



Na₂SO₄ 在高铁低镍型红土镍矿选择性还原焙烧中的作用机理

王晓平, 孙体昌, 刘志国, 徐承焱, 李川

(北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 在较大 Na₂SO₄ 用量范围内, 研究 Na₂SO₄ 对高铁低镍型红土镍矿选择性还原焙烧的作用机理。结果表明: Na₂SO₄ 的作用随其用量变化有本质的区别; 随其用量增加, 磁选镍铁产品中镍的品位和回收率以及镍铁回收率差均先提高后降低, 而铁产率和回收率则是先降低后升高; 当 Na₂SO₄ 用量为 5% 时, 选择性还原效果最佳; Na₂SO₄ 会损耗煤中的固定碳, 减弱还原气氛, 使试样中的铁矿物还原为不具磁性的 FeO; 而当 Na₂SO₄ 过量时, 会导致部分铁矿物还原为含镁磁铁矿, 造成铁回收率呈现先降低后提高的变化规律, 同时过量的 Na₂SO₄ 还会生成多余的 Na₂S, 与焙烧体系中的 NiO 和 FeO 发生反应生成 NiS 和 FeS, 二者混熔生成(Ni,Fe)S, 导致镍的品位和回收率都降低。

关键词: 红土镍矿; 选择性还原焙烧; 镍铁; Na₂SO₄

中图分类号: TD9

文献标志码: A

镍是重要的有色金属, 在地壳中的含量居第五位, 它耐腐、耐热, 具有良好的延展性, 不论在工业还是在日常生活中都占据了重要地位^[1-3]。在自然界中, 镍主要以硫化镍矿和氧化镍矿两种形式存在^[4]。氧化镍矿(又被称为红土镍矿), 往往品位偏低, 提镍工艺比硫化镍困难得多^[5], 因此, 硫化镍矿一直都是镍资源的主要来源。但随着高品位的硫化镍矿储量的逐渐减少且开采难度不断加大, 红土镍矿的开采和利用稳步上升^[6-7]。

红土镍矿一般在垂直方向上有明显的分层, 自上而下分别是褐铁矿层、腐岩层和基岩层^[8], 矿石性质之间存在着较大差异, 因此不同类型红土镍矿采用的提镍工艺也不同。褐铁矿层红土镍矿一般采用湿法工艺, 腐岩层一般采用火法工艺, 中间的过渡层根据矿石本身性质来确定采用湿法或者火法工艺。湿法工艺一般流程复杂、对设备的要求高, 火法工艺往往耗能多、成本高^[9-11]。为了解决这些问题, 选择性还原焙烧-磁选提镍工艺逐渐发展起来, 并取得了较好的效果, 因此得到了广泛的关注^[12]。

选择性还原焙烧-磁选提镍工艺的许多研究显示, Na₂SO₄ 对红土镍矿选择性还原焙烧有较好的效果。所谓选择性就是将镍还原, 而尽可能地控制铁的还原, 从而实现镍铁分离的目的。LU 等^[7]研究了

Na₂SO₄ 对镍品位 1.38%、全铁品位 25.3% 的红土镍矿-氢气还原过程的影响, Na₂SO₄ 用量范围是 5%~20%(质量分数), 当焙烧温度 800 °C、Na₂SO₄ 用量 20% 时, 得到镍品位为 6.38%、镍回收率为 91.07% 的镍铁产品, 并发现 Na₂SO₄ 在 750 °C 以上时才表现出明显的催化活性, 而且增加 Na₂SO₄ 用量有助于镍的富集以及加快 FeS 的生成, FeS 有利于传质过程, 从而促进金属镍铁颗粒的聚结。李光辉等^[13-14]研究发现, 硅镁型红土镍矿选择性还原焙烧过程中, Na₂SO₄ 对镍铁合金颗粒的长大以及镍和铁的品位提高效果最显著。JIANG 等^[15]研究了 Na₂SO₄ 用量范围为 0~10% 对镍品位 1.49%、全铁品位 34.69% 的红土镍矿选择性还原焙烧的影响, 当 Na₂SO₄ 用量为 10%、烟煤用量 2% 时, 所得镍铁产品的镍品位为 9.87%, 镍回收率为 90.90%, 并得到 Na₂SO₄ 在焙烧过程得到 Na₂O 会与硅酸盐矿物发生反应生成霞石, 霞石的生成加速了生成的金属颗粒的迁移。孙体昌等^[16]的研究显示, 在高铁低镍型红土镍矿选择性还原焙烧过程中, 在 Na₂SO₄ 作用下镍铁颗粒的表面能和熔点都降低, 焙烧阶段液相量增加, 基于吉布斯自由能最小原理, 细小镍铁颗粒会发生迁移、聚集和长大, 从而获得较高镍品位的镍铁产品。

上述研究主要集中于 Na₂SO₄ 对低铁型红土镍矿选择性还原焙烧-磁选效果的影响, 但由于 Na₂SO₄ 在

选择性还原过程中主要是抑制铁，因此其作用可能与红土镍矿中铁的含量有关系。而 Na_2SO_4 的作用机理普遍只是研究了低用量时的情况。鉴于此，为研究 Na_2SO_4 在所有红土镍矿中的作用是否一致，特别是对于高铁低镍红土镍矿还原效果的影响，本文作者选取一种高铁低镍型红土镍矿，并把 Na_2SO_4 用量范围扩大到 20%，研究了 Na_2SO_4 用量与高铁低镍型红土镍矿选择性还原焙烧效果的关系，及 Na_2SO_4 用量对焙烧矿的微观结构和镍、铁元素的赋存态的影响。

