



## 甲烷作用下红土镍矿中铁镍氧化物的反应行为

刘兴阳<sup>1,3</sup>, 刘守军<sup>1,2,3</sup>, 杨 颂<sup>1,3</sup>, 陈亮宇<sup>3,4</sup>, 李 晋<sup>3,4</sup>, 齐 升<sup>1,3</sup>

1. 太原理工大学 化学化工学院, 太原 030024;
2. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 太原 030024;
3. 山西省民用洁净燃料工程研究中心, 太原 030024;
4. 太原科瑞康洁净能源有限公司, 太原 030006)

**摘要:** 以氢气(H<sub>2</sub>)和甲烷(CH<sub>4</sub>)等为还原剂的气基冶炼, 对于解决传统冶金行业所面临的“双碳”问题意义重大。以红土镍矿为研究对象, 在不同还原温度、还原时间、气体浓度等条件下, 探讨了CH<sub>4</sub>与红土镍矿中铁镍氧化物的还原行为。并结合XRD、SEM-EDS、气相色谱等表征手段, 对红土镍矿及其焙烧产物物相和形貌等进行了深入分析。结果表明: 当还原温度为900℃、还原时间为60 min、CH<sub>4</sub>浓度为50%时, 可获得镍品位为3.06%、回收率为52.09%的精矿。精矿中镍品位和回收率较低的原因主要是由于NiO的还原不彻底, 即尾矿中仍有大量的镍存于硅酸盐中; 以及部分还原后的镍铁合金晶粒过细, 易流失于尾矿与滤液中。CH<sub>4</sub>与红土镍矿的还原过程是在低温下缓慢进行; 在高温(900℃)时部分CH<sub>4</sub>裂解产生H<sub>2</sub>和炭黑, 而主要的还原反应是在CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>的协同作用下进行。

**关键词:** 红土镍矿; 甲烷; 还原行为; 铁镍合金; 晶粒

文章编号: 1004-0609(2022)-06-1759-13

中图分类号: TD982

文献标志码: A

**引文格式:** 刘兴阳, 刘守军, 杨 颂, 等. 甲烷作用下红土镍矿中铁镍氧化物的反应行为[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(6): 1759-1771. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36756

LIU Xing-yang, LIU Shou-jun, YANG Song, et al. Reaction behavior of iron and nickel oxides in laterite nickel ore under action of methane[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(6): 1759 - 1771. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36756

目前, 全球陆地镍总量约为4.7亿t, 主要为硫化镍矿<sup>[1]</sup>。然而, 全球范围内近期可供开发的硫化物型镍矿资源, 除加拿大的伏伊希湾(Voiseybay)镍矿床的产出规模较大外, 其他地方的产出量日趋下降。从2015~2019年, 世界精炼镍产量为1025.07万t, 年均增长率为4.72%, 与此同时, 精炼镍消费量为1039.28万t, 年均增长率为4.88%, 世界镍资源的供需矛盾不断加剧<sup>[2-3]</sup>。因此, 占陆基镍矿资

源总含量60.6%的红土镍矿成为近期研究热点。加快红土镍矿资源的开发, 对保证全球镍资源供给稳定意义重大。

从我国近年来镍的消费结构情况来看, 不锈钢是镍消费的主要领域。红土镍矿还原焙烧-磁选工艺可冶炼出能直接用于不锈钢生产的铁镍合金, 具有非常大的开发潜力。当前, 红土镍矿焙烧磁选工艺所采用的还原剂分固基和气基两类: 1) 固基主要

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21878210); 山西省专利推广实施计划资助(20200719)

收稿日期: 2021-06-16; 修订日期: 2021-09-21

通信作者: 刘守军, 副教授, 博士; 电话: 13303460889; E-mail: 13303460889@163.com

以煤、焦炭等为主,广泛应用于火法冶炼镍铁工艺中,其工艺成熟,但受能耗、“双碳”约束等问题的困扰<sup>[4-6]</sup>; 2) 气基以 $H_2$ 、 $CH_4$ 、CO、焦炉煤气等作为还原剂,具有传质、传热、反应温度较低等优势,已成为研究热点。

丁志广等<sup>[7]</sup>发现 $H_2$ 几乎可将氧化镍完全还原,同时将大部分的铁还原为低价铁氧化物,少部分铁被还原为金属铁并与镍形成了铁镍合金。DE ALVARENGA等<sup>[8]</sup>对 $H_2$ 还原褐铁型红土镍矿的动力学进行了研究,发现在 $400\text{ }^\circ\text{C} \leq t < 550\text{ }^\circ\text{C}$ 时,主要化学反应是将赤铁矿还原为磁铁矿; 在 $500\text{ }^\circ\text{C} \leq t < 800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在固体产物中检测出金属铁,因此,赤铁矿被还原为金属铁是该过程的主要化学反应; 另外,还可以在 $t > 600\text{ }^\circ\text{C}$ 时从还原后的样品中检测出四方镍纹石(大多数镍都处于该矿物相中)。HANG等<sup>[9]</sup>研究了CO还原红土镍矿,通过控制 $CO_2$ -CO比例,在焙烧温度为 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,可得到镍品位37.2%。回收率95.89%的选别指标。李博等<sup>[10]</sup>对CO还原红土镍矿的动力学进行了研究,发现还原反应主要是由化学反应和气体扩散共同控制。

此外,一些学者对 $CH_4$ 还原红土镍矿进行了研究。张海培等<sup>[11]</sup>通过热力学分析 $CH_4$ 的裂解反应,并通过实验考察 $CH_4$ 浓度对镍、铁品位及回收率的影响,发现随 $CH_4$ 浓度的增加,磁选精矿中镍、铁的品位有所降低,但幅度较低,而镍和铁的回收率则逐渐增加。这是由于 $CH_4$ 浓度增大使还原性气氛增强,有利于镍和铁的回收。丁志光团队<sup>[12]</sup>以 $CH_4$ 作为还原剂,在还原温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为60 min、 $CH_4$ 浓度为20%(体积分数)的条件下得到了还原产品,其中的镍和铁的金属化率分别为91.17%和23.67%。PICKLES等<sup>[13]</sup>对 $CH_4$ 还原红土镍矿的热力学进行了研究,发现 $CH_4$ 在 $400\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内具有良好的还原性能。综上所述,气基还原在提升精矿的品位和回收率、降低能耗等方面都具有一定的优势。然而,目前对气基还原红土镍矿的还原行为研究不够深入,主要是铁镍合金中镍的品位和回收率难以提高的原因不明,以及气基还原红土镍矿的反应机制研究不够充分,限制了该工艺的进一步应用。

