造成的。在还原焙烧过程中大量裂隙的出现有利于还原气体在颗粒内部扩散, 对还原其中的 Ni 是有利的。由图 4(c)和(d)可知, 试样 2 的含镍蛇纹石颗粒在高温焙烧后颗粒内部也有少量裂隙形成, 但是颗粒内部层与层之间堆积远比试样 1 紧密, 这将影响到还原气体在其内部的扩散从而影响直接还原效果。

将试样中的蛇纹石矿物颗粒与 5% 的煤混合, 放

在刚玉坩埚中在 1200 °C 下焙烧, 将焙烧矿制样后进行 SEM 观察。图 5 所示为加煤试样 1200 °C 焙烧后的 SEM 像和 EDS 谱。图 5 中较亮的区域为还原区域。可以看到试样 1 的还原区域要比试样 2 的多, 且发生还原的主要是内部有裂隙的颗粒。由于试样 2 颗粒内部裂隙较少, 而且试样 2 比试样 1 较早生成反应活性较差的橄榄石, 只有很少一部分矿物颗粒发生了较明显的还原反应。因此, 蛇纹石颗粒在高温焙烧中相变形成的矿物差异以及形貌差异对其直接还原有较大影响。

3 结论

1) 虽然试样 1 和 2 主要的相变过程是相似的, 但

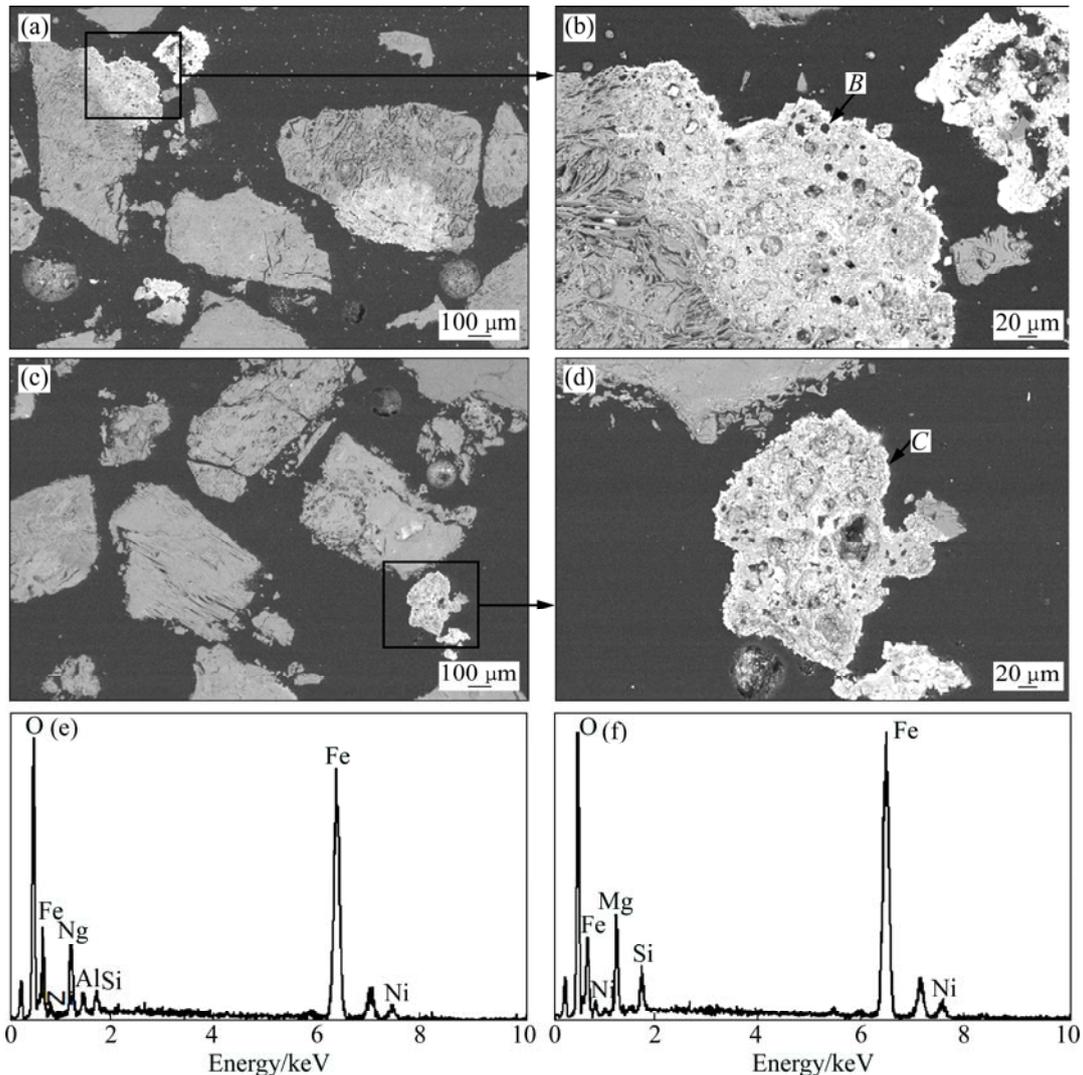


图 5 两种试样加煤后在 1200 °C 焙烧的 SEM 像和 EDS 谱

Fig. 5 SEM images and EDS spectrum of two samples roasted with coal: (a), (b) SEM images of Sample 1; (c), (d) SEM images of Sample 2; (e) EDS spectrum of Point B; (f) EDS spectrum of Point C

是试样2在600℃焙烧时就出现了橄榄石,比试样1出现橄榄石的温度低。由于橄榄石的反应活性较低,如果Ni被包裹在橄榄石中,其还原的难度将加大,对Ni的回收不利。

2) 在最终的焙烧产物中,试样2比试样1多了辉石相和石英相。试样2中的蛇纹石矿物在相变过程中形成了游离的石英,在还原过程中SiO₂容易和FeO、NiO结合,对Ni的回收不利。

3) 试样1的蛇纹石颗粒在高温焙烧过程中由于相变作用形成了大量的裂隙,有利于还原过程中还原气体的扩散,促进Ni的还原回收。试样2的蛇纹石颗粒内部层与层之间堆积较为紧密,裂隙较少,Ni较难被还原。