1 实验

1.1 试验原料

试验所用的红土镍矿(以下称为试样)来自印度尼西亚，其中主要元素的含量见表 1。由表 1 可知，试样中全铁品位 34.93%，镍品位 1.29%，铁品位是镍品位的 27 倍多，属高铁低镍型红土镍矿，镁、硅的含量也相对较高。

表 1 试样多元素分析

Table 1 Main elements in ore sample (mass fraction, %)

Ni	Fe _T	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	CoO
1.29	34.93	11.0	20.3	5.74	2.21	0.860	0.234

为确定试样中主要矿物种类，对其进行了 X 射线衍射分析，结果如图 1 所示。从 XRD 谱(图 1)可以看出，主要矿物为叶蛇纹石、针铁矿、纤蛇纹石以及石英，没有发现独立镍矿物的峰，并且结晶状态不佳，可能存在非晶态物质。

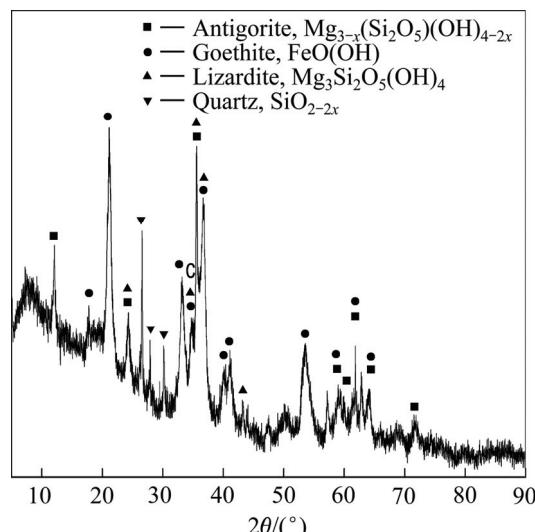


图 1 试样的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of ore sample

所用还原剂是烟煤，粒度小于 0.5 mm。其空干基工业分析(质量分数)为固定碳 50.07%，挥发份 27.81%，灰分 11.76%，水分 10.36%。所用 Na_2SO_4 为分析纯无水硫酸钠。

1.2 试验方法

还原焙烧-磁选过程如下：准确称取 40 g 试样，按规定比例配加烟煤和 Na_2SO_4 后充分混匀，倒入石墨坩埚中，加盖密封。FLM-1400 型箱式马弗炉升温至 1200 °C 时把坩埚放入，保持恒温焙烧 50 min，焙烧完成迅速将坩埚从马弗炉中取出，自然冷却。焙烧矿用 CXG-99 型磁选管进行磁选，一段磨矿磁选，磨矿细度为 $<0.074 \text{ mm}$ 的占 70%。

用镍铁产品中镍的品位、镍的回收率、铁的回收率，以及镍铁回收率差 $\Delta\epsilon(\text{Ni-Fe})$ (以下简写为 $\Delta\epsilon$)为评价指标。镍铁回收率差可以表征焙烧体系选择性强弱程度，数值越大，选择性越强。

焙烧矿 X 射线衍射分析和电子显微镜观察试样制备如下：取焙烧条件不同的焙烧矿，一半用振动磨样机研磨到粒度小于 0.043 mm，用 XRD 分析不同条件下所得试样中的矿物组成；另一半制成光片用扫描电镜观察焙烧矿的微观结构。XRD 分析和扫描电子显微镜分别用北京科技大学材料测试中心的日本理学 Rigaku-UltimaIV 型 X 衍射仪和德国卡尔蔡司(CAMBRIDGE)S-360 型扫描电子显微镜完成。

2 结果与分析

2.1 焙烧条件对高铁低镍型红土镍矿选择性还原的影响

2.1.1 烟煤对还原焙烧体系选择性效果的影响

为了研究只减少煤用量能否达到选择性还原的效果，首先考察了不加 Na_2SO_4 时，烟煤用量对高铁低镍型红土镍矿选择性还原效果的影响规律，结果见图 2。

从图 2 可以看出，烟煤用量对焙烧过程的选择性有影响。烟煤用量 3% 时，焙烧过程有一定的选择性，镍品位为 3.61%， $\Delta\epsilon$ 为 36.02%，但镍回收率只有 84.65%，铁回收率仅 48.64%，都偏低。增加烟煤用量时，铁回收率快速升高，镍品位逐渐下降，而镍回收率也增加，但增加量比铁慢，所以 $\Delta\epsilon$ 下降，其数值变得很小。当烟煤用量达到 15% 时，镍回收率提高至 90.89%，铁回收率高达 89.63%，而镍品位和 $\Delta\epsilon$ 分别降到 2.41% 和 1.26%。这表明随着烟煤用量的增加，还原焙烧的选择性逐渐变差。出现该现象的原因是随

着煤用量增加, 还原气氛增强, 铁矿物还原为金属铁的量增加, 铁回收率不断增加。上述结果说明, 不添加 Na_2SO_4 时减少煤的用量虽有一定的选择性, 但效果不理想, 所得镍铁产品中镍的品位和 $\Delta\varepsilon$ 都比较低, 镍品位最高只有 3.61%, 且此时镍回收率比较低, 所以需要用添加剂提高选择性。