近年来,为应对全球气候变化,促进低碳经济的转型,实现2030年碳达峰和2060年碳中和已经

成为国家重大战略<sup>[14-15]</sup>,这对传统冶金行业的发展提出了更加严峻的要求。当前冶金企业在“双碳”约束下,面临巨大挑战,因此,以可再生能源( $H_2$ )和低碳能源( $CH_4$ )为主的新型气基冶炼工艺研究值得大力关注<sup>[16]</sup>。当前对 $H_2$ 和CO的研究较多,但对 $CH_4$ 还原红土镍矿缺乏系统性的研究,且 $CH_4$ 还原红土镍矿的机制尚不清晰。

基于此,本文以红土镍矿为研究对象,着重考察了 $CH_4$ 作用下红土镍矿内部镍氧化物及铁氧化物的反应行为,具思路为: 1) 系统研究 $CH_4$ 还原红土镍矿的工艺过程,尤其是还原温度、还原时间及 $CH_4$ 浓度等主要工艺参数对产物镍铁品位与回收率的影响; 2) 在此基础上,针对产物中镍品位和回收率较低的现象,对其物相及微观结构等方面进行研究,探讨焙烧过程中镍的迁移转化规律; 3) 结合热力学与表征分析,阐明 $CH_4$ 与红土镍矿的反应行为。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

本实验所用的红土镍矿来自印尼苏拉威西岛,镍品位(质量分数)为1.65%,铁品位为25.37%,属于过渡层型红土镍矿。红土镍矿原矿的XRD谱如图1所示。由图1可知,原矿的主要结晶相组成为利蛇纹石( $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ )、针铁矿( $FeOOH$ )、赤铁矿( $Fe_2O_3$ )、铁蛇纹石 $Fe_4SiO_4(OH)_5$ ,以及石英( $SiO_2$ )。由于原矿中镍的品位较低,因此镍的物相无法检测出来。

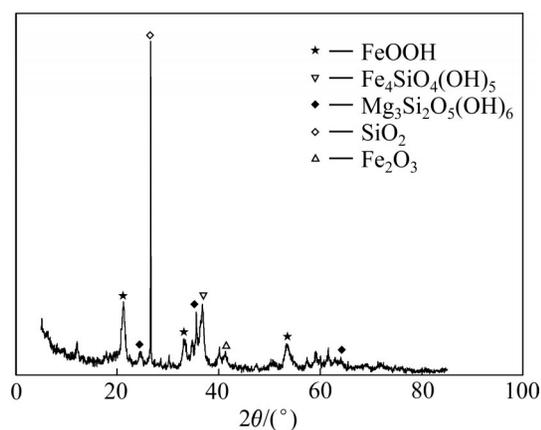


图1 红土镍矿的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of nickel laterite ore

## 1.2 实验方法

实验流程如图2所示: 首先, 称取50 g红土镍矿装入到固定床反应器内, 打开水冷装置, 通入保护气体 $N_2$ (气体流量为100 mL/min), 然后设置升温程序升温到设置温度(温度范围为600~1200 °C); 当温度达到实验所需的温度后, 通入定量 $CH_4$ 气体进行还原( $CH_4$ 气体流量为150 mL/min),  $N_2$ 和 $CH_4$ 均由转子流量计控制(总气体流量为200 ml/min)。还原时间为60~90 min。还原阶段结束后, 关闭升温装置, 停止通入 $CH_4$ , 在 $N_2$ 保护下冷却至室温。冷却到室温后, 将焙烧矿取出, 在制样机中制样后, 取出5 g样品在电流强度为2 A的湿法弱磁选机中进行磁选。

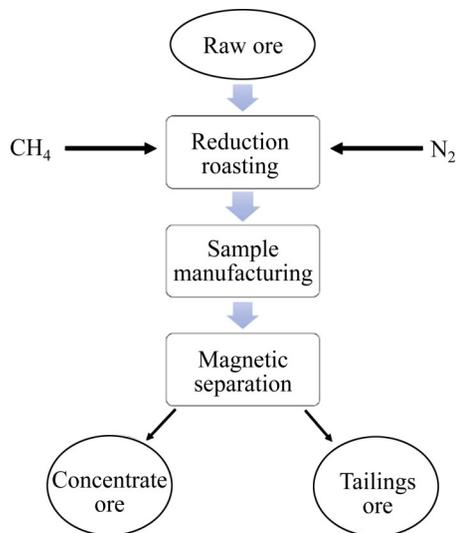


图2 实验流程图

Fig. 2 Flow chart of experiment

磁选后的精矿通过丁二酮肟光度法计算镍品位, 镍回收率通过式(1)进行计算:

$$\varepsilon = \left( \frac{m_1 \times \alpha_1}{m_0 \times \alpha_0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\varepsilon$  为镍回收率, %;  $\alpha_1$  为精矿中镍品位, %;  $\alpha_0$  为原矿中镍品位, %;  $m_1$  为磁选精矿质量, g;  $m_0$  为磁选原矿质量, g。

## 1.3 表征分析

样品的X射线衍射分析采用日本Rigaku公司生产的D/MAX2500型X射线衍射仪(XRD)进行表征。使用 $Gu K_\alpha$ 射线、波长为 $\lambda=0.154056$  nm的辐射源, 使用石墨单色管, 管电压为40 kV, 管电流为100

mA, 扫描速率为 $8$  (°)/min, 扫描范围为 $5^\circ \sim 85^\circ$ 。采用Zesis公司生产的EVOHD15型扫描电镜结合电子能谱分析(SEM-EDS)对试样的形貌及元素种类、分布含量进行分析。使用气相色谱(北京中科惠分仪器有限公司GC-7820型色谱仪)对焙烧过程产生的尾气进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红土镍矿还原焙烧-磁选工艺实验研究

#### 2.1.1 还原温度对镍、铁品位及回收率的影响

在还原时间为90 min、 $CH_4$ 的浓度为50%、还原温度为600~900 °C、磁场强度为2 A的条件下进行还原焙烧实验, 并测量镍的回收率和品位, 其结果如图3所示。当还原温度从600 °C升高到900 °C时, 镍的品位和回收率基本上随温度的升高而增加。其中, 镍的品位在800 °C处达到峰值, 为2.45%, 回收率在900 °C处达到峰值, 为49.71%。以上研究结果表明<sup>[17]</sup>, 在实际的反应过程中, 当温度高于352 °C时,  $CH_4$ 与氧化镍的反应就能进行, 而 $CH_4$ 的裂解反应理论上发生在600 °C左右, 反应对温度的要求较低。然而, 在实际的还原过程中, 氧化镍很难在低温下被还原。结合图7可知, 在温度为600 °C时, 镍的物相仍然以氧化镍为主, 这主要是由于蛇纹石的分解温度为600 °C, 镍和铁仍然包裹在蛇纹石相中<sup>[18]</sup>。而随着温度的继续升高, 利蛇纹石分解产生较多的辉石( $MgSiO_3$ ), 使得包裹其中的镍和铁被释放, 因此温度到700 °C左右时, 还原物相中就可以检测出铁镍合金。