REFERENCES

- [1] 王成彦,尹飞,陈永强,王忠,王军. 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(S1): s1-s8.
WANG Cheng-yan, YIN Fei, CHENG Yong-qiang, CHEN Yong-qiang, WANG Zhong, WANG Jun. Worldwide processing technologies and progress of nickel laterites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(S1): s1-s8.
- [2] 付伟,周永章,陈远荣,胡云沪,陈南春,牛虎杰,张志伟,李小龙. 东南亚红土镍矿床地质地球化学特征及成因探讨—以印尼苏拉威西岛 Kolonodale 矿床为例[J]. 地学前缘, 2010, 17(2): 127-139.
FU Wei, ZHOU Yong-zhang, CHEN Yuan-rong, HU Yun-hu, CHEN Nan-chun, NIU Hu-jie, ZHANG Zhi-wei, LI Xiao-long. Geological and geochemical characteristics of laterite nickel deposit and ore genesis—A case study of Kolonodale deposit in Indonesia Sulawesi, Southeast Asia[J]. Earth Science Frontiers, 2010, 17(2): 127-139.
- [3] ZHU De-qing, CUI Yu, HAPUGODA S, VINING K, PAN Jian. Mineralogy and crystal chemistry of a low grade nickel laterite ore[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(4): 907-916.
- [4] 李艳军,于海臣,王德全,尹文新,白元生. 红土镍矿资源现状及加工工艺综述[J]. 金属矿山, 2010(11): 5-9.
LI Yan-jun, YU Hai-chen, WANG De-quan, YIN Wen-xin, BAI Yuan-sheng. The current status of laterite nickel ore resources and its processing technology[J]. Metal Mine, 2010(11): 5-9.
- [5] 及亚娜,孙体昌,蒋曼. 红土镍矿提镍工艺进展[J]. 矿产保护与利用, 2011(2): 43-49.
JI Ya-na, SUN Ti-chang, JIANG Man. Advance in extraction of nickel from laterite nickel ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resource, 2011(2): 43-49.
- [6] RAO Ming-jun, LI Guang-hui, JIANG Tao, LUO Jun, ZHANG Yuan-bo, FAN Xiao-hui. Carbothermic reduction of nickeliferous laterite ores for nickel pig iron production in China: A review[J]. JOM, 2013, 65(11): 1573-1583.
- [7] LI Guang-hui, SHI Tang-ming, RAO Ming-jun, JIANG Tao, ZHANG Yuan-bo. Beneficiation of nickeliferous laterite by reduction roasting in the presence of sodium sulfate[J]. Minerals Engineering, 2012, 32: 19-26.
- [8] ZHU D Q, CUI Y. VINING K. HAPUGODA S, DOUGLAS J, PAN J, ZHENG G L. Upgrading low nickel content laterite ores using selective reduction followed by magnetic separation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 106: 1-7.
- [9] 及亚娜,孙体昌,蒋曼,秦晓萌. 煤种对红土镍矿直接还原焙烧-磁选的影响[J]. 有色金属(选矿部分), 2011(1): 27-30.
JI Ya-na, SUN Ti-chang, JIANG Man, QIN Xiao-meng. The effect to nickel-bearing laterite by direct reduction roasting-magnetic separation with different types of coal[J]. Nonferrous Metals (Mineral Process Section), 2011(1): 27-30.
- [10] 孙体昌,及亚娜,蒋曼. 煤种对红土镍矿中镍选择性还原的影响机理[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(10): 1197-1203.
SUN Ti-chang, JI Ya-na, JIANG Man. Influence mechanism of different types of coal on selective nickel reduction in nickel laterite reduction roasting[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2011, 33(10): 1197-1203.
- [11] 蒋曼,孙体昌,刘志国,张士元. 煤种类及添加剂对红土镍矿选择性直接还原的影响规律[J]. 矿冶工程, 2012, 32(5): 77-81.
JIANG Man, SUN Ti-chang, LIU Zhi-guo, ZHANG Shi-yuan. Effects of coal types and additives on selective direct reduction of nickel laterite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(5): 77-81.
- [12] JIANG Man, SUN Ti-chang, LIU Zhi-guo, KOU Jue, LIU Na, ZHANG Shi-yuan. Mechanism of sodium sulfate in promoting selective reduction of nickel laterite ore during reduction roasting process[J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 123: 32-38.
- [13] LU J, LIU S, SHANGGUAN J, DU W, PAN F, YANG S. The effect of sodium sulphate on the hydrogen reduction process of nickel laterite ore[J]. Minerals Engineering, 2013, 49: 154-164.
- [14] 李光辉,饶明军,姜涛,黄晴晴,史唐明,张元波. 红土镍矿还原焙烧-磁选制取镍铁合金原料的新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(12): 3137-3142.
LI Guang-hui, RAO Ming-jun, JIANG Tao, HUANG Qing-qing, SHI Tang-ming, ZHANG Yuan-bo. Innovative process for

- preparing ferronickel materials from laterite ore by reduction roasting-magnetic separation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(12): 3137-3142.
- [15] RHAMDHANI M A, HAYES P C, JAK E. Nickel laterite Part I-microstructure and phase characterisations during reduction roasting and leaching[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2009, 118(3): 129-145.
- [16] HUANG Q, LÜ X. Phases transformation of nickel lateritic ore during dehydration[J]. *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, 2011, 47(1): 45-51.
- [17] ZEYGOLIS E N. Phase transformations of nickeliferous laterites during preheating and reduction with carbon monoxide[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 100(1): 133-139.
- [18] 李 博, 魏永刚, 王 华. 干燥过程中硅镁镍矿的作用机制及其相变特征[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(5): 1440-1446.
- LI Bo, WEI Yong-gang, WANG Hua. Action mechanism and phase transformation characteristics of garnierite in drying process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(5): 1440-1446.
- [19] BUNJAKU A, KEKKONEN M, PIETILA K, TASKINEN P. Effect of mineralogy and reducing agent on reduction of saprolitic nickel ores[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2012, 121(3): 156-165.

(编辑 王 超)