为了控制还原气氛, 确保镍的选择性还原, 确定烟煤的用量为 3%。

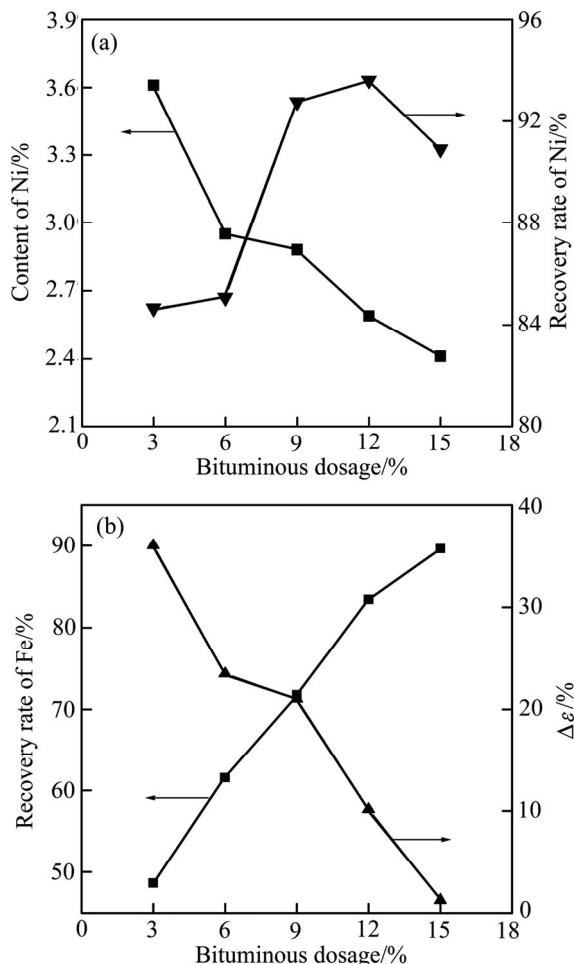


图 2 烟煤用量对还原焙烧选择性效果的影响

Fig. 2 Effect of bituminous dosage on ore sample selective reduction roasting: (a) Content of Ni, recovery rate of Ni; (b) Recovery rate of Fe, $\Delta\varepsilon$

2.1.2 Na_2SO_4 对还原焙烧体系选择性效果的影响

已有研究表明, Na_2SO_4 作添加剂可以改善高铁低镍型红土镍矿焙烧体系的选择性还原效果, 但普遍研究了 Na_2SO_4 用量小于 10% 的情况。鉴于此, 本实验中扩大 Na_2SO_4 用量范围从 0% 到 20%, 旨在系统研究 Na_2SO_4 用量对高铁低镍型红土镍矿还原焙烧选择性效果的影响, 结果见图 3。

从图 3 可以看出, Na_2SO_4 对焙烧过程选择性效果的影响非常显著。

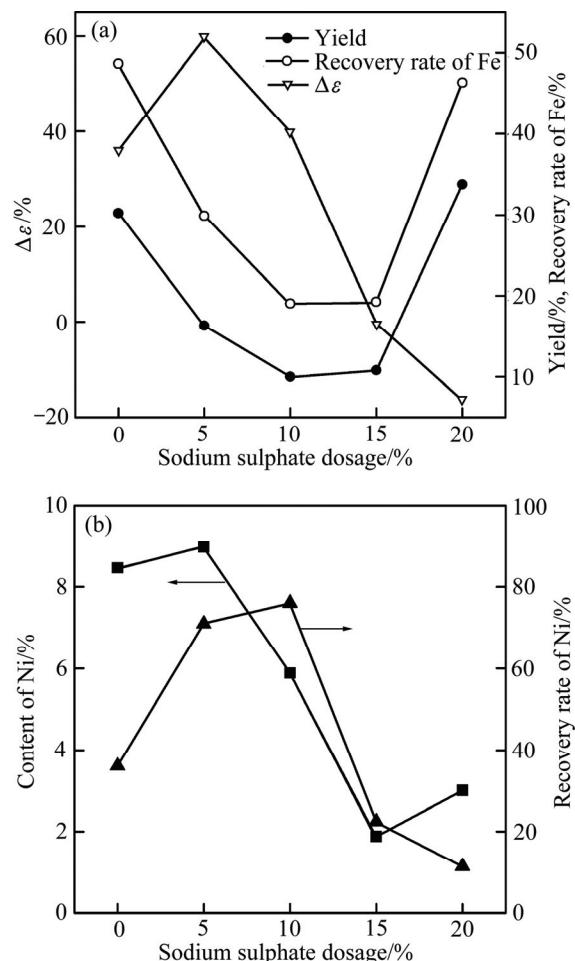


图 3 Na_2SO_4 用量对试样还原焙烧的影响

Fig. 3 Effect of sodium sulfate dosage on ore sample's reduction roasting: (a) $\Delta\varepsilon$, yield, recovery rate of Fe; (b) Content of Ni, recovery rate of Ni

首先, 从产率看, 其变化规律非常明显。随着 Na_2SO_4 用量的增加, 镍铁产品产率先快速下降, 然后保持基本不变, 再急剧增加。不加 Na_2SO_4 时产率为 30.25%; Na_2SO_4 用量 5% 时产率为 16.3%; 用量 10% 时产率最低, 为 9.98%; 用量 15% 时产率为 10.80%; 当用量 20% 时产率突然提高, 达到最高, 为 33.75%。它的变化程度相对其他指标更为明显, 更突显出不同 Na_2SO_4 用量对焙烧矿的作用效果有较大的差异。

镍品位在 Na_2SO_4 用量 0~5% 范围内大幅度提高, 在 5%~10% 范围内略微提高, 但幅度不大, 用量 10% 时达到最高, 达到 7.61%; Na_2SO_4 用量超过 10% 时, 镍品位又开始迅速降低。镍回收率在 Na_2SO_4 用量 0~5% 有所提高, 在 5%~15% 范围内呈下降趋势, 用量 15% 时降至最低, 为 18.84%, 在 15%~20% 范围内又略有提高。铁回收率在 Na_2SO_4 用量 0~10% 范围内迅速降低, 在 10%~15% 范围内呈基本持平, 15%~20% 内又迅速提高, 这一变化趋势和镍铁产品产率的变化