#### 2.1.2 还原时间对镍、铁品位及回收率的影响

在还原温度为900 °C、 $CH_4$ 的浓度为50%、还原时间为30~120 min的条件下进行实验, 并测量镍的品位和回收率。其结果如图4所示。当还原时间从30 min增加到120 min时, 镍的品位和回收率基本呈现先增加后减小的趋势, 品位和回收率在60 min时达到峰值, 分别为2.68%和52.64%。延长还原时间可使更多的还原气体通过内扩散扩散到颗粒的内部, 因此, 大部分镍和铁的氧化物得到还原, 使镍、铁颗粒得到充分地长大。然而, 在未加入添加剂的情况下, 硅镁酸盐的晶格未能完全打开, 富含于其中的含镍氧化物不能与 $CH_4$ 反应, 因此, 还原30 min时镍的品位就达到了最高值。根据文献

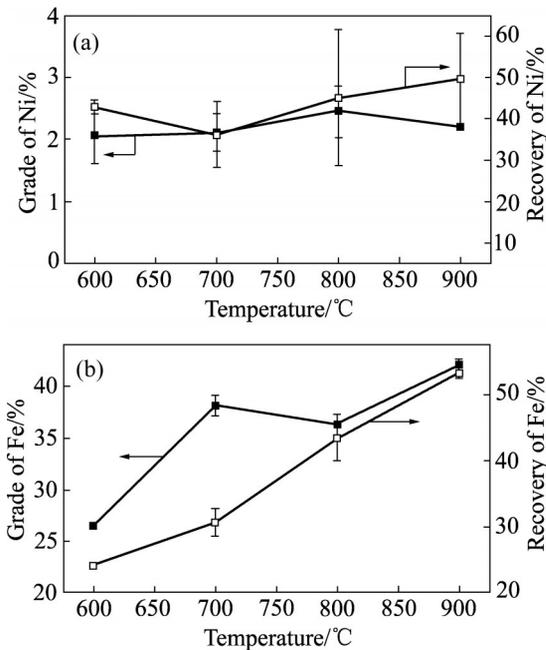


图3 还原温度对镍、铁品位及回收率的影响

Fig. 3 Effects of reduction temperature on grades and recovery rates of nickel(a) and iron(b)

[19]报道,当还原时间较短时,方铁矿比磁铁矿的还原速率慢。此外,矿物中未还原的氧化铁阻碍了氧化镍的扩散,并导致焙烧矿中镍的品位和回收率偏低。延长还原时间有利于提高镍和铁的品位和回收率。但同时,还原时间的延长也会导致 $\text{CH}_4$ 不断发生裂解反应,导致固体碳的沉积,从而影响气体的扩散,因此,随着时间的再度延长,镍和铁的品位和回收率会下降。

### 2.1.3 $\text{CH}_4$ 浓度对镍、铁品位及回收率的影响

在还原温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、还原时间为 $60\text{ min}$ 、 $\text{CH}_4$ 的浓度为 $25\%\sim 100\%$ 的条件下进行实验,并测量镍的回收率和品位,其结果如图5所示。从图5中可以看出,在最开始, $\text{CH}_4$ 浓度增大明显改善了镍的品位和回收率,这主要是由于 $\text{CH}_4$ 浓度增大,促进了气体的扩散,加速了气固相的传质过程,使还原性气氛增强,更多的镍和铁得到回收。然而,当 $\text{CH}_4$ 浓度过大时,镍的品位和回收率均会降低。这是由于 $\text{CH}_4$ 浓度大, $\text{CH}_4$ 裂解产生的炭黑越多,这部分炭黑在未能及时反应的情况下,会阻碍气固相反应的发生,减缓反应速率<sup>[20]</sup>。上述实验结果表明,当 $\text{CH}_4$ 浓度为 $50\%$ 时,镍品位和回收率分别

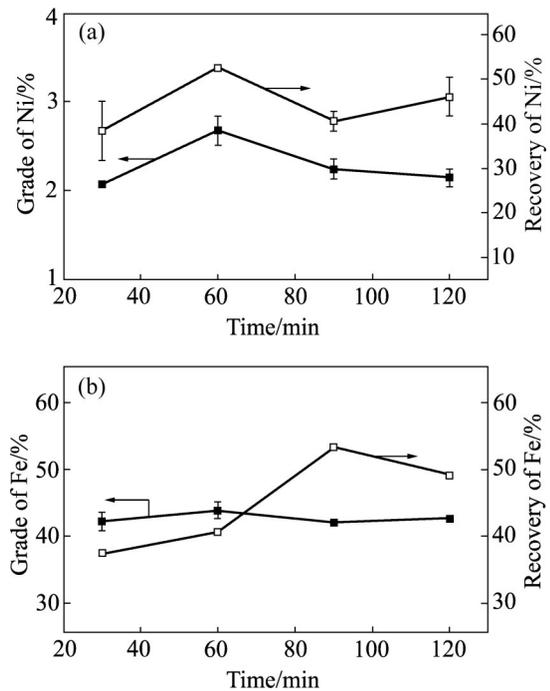


图4 还原时间对镍、铁品位和回收率的影响

Fig. 4 Effects of reduction time on grades and recovery rates of nickel(a) and iron(b)

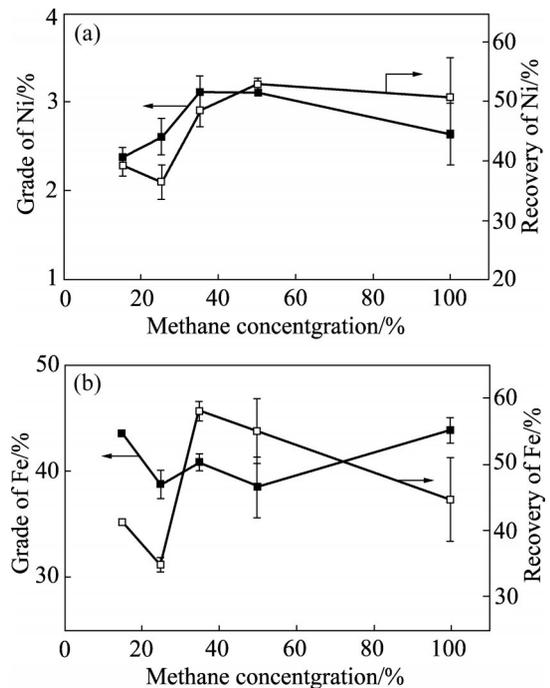


图5  $\text{CH}_4$ 浓度对镍、铁品位和回收率的影响

Fig. 5 Effects of  $\text{CH}_4$  concentration on grades and recovery rates of nickel(a) and iron(b)