趋势基本一致。当 Na_2SO_4 用量在 0~5% 范围内时, $\Delta\varepsilon$ 显著增加; 当 Na_2SO_4 用量超过 5% 时 $\Delta\varepsilon$ 就开始迅速降低; 当 Na_2SO_4 用量为 15% 时, $\Delta\varepsilon$ 开始由正变负, 还原焙烧失去了选择性。

当 Na_2SO_4 用量为 5% 时, 镍铁产品镍品位 7.10%, 镍回收率 89.71%, $\Delta\varepsilon$ 比不添加 Na_2SO_4 时提高 23.83%, 高达 59.85%。综合考虑镍品位、镍回收率及 $\Delta\varepsilon$ 这 3 个指标, 在此用量下, 选择性效果达到最好。尤为值得注意的是, 当 Na_2SO_4 用量达到 20% 时, 镍品位降至 1.15%, 镍回收率仅 30.11%, 而铁回收率迅速提高至 46.37%, $\Delta\varepsilon$ 降至最低, 为 16.26%。这些数据表明, Na_2SO_4 用量在一定范围内有利于镍的还原, 能够抑制铁矿物的还原, 提高还原焙烧的选择性。当 Na_2SO_4 用量超过一定范围时, 镍的品位和回收率都会降低, 铁回收率增加, $\Delta\varepsilon$ 迅速降低, 还原焙烧失去选择性。

综上所述, Na_2SO_4 用量对还原焙烧的选择性影响很大, 不同用量时的作用机理可能有本质差异, 下面将对此进行深入的分析和研究。

2.2 Na_2SO_4 用量对还原过程影响的机理研究

2.2.1 Na_2SO_4 用量对焙烧矿矿物组成的影响

对不同 Na_2SO_4 用量所得焙烧矿进行 X 射线衍射分析, 结果如图 4 所示。比较发现, Na_2SO_4 的加入对焙烧矿的矿物组成有明显的影响。

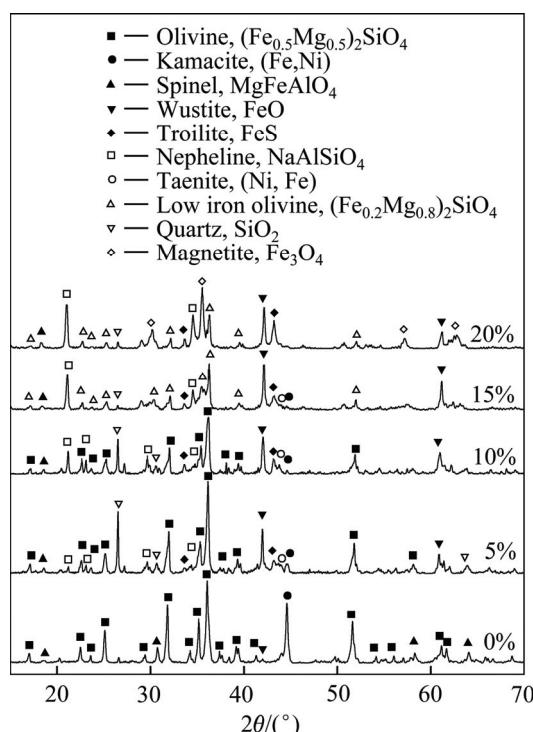


图 4 不同 Na_2SO_4 用量焙烧矿的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of roasted ores with different sodium sulfate dosage

不加 Na_2SO_4 时, 部分铁矿物被还原成金属铁, 与还原出来的镍生成了镍含量较低的铁纹石, 此乃该条件下镍铁产品中镍品位较低的原因。 Na_2SO_4 用量为 5% 时, 会生成镍含量较高的镍纹石和大量不具磁性的浮土体及陨硫铁, 这是铁回收率降低、镍品位和 $\Delta\varepsilon$ 大幅度提高, 选择性还原效果显著的原因。当用量为 10% 时, 镍纹石的峰增强, 铁纹石的峰减弱, 这解释了 Na_2SO_4 用量从 5% 增加到 10% 时镍品位增加的现象。

当 Na_2SO_4 用量在 0~10% 范围内时, 试样中的蛇纹石、针铁矿经过分解生成了铁镁橄榄石、尖晶石。当用量大于 5% 时, 焙烧矿中出现的新相还有霞石和石英。石英的峰变化比较特殊, 只加 3% 烟煤时, 没有石英的峰, 在 Na_2SO_4 用量 5% 时出现且较高, 5%~20% 范围内减弱; 浮土体的峰在 Na_2SO_4 用量 0~15% 范围内增强, 15%~20% 范围内减弱; 而陨硫铁 FeS 的峰则是逐渐增强。当 Na_2SO_4 用量增加, Na_2SO_4 发生还原反应形成 Na_2S 的量也增加, Na_2S 可以与石英和浮土体发生反应(1)^[15], 因此石英的峰会有减弱的趋势。反应(1)的进行也是陨硫铁的峰逐渐增强的原因, 同时还是浮土体的峰减弱的原因之一。



当 Na_2SO_4 用量为 15% 时, 镍纹石的峰十分微弱, 因此镍品位显著降低。特别值得注意的是, 当 Na_2SO_4 用量 20% 时, 生成了磁铁矿。发生这种现象可能是因为在 Na_2SO_4 用量多的情况下, 试样中铁矿物的还原进一步受到抑制, 还原至浮土体的量减少, 这也是浮土体的峰减弱的原因之一, 部分铁矿物被还原至磁铁矿, 就不再进一步还原, 磁铁矿能够在磁选阶段进入镍铁产品中, 这就解释了镍铁产品产率迅速增加、铁回收率增加的现象。铁回收率增加是由还原焙烧的选择性减弱导致的。当 Na_2SO_4 用量超过 10% 时, 出现了低铁橄榄石。当 Na_2SO_4 用量 15% 时, 铁多以浮土体和陨硫铁存在, 二者都不具有磁性, 因此铁回收率降低; 当 Na_2SO_4 用量 20% 时, 生成了磁铁矿。上述原因都会导致进入橄榄石渣相中的铁减少, 从而生成低铁橄榄石。

2.2.2 不同 Na_2SO_4 用量下焙烧矿的显微结构特征

为进一步揭示 Na_2SO_4 用量对焙烧矿结构变化的影响, 用扫描电镜对其进行观察, 结果见图 5。从图 5 可以看出, 不同 Na_2SO_4 用量时的焙烧矿内部的微观结构也有明显的差异。

不加 Na_2SO_4 时, 焙烧体系形成的亮白色镍铁颗粒较小, 且数量多, 零散分布在焙烧矿的各个部位, 这不利于得到高镍品位的镍铁产品(见图 5(a))。从图

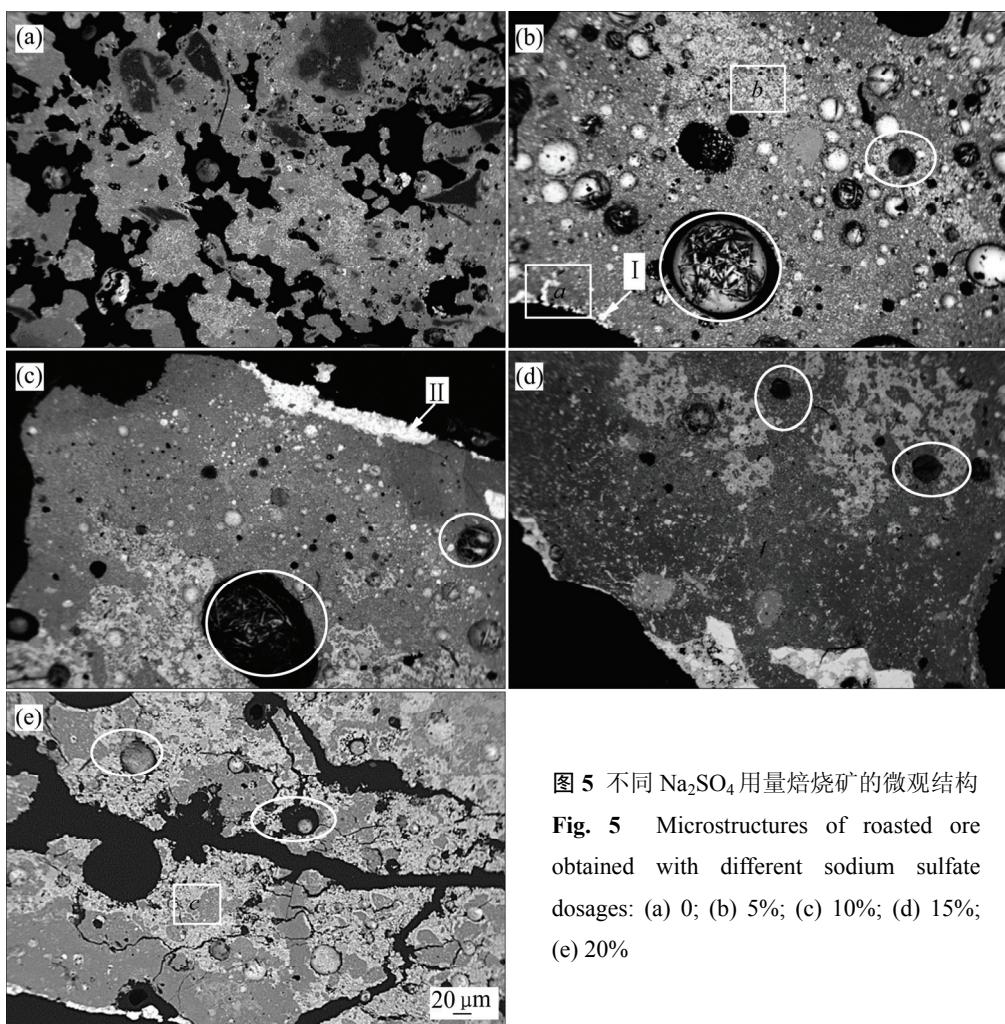
图 5 不同 Na_2SO_4 用量焙烧矿的微观结构

Fig. 5 Microstructures of roasted ore obtained with different sodium sulfate dosages: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%; (e) 20%