为 $3.06\%$ 和 $52.09\%$ ,达到最佳还原效果。

通过研究,确定了最佳实验条件为还原温度

900 °C、还原时间 60 min、CH<sub>4</sub> 浓度 50%，此时镍的品位和回收率分别为 3.06%、52.09%。为了进一步探究镍的迁移规律，对不同温度下焙烧过程及磁选过程中焙烧矿、精矿、尾矿及尾矿滤液中镍的回收率进行了测定，其结果如图 6 所示。由图 6 可以看出，磁选后的镍主要赋存于精矿和尾矿中，且二者回收率几乎等同。而当温度较低时，还会有一部分镍流失于尾矿的滤液中，这部分镍的回收率占比在 14%~16%。

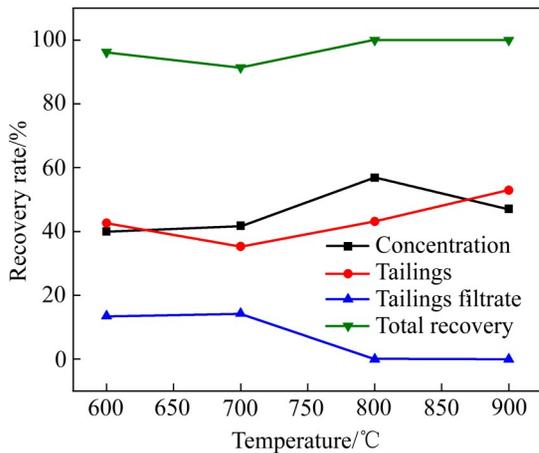


图 6 不同还原温度时精矿、尾矿及尾矿滤液中镍的回收率  
Fig. 6 Recovery rates of nickel in concentrate, tailings and tailings filtrate at different reduction temperatures

通过对 CH<sub>4</sub> 还原红土镍矿的工艺实验研究，探究了还原温度、还原时间及 CH<sub>4</sub> 浓度等主要工艺参数对产物镍铁品位与回收率的影响，为下一步通过对其物相及微观结构的研究来探讨焙烧过程中镍的迁移转化规律提供了数据支撑。

### 2.2 CH<sub>4</sub> 还原红土镍矿的 XRD 分析

采用 X 射线衍射技术对还原温度为 600~900 °C、CH<sub>4</sub> 浓度为 50%、还原时间为 90 min 条件下的四组实验进行表征分析，以探明温度变化导致的红土镍矿焙烧矿和尾矿的物相变化，其结果如图 7 所示。由图 7 可知，随着还原温度的升高，镍的赋存形式发生了较大变化，在低温下(600 °C)，镍主要以氧化镍的形式存在于焙烧矿中；随着温度进一步升高，氧化镍相消失，{Fe,Ni} 新合金相生成。产生这一现象原因是，当温度升高后，CH<sub>4</sub> 裂解产生的 C 和 H<sub>2</sub> 可与镍的氧化物及铁的氧化物发生反应，生成 {Fe,Ni}。另外，与原矿相比，物相中的

利蛇纹石及铁蛇纹石消失，脱水生成镁铁橄榄石，这在一定程度上阻碍了铁的还原<sup>[21]</sup>。

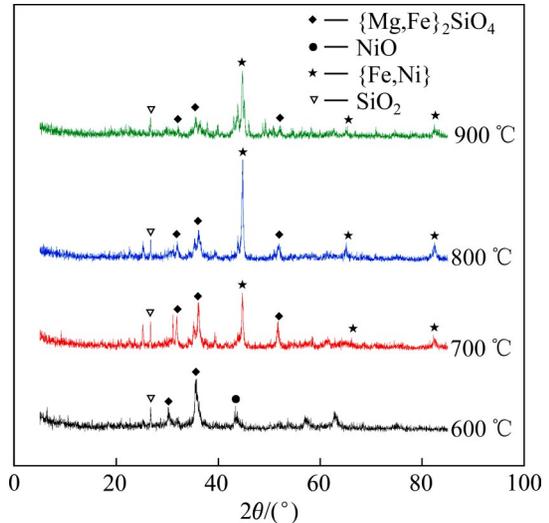


图 7 不同还原温度下焙烧矿的 XRD 谱  
Fig. 7 XRD patterns of roasted ore at different reduction temperatures

焙烧矿经磁选后得到尾矿，其 XRD 谱如图 8 所示。由图 8 可看出，尾矿中主要为镁、铁橄榄石相，还原少量的 SiO<sub>2</sub> 以及 CH<sub>4</sub> 裂解产生的炭黑。以上结果表明，矿物中氧化镍、氧化铁的还原不够充分，部分铁形成了硅酸盐进入尾矿，造成铁的回收率降低。反应过程中炭黑的形成使矿物表面的孔隙被阻塞，使气体内扩散受到影响，从而也导致镍、铁氧化物的还原不够充分<sup>[9]</sup>。

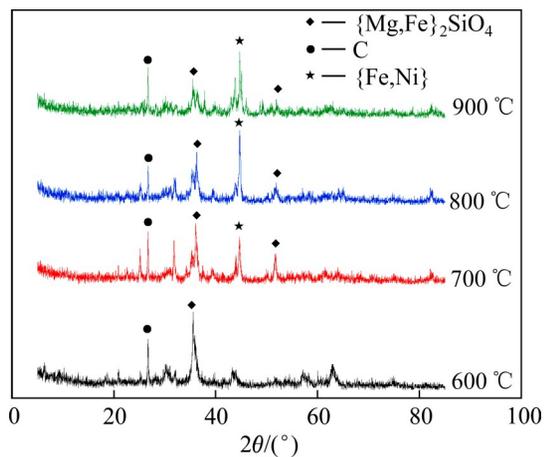


图 8 不同还原温度下尾矿的 XRD 谱  
Fig. 8 XRD patterns of tailings at different reduction temperatures

对还原温度为600 °C时镍在矿物间的迁移变化进行计算，探究低温下镍的迁移规律，其结果如图9所示。由图9可见，除了精矿中的镍之外，有一小部分的镍流失于尾矿滤液中，经计算，这部分镍的品位在1%左右，回收率在13%左右。此外，还有大量的镍流失于尾矿中，这部分镍的回收率在42%左右。