5(b)~(e)中可以看出, 加入 Na_2SO_4 的焙烧矿与不加 Na_2SO_4 的焙烧矿相比, 熔融现象严重, 并形成许多孔洞(椭圆形包围处), 原因可能是加入的 Na_2SO_4 会发生还原反应, 消耗烟煤中的固定碳, 减弱反应体系的还原气氛, 由于还原气氛不足, 大量铁矿物被还原成低熔点的浮士体, 液相量增加, 造成熔融现象的发生, 而熔融现象会导致还原气体 CO 的扩散受到限制, 焙烧阶段形成气泡, 焙烧完成即形成孔洞。当 Na_2SO_4 用量在 5%时(见图 5(b)), 焙烧体系可以聚集生成粒度较大的镍铁颗粒(见图 5(b)中点 I), 靠近坩埚底部边缘部位的镍铁颗粒达到 50 μm 以上。当 Na_2SO_4 用量增加到 10%时(见图 5(c)), 镍铁颗粒进一步长大, 有的颗粒达到 100 μm (见图 5(c)中点 II)。当 Na_2SO_4 用量在 15%时(见图 5(d)), 亮白色区域减少; 当增加到 20%时(见图 5(e)), 亮白色区域又明显的增加, 并连接成片, 此时生成的不是镍铁颗粒, 应该是磁铁矿。

为进一步分析不同 Na_2SO_4 用量焙烧矿中各种矿物之间的嵌布粒度和相互关系, 最重要的是解释

Na_2SO_4 用量过量时, 镍铁产品中镍的品位和回收率降低的原因, 对 Na_2SO_4 用量为 5%和 20%的焙烧矿进行了更详细的分析, 不同颗粒的能谱分析见图 6。

图 6(a)和(b)结果显示, 当 Na_2SO_4 用量 5%时, 生成的镍纹石(点 1)和铁纹石(点 2)。两种镍铁颗粒(亮白色区域)与陨硫铁(点 3, 浅白色区域)、浮士体(点 4, 浅灰色区域)、铁镁橄榄石(点 5, 浅黑色区域)和霞石(点 6, 深黑色区域)等各矿物之间界线分明, 这对后续的磁选分离过程很有利。

由图 6(c)可知, 当 Na_2SO_4 用量为 20%时, 焙烧矿中生成了单硫铁/镍($\text{Fe}, \text{Ni}\text{S}$ (点 7)以及含镁磁铁矿(点 8, 亮白色区域)和低铁橄榄石(点 9, 浅灰色区域)。能谱分析出 Na_2SO_4 用量为 20%时, 生成了含镁磁铁矿, 这可能是由于在 Na_2SO_4 用量较大的情况下, 试样中铁矿物的还原进一步受到抑制生成了磁铁矿, 磁铁矿中的部分 Fe^{2+} 会被 Mg^{2+} 替换, 生成相对稳定的含镁磁铁矿, 这也解释了 XRD 分析中 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的高温焙烧温度下有磁铁矿的峰的现象, 含镁磁铁矿仍然具有磁

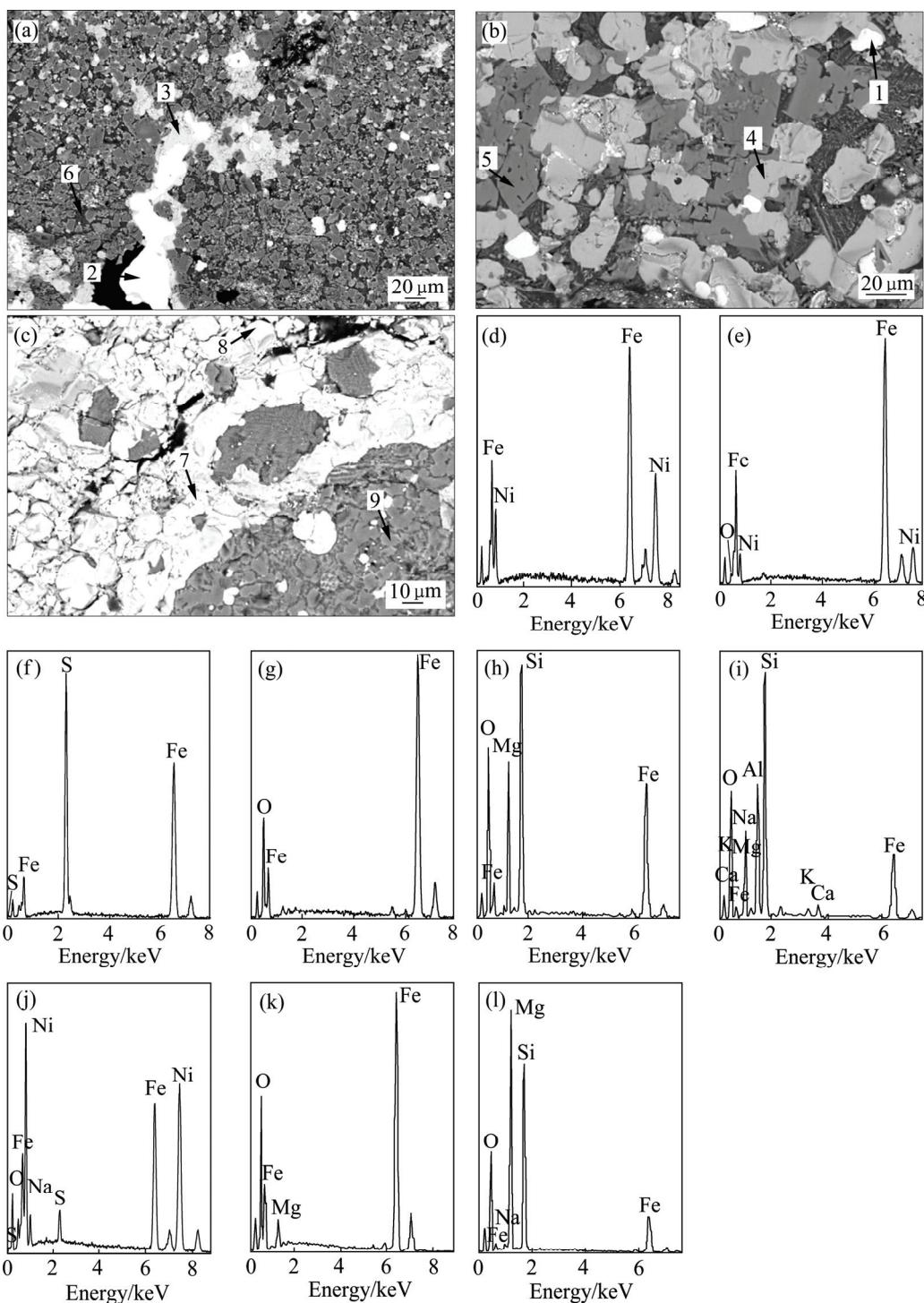


图 6 图 5 中(a)、(b)、(c)区域的放大图及不同矿物的能谱分析结果

Fig. 6 Enlarged images of areas shown in Fig. 5(a), (b), (c) and energy spectra analysis of different minerals: (a), (b), (c) Enlarged images of areas shown in Fig. 5(a), (b), (c); (d) SEM image of Sample 1; (e) SEM image of Sample 2; (f) SEM image of Sample 3; (g) SEM image of Sample 4; (h) SEM image of Sample 5; (i) SEM image of Sample 6; (j) SEM image of Sample 7; (k) SEM image of Sample 8; (l) SEM image of Sample 9

性^[17]。 $(Fe,Ni)S$ 的生成可能是由于分解出来的 NiO 和 Na_2SO_4 还原产生的过量 Na_2S ^[13]发生反应生成 NiS , NiS 与 FeS 形成混熔的 $(Fe,Ni)S$ 。磁选过程非磁性的

$(Fe,Ni)S$ 会进入尾矿, 导致镍的品位和回收率都很低, 具有磁性的含镁磁铁矿进入镍铁产品中, 导致铁的回收率提高, 这是 $\Delta\epsilon$ 由正变负的主要原因, 表明还原焙

烧失去选择性。

3 结论

1) 研究用试样属于高铁低镍型。试样中, 硅酸盐矿物主要是叶蛇纹石和利蛇纹石, 含铁矿物主要是针铁矿, 镍品位是 1.29%, 而全铁品位达到 34.93%, 属于高铁低镍型红土镍矿。

2) 只用煤为还原剂选择性效果较差, 而且不加 Na_2SO_4 时, 单纯凭借降低烟煤的用量来减弱还原气氛, 对提高还原焙烧的选择性作用有限。

3) Na_2SO_4 对高铁低镍红土镍矿选择性还原过程影响明显: 固定烟煤用量为 3% 时, 增加 Na_2SO_4 的用量, 镍铁产品中镍的品位和回收率以及 $\Delta\varepsilon$ 均呈现先提高后降低趋势, 而产率和铁回收率则为先降低后提高; 当 Na_2SO_4 用量为 5% 时, 镍铁产品中镍品位 7.10%、镍回收率 89.71%, $\Delta\varepsilon$ 高达 59.85%, 选择性效果显著; 而当 Na_2SO_4 用量为 20% 时, 焙烧矿产生了质的变化, 生成了无磁性的单硫铁/镍和具有磁性的含镁磁铁矿, 失去了选择性。

4) Na_2SO_4 的作用机理随其用量变化有本质的差异: 实现选择性还原的机理是 Na_2SO_4 发生还原反应, 会消耗煤中的固定碳, 一方面, 产生的 Na_2S 与矿物中的铁形成陨硫铁, 另一方面, 减弱还原气氛使试样中的铁矿物还原至不具磁性的 FeO ; 加入 20% 时失去选择性的机理是加入过量 Na_2SO_4 会导致部分铁矿物还原生成含镁磁铁矿, 造成铁回收率增大, 且生成的过量 Na_2S 可以与焙烧体系中的 NiO 和 FeO 发生反应, 形成 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}$, 导致镍的品位和回收率都降低。