### 2.3 CH<sub>4</sub>还原红土镍矿的SEM-EDS分析

为探明红土镍矿磁选后的精矿和尾矿在形貌上的变化，采用SEM-EDS对温度为900 °C、CH<sub>4</sub>浓

度为50%、还原时间为90 min条件下精矿和尾矿进行了表征分析，其结果如图10和11所示。由SEM-EDS的分析结果可知，精矿和尾矿中镍元素和铁元素的分布较为均匀，无明显的团聚现象。EDS结果显示，尾矿和精矿中镍的相对含量相差不大，尾矿中镍的质量分数比为1.78%，而精矿中镍的质量分数为1.96%。结合上述的XRD结果，在只有CH<sub>4</sub>作为还原剂的条件下，原矿中的镍很难完全被还原出来，经过磁选后，仍有相当一部分镍赋存于硅酸盐矿物中。

另外，通过背散射SEM像结合能谱分析，对

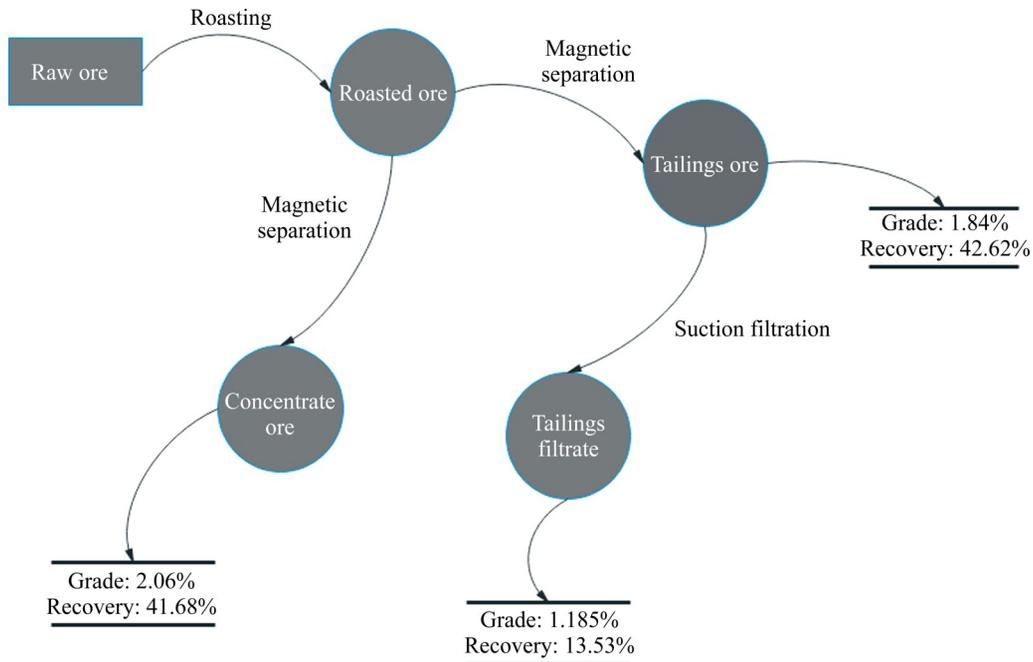


图9 还原温度为600 °C时镍在矿物间的迁移规律

Fig. 9 Migration law of nickel among minerals at reduction temperature of 600 °C

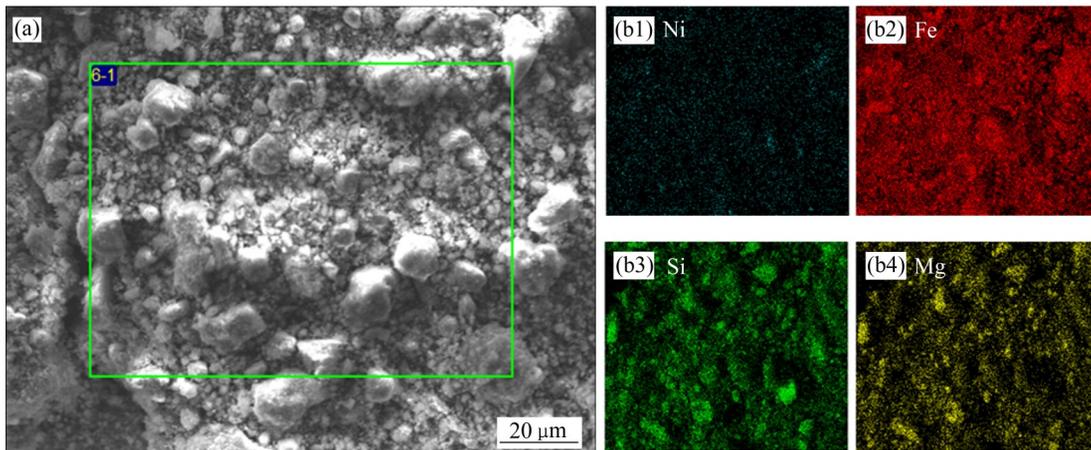


图10 900 °C下精矿的SEM-EDS谱

Fig. 10 SEM-EDS spectra of concentrate at 900 °C

精矿中铁镍合金颗粒的大小及其中元素的相对含量进行了分析, 如图 12 和 13 所示。图 12 中精矿的亮白色的区域则为铁镍富集的区域, 其颗粒直径最大约为 3 μm, 最小约为 1 μm。对图 13 中尾矿的分析可以看出, 在整个区域内, 没有较为明显的亮白色颗粒; 而富集镍、铁的小部分区域, 其镍含量较低, 且颗粒尺寸与精矿相比很小, 不足 1 μm; 另外, 与精矿相比, 能谱中的 Mg 和 Si 的摩尔分数比较高, 反映了尾矿中镍氧化物的还原程度较低, 且硅镁酸盐的晶格未能彻底打开。结合图 13 的研究结果可知, 由于尾矿中的镍颗粒的粒度过细, 作用在其上的磁力小于其竞争力之和(重力、流体动力、惯性力和离心力), 在磁选的过程中流失于尾矿及

尾矿滤液中, 因此, 精矿中镍的回收率较低。

通过精矿与尾矿的背散射图和能谱图对比, 可以看出:

1) 焙烧矿经磁选后, 镍铁富集的物质进入精矿, 其中富集的铁镍合金颗粒尺寸大小在 1~3 μm, 镍含量在 7%~14%。

2) 尾矿中有一定比例的镍存在, 这部分镍没有得到有效的富集, 其颗粒尺寸较小。另外, 与精矿相比, 尾矿中 Si、Mg 的相对含量几乎翻倍, 含镍的硅酸盐较多, 镍未得到有效的释放; 这两方面原因造成磁选时, 部分镍流失于尾矿中。