REFERENCES

- [1] 宓奎峰, 王建平, 柳振江, 吴景荣, 邹君宇, 徐 显. 我国镍矿资源形势与对策[J]. 中国矿业, 2013, 22(6): 6–10.
MI Kui-feng, WANG Jian-ping, LIU Zhen-jiang, WU Jing-rong, ZOU Jun-yu, XU Yu. The current situation and countermeasures of nickel resources of China[J]. China Mining Magazine, 2013, 22(6): 6–10.
- [2] 朱德庆, 郑国林, 潘 建, 李启厚, 安月明, 朱景和, 刘志宏. 低品位红土镍矿制备镍精矿的试验研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(1): 1–7.
ZHU De-qing, ZHENG Guo-lin, PAN Jian, LI Qi-hou, AN Yue-ming, ZHU Jing-he, LIU Zhi-hong. Study of producing nickel concentrate from low-grade laterite ore[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2013, 44(1): 1–7.
- [3] 刘云峰, 陈 滨. 红土镍矿资源现状及其冶炼工艺的研究进展[J]. 矿冶, 2014, 23(4): 70–75.
LIU Yun-feng, CHEN Bin. The current status of laterite nickel ore resources and advance in its processing technology[J]. Mining and Metallurgy, 2014, 23(4): 70–75.
- [4] 刘志国, 孙体昌, 高恩霞, 王晓平. 蛇纹石矿物的高温相变对红土镍矿直接还原的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(5): 1332–1338.
LIU Zhi-guo, SUN Ti-chang, GAO En-xia, WANG Xiao-ping. Effect of high-temperature phase transition of serpentine minerals on direct reduction roasting of laterite nickel ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(5): 1332–1338.
- [5] POURNADERI S, KESKINKILIC E, GEVECI A, TOPKAYA Y A. Reducibility of nickeliferous limonitic laterite ore from Central Anatolia[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2014, 53(1): 26–37.
- [6] KIM J, DODBIBA G, TANNO H, OKAYA K, MATSUO S, FUJITA T. Calcination of low-grade laterite for concentration of Ni by magnetic separation[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(4): 282–288.
- [7] LU Jie, LIU Shou-jun, SHANGGUAN Ju, DU Wen-guang, PAN Feng, YANG Song. The effect of sodium sulphate on the hydrogen reduction process of nickel laterite ore[J]. Minerals Engineering, 2013, 49: 154–164.
- [8] 刘志国, 孙体昌, 蒋 曼, 许 言, 高恩霞, 刘真真. 红土镍矿原矿性质及其对直接还原焙烧的影响机理[J]. 北京科技大学学报, 2014, 36(11): 1448–1455.
LIU Zhi-guo, SUN Ti-chang, JIANG Man, XU Yan, GAO En-xia, LIU Zhen-zhen. Laterite ore properties and their influence mechanism on direct reduction roasting[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2014, 36(11): 1448–1455.
- [9] LI Bo, WANG Hua, WEI Yong-gang. The reduction of nickel from low-grade nickel laterite ore using a solid-state deoxidisation method[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(14): 1556–1562.
- [10] 张志华, 毛拥军. 红土镍矿处理工艺研究现状[J]. 湖南有色金属, 2012, 28(4): 31–35.
ZHANG Zhi-hua, MAO Yong-jun. Status of technology on laterite nickel ore[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2012, 28(4): 31–35.
- [11] 李小明, 白涛涛, 赵俊学, 李文锋, 李志国, 崔雅茹. 红土镍矿冶炼工艺研究现状及进展[J]. 材料导报, 2014, 28(3): 112–116.
LI Xiao-ming, BAI Tao-tao, ZHAO Jun-xue, LI Wen-feng, LI Zhi-guo, CUI Ya-ru. Status and progress of metallurgical technology on laterite nickel ore[J]. Materials Review, 2014, 28(3): 112–116.
- [12] LI Guang-hui, SHI Tang-ming, RAO Ming-jun, JIANG Tao,

- ZHANG Yuan-bo. Benefication of nickeliferous laterite by production roasting in the presence of sodium sulfate[J]. Mineral Engineering, 2012, 32: 19–26.
- [13] 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 material from laterite ore by reduction roasting-magnetic separation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(12): 3137–3142.
- [14] 李光辉, 饶明军, 姜涛, 史唐明, 黄晴晴. 红土镍矿钠盐还原焙烧-磁选的机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 274–280.
- LI Guang-hui, RAO Ming-jun, JIANG Tao, SHI Tang-ming, HUANG Qing-qing. Reduction roasting-magnetic separation mechanism of nickeliferous laterite ore in presence of sodium salts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 274–280.
- [15] JIANG Man, SUN Ti-chang, LIU Zhi-guo. 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.
- [16] 孙体昌, 蒋曼, 刘志国, 刘娜, 张士元, 寇珏, 徐承焱. 添加剂对低镍高铁红土镍矿选择性还原的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2013, 42(5): 838–844.
- SUN Ti-chang, JIANG Man, LIU Zhi-guo, LIU Na, ZHANG Shi-yuan, KOU Jue, XU Cheng-yan. Research on the effect of additive on selective reduction of the laterite ores with low nickel and high iron content[J]. Journal of China University of Mineral and Technology, 2013, 42(5): 838–844.
- [17] 任允美, 蒋烈英, 王树同. MgO 在人造富矿中的赋存状态及作用[J]. 北京钢铁学院学报, 1983(4): 1–12.
- REN Yun-fu, JIANG Lie-ying, WANG Shu-tong. The occurrence state and function of magnesia on the artificial enriched ore[J]. Journal of Beijing Iron and Steel Institute, 1983(4): 1–12.

Mechanism of sodium sulphate on selective reduction roasting of high iron and low nickel content laterite

WANG Xiao-ping, SUN Ti-chang, LIU Zhi-guo, XU Cheng-yan, LI Chuan

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

Abstract: The mechanism of sodium sulphate in a large range of dosage on selective reduction roasting of high iron and low nickel laterite was studied. The results show that, the effect of sodium sulphate was fundamentally different as its dosage changes. With increasing dosage of sodium sulphate, in the ferronickel product, the magnetic separation, the content of nickel, the recovery of nickel and the difference between recovery of nickel and iron first improve and then decrease, while the yield and the recovery of iron first decrease, and then improve. When the dosage of sodium sulphate is 5%, selective reduction is the most significant. Sodium sulphate reacts with carbon in coal and weakens the reducing atmosphere, resulting in that iron minerals in the ore sample used are reduced to non-magnetic wustite. And when it is excessive, part of iron minerals are reduced to magnesioferrite. Those caused that the recovery of iron first decreases and then improves. Meanwhile, excessive sodium sulphate will make excessive sodium sulphide, which reacts with nickel oxide and wustite, producing monosulfidic nickel and troilite. Both of them would mixed melt to $(Ni,Fe)S$, leading to decreasing about content and recovery of nickel.

Key words: laterite; selective reduction roasting; ferronickel; sodium sulphate

Foundation item: Project(20130006110017) supported by the Doctoral Program Foundation of Institutions of Higher Education of China

Received date: 2015-07-30; **Accepted date:** 2015-10-24

Corresponding author: SUN Ti-chang; Tel: +86-10-62314078; E-mail: suntc@ces.ustb.edu.cn

(编辑 龙怀中)