### 2.4 CH<sub>4</sub>与红土镍矿反应行为研究

通过上述对 CH<sub>4</sub>还原红土镍矿时物相及微观结

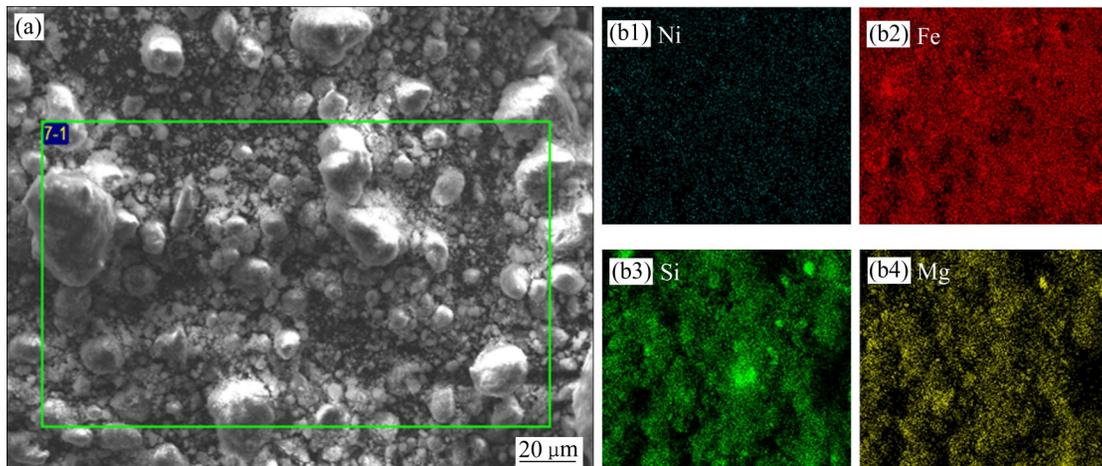


图 11 900 °C下尾矿的SEM-EDS谱

Fig. 11 SEM-EDS spectra of tailings at 900 °C

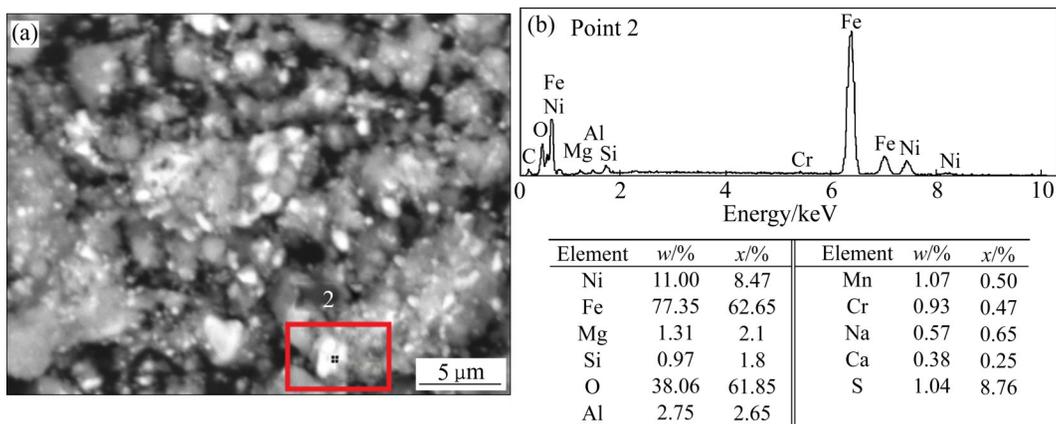


图 12 精矿的背散射像及点 2 处的能谱图

Fig. 12 Backscattering image of concentrate (a) and energy spectrum at point 2 (b)

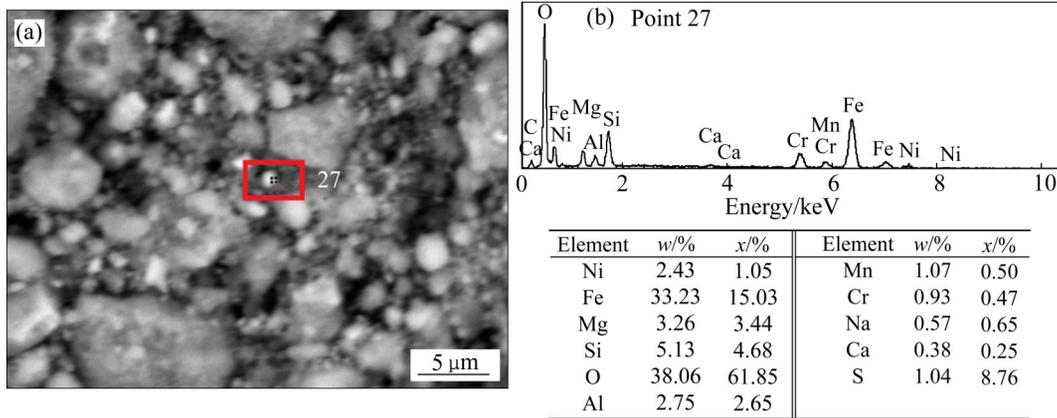


图13 尾矿的背散射像及点27处的能谱图

Fig. 13 Backscattering image of tailings (a) and energy spectrum at point 27 (b)

构的研究发现,一方面,尾矿中部分未回收的镍赋存于 $\{\text{Fe}, \text{Mg}\}_2\text{SiO}_4$ 中,  $\text{CH}_4$ 与红土镍矿的还原行为不彻底;另一方面,  $\{\text{Fe}, \text{Ni}\}$ 合金粒度较细,是造成精矿的回收率较低的主要原因。为了更深入地探究甲烷作用下红土镍矿中铁镍氧化物的反应行为,通过热力学研究及气相色谱表征分析进行了研究。

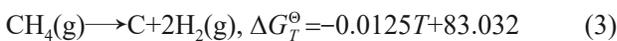
#### 2.4.1 $\text{CH}_4$ 还原红土镍矿的热力学研究

本文以吉布斯自由能作为判断反应是否能自发进行的依据,如果 $\Delta G^\circ \leq 0$ ,反应可以自发正向进行。其中吉布斯自由能运用物质吉布斯自由能函数进行计算,相应的方程表达式为:

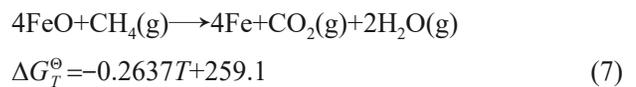
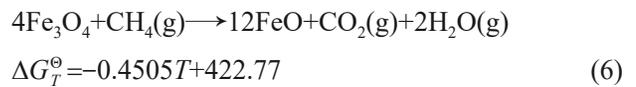
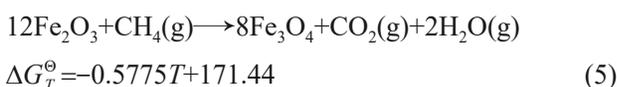
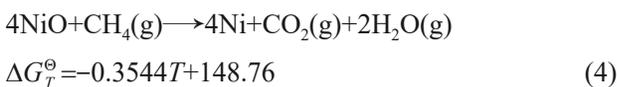
$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta\Phi_T' \quad (2)$$

式中:  $\Delta H_{298}^\circ$ 为反应的标准摩尔反应热, J/mol;  $\Delta\Phi_T'$ 为反应吉布斯自由能函数, J/K。计算中涉及到的所有数据均由热力学数据手册<sup>[22]</sup>查得。

$\text{CH}_4$ 作为还原剂对红土镍矿进行焙烧是一个复杂的过程,一方面,  $\text{CH}_4$ 本身具有还原性,可参与到整个反应历程中;另一方面,  $\text{CH}_4$ 会发生裂解反应,生成氢气和炭黑,这两种物质作为还原剂又会参与到反应中。



甲烷单独还原红土镍矿中的氧化物时,可能发生的反应如下:



通过查阅热力学数据,利用回归分析法绘出各反应的 $\Delta G \sim T$ 的吉布斯自由能图如图14所示。根据式(3),当温度大于 $146.85^\circ\text{C}$ 时,  $\text{CH}_4$ 还原 $\text{NiO}$ 的反应就会发生,而当温度分别大于 $23.85^\circ\text{C}$ 、 $664.85^\circ\text{C}$ 、 $709.85^\circ\text{C}$ 时,  $\text{CH}_4$ 还原铁氧化物的反应会按以下顺序依次进行:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 。且铁氧化物还原为 $\text{FeO}$ 和 $\text{Fe}$ 的反应所需温度较高,均大于 $626.85^\circ\text{C}$ ,因此,合理地控制温度,可以避免生成大量的铁。

另外,镍氧化物和铁氧化物在 $\text{H}_2$ 气氛下可能

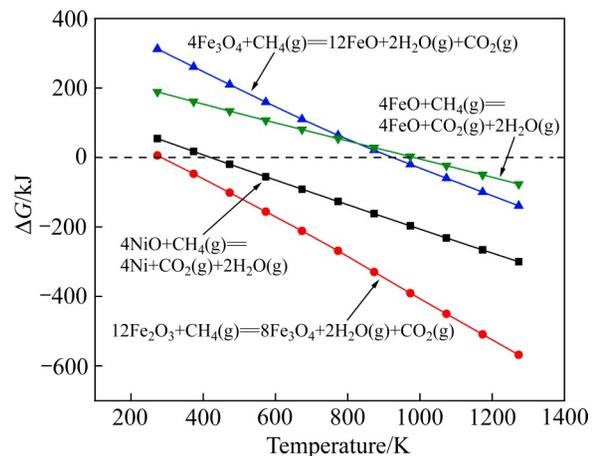
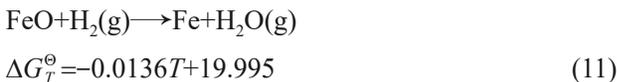
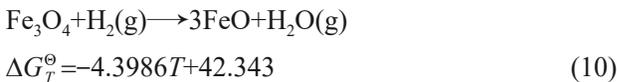
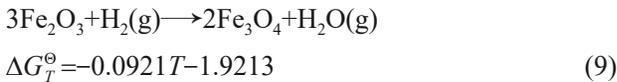
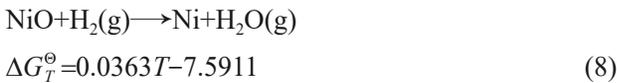


图14 铁、镍氧化物 $\text{CH}_4$ 还原热力学平衡图

Fig. 14 Thermodynamic equilibrium diagram of metallic nickel and iron oxidation by  $\text{CH}_4$

发生的反应如下:



查阅上述五个公式内相关无机物的热力学数据并计算吉布斯自由能, 利用回归分析法绘出各反应的  $\Delta G \sim T$  的吉布斯自由能图(见图 15)。由于式(8)和(9)中的  $\Delta G^\ominus$  在 25~1200 °C 的温度范围内均小于 0, 说明这两种氧化物在  $\text{H}_2$  存在的条件下, 非常不稳定, 容易被  $\text{H}_2$  还原为 Ni 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。铁氧化物的还原分三段进行,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ , 随着温度的升高, 反应逐级进行; 当温度大于 419.85 °C,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  被还原为  $\text{FeO}$  的反应吉布斯自由能就小于零。这说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  还原为  $\text{FeO}$  的过程受温度影响很大, 温度越高, 生成的  $\text{FeO}$  的量就越多。而  $\text{FeO}$  还原为  $\text{Fe}$  的反应吉布斯自由能在实验研究的温度范围内均大于零, 这说明该反应几乎不可能自发进行, 只有温度极高时才能生成  $\text{Fe}$ 。

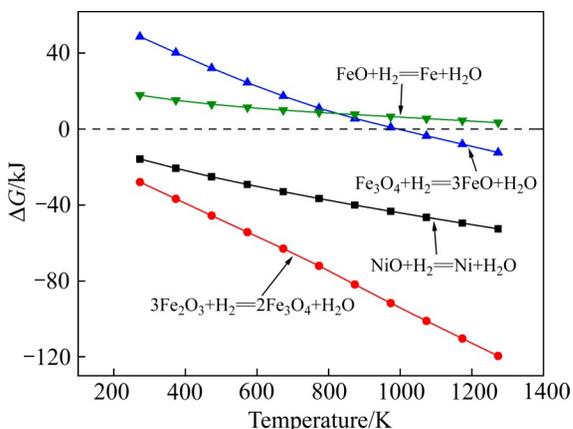


图 15  $\text{H}_2$  还原铁、镍氧化物的热力学平衡图  
Fig. 15 Thermodynamic equilibrium diagram of iron-nickel oxide reduced by  $\text{H}_2$

### 2.4.2 $\text{CH}_4$ 与红土镍矿反应机理的研究

为验证  $\text{CH}_4$  的裂解反应, 通过气相色谱对反应过程中产生的尾气进行了检测。实验分为两部分, 首先, 在  $\text{CH}_4$  浓度为 50%、还原温度为 900 °C、还

原时间为 60 min 的条件下, 进行一组空白对比试验, 实验中的红土镍矿用相同粒度的石英砂代替。实验前用皂泡流量计对设备气密性进行校验。实验开始后, 以 5 min 为间隔用气袋收集气体进行气相色谱检测, 检测结果如图 16 所示。另外, 在相同实验条件下对红土镍矿进行焙烧实验, 实验结果如图 17 所示。

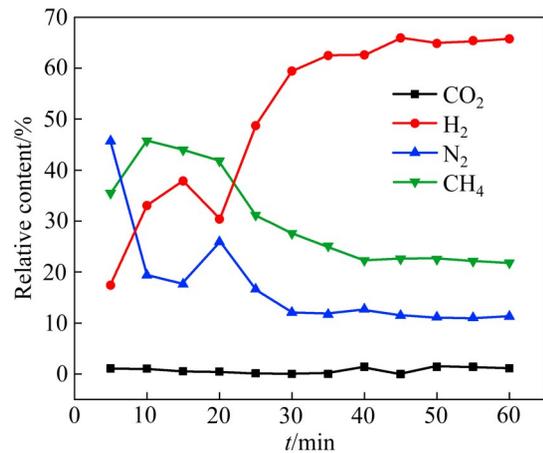


图 16 900 °C 空白实验尾气中各气体的相对含量  
Fig. 16 Relative content of each gas in tail gas in blank test at 900 °C

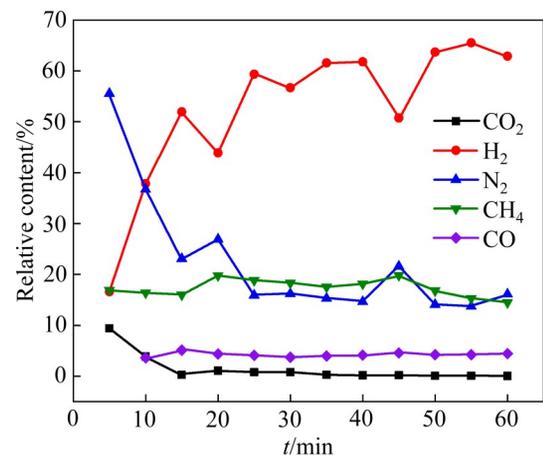


图 17 900 °C 焙烧试验尾气中各气体的相对含量  
Fig. 17 Relative content of each gas in tail gas in roasting test at 900 °C

实验结果表明,  $\text{CH}_4$  在 900 °C 下, 率先进行了裂解反应, 生成了大量  $\text{H}_2$  和炭黑, 这两部分物质均具有还原性, 参与了与红土镍矿的还原反应。其中, 碳热还原由于所需的温度较高, 因此在实验所研究的温度范围内很少发生, 尾气中的  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的含量占比不到 5%<sup>[23-24]</sup>。另外, 对比了  $\text{H}_2$  和  $\text{CH}_4$

在反应过程中消耗的比例(见图18),由图18可以看出,  $\text{CH}_4$ 和 $\text{H}_2$ 的消耗量具有明显的对称性。在预先通过空白试验排除掉 $\text{CH}_4$ 裂解的情况下,反应最开始是以 $\text{CH}_4$ 的还原为主,反应一段时间后,裂解产生的 $\text{H}_2$ 开始参与还原反应,而炭黑受实验温度限制,还原优先度低于 $\text{CH}_4$ 和 $\text{H}_2$ ,仅有很少一部分参与了还原反应。

为了验证还原过程中 $\text{CH}_4$ 与 $\text{H}_2$ 协同进行了还原反应以及更好地表现甲烷的还原性能,进行了 $\text{H}_2$

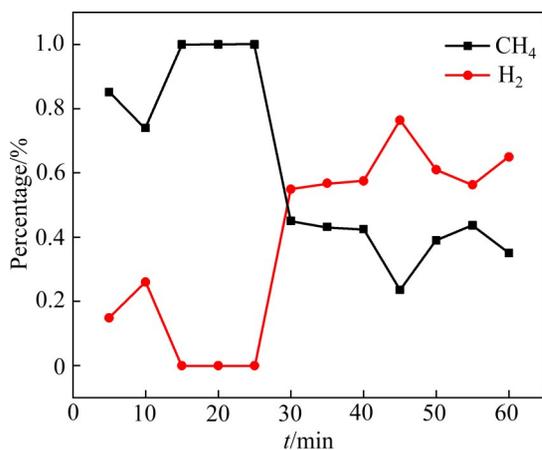


图18  $\text{CH}_4$ 与 $\text{H}_2$ 参与还原反应所消耗量的占比

Fig. 18 Proportion of  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2$  consumed in reduction reaction

气氛下的对比实验,并测定了最终产品中镍、铁的品位和回收率。为了更直观地表现 $\text{CH}_4$ 的还原性能,通过湿式气体流量计测定了空白实验尾气中 $\text{H}_2$ 的含量。结果表明,在 $\text{CH}_4$ 流量为 $50\text{ mL/min}$ 的情况下,尾气中 $\text{H}_2$ 的平均浓度为60%,折合成气体流量约为 $60\text{ mL/min}$ 。因此,在还原温度 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、还原时间 $60\text{ min}$ 、 $\text{H}_2$ 的浓度为50%、气体流量为 $60\text{ mL/min}$ 的条件下进行了实验,并对还原后的焙烧矿、精矿及尾矿的镍品位进行了测定。研究结果表明,在该条件下,焙烧矿的镍品位为2.21%,精矿的品位为2.37%,尾矿中的镍品位为1.56%,镍回收率为21.02%,其还原性能低于同条件下甲烷还原红土镍矿的还原性能,侧面证明了在焙烧过程中是以 $\text{CH}_4$ 和 $\text{H}_2$ 的协同还原为主。

$\text{CH}_4$ 与红土镍矿的反应过程为(见图19): $\text{CH}_4$ 先裂解产生 $\text{H}_2$ 和 $\text{C}$ ,并与 $\text{CH}_4$ 协同还原红土镍矿。还原反应以 $\text{CH}_4$ 和 $\text{H}_2$ 为主,而由 $\text{C}$ 所主导的碳热还原反应占比较少。蛇纹石在高温下经脱羟基、重结晶等反应后,产生橄榄石和辉石相,并释放出嵌布于其中的铁、镍氧化物,铁、镍氧化物经还原后,还原出来的金属铁与金属镍在高温下熔聚为铁镍合金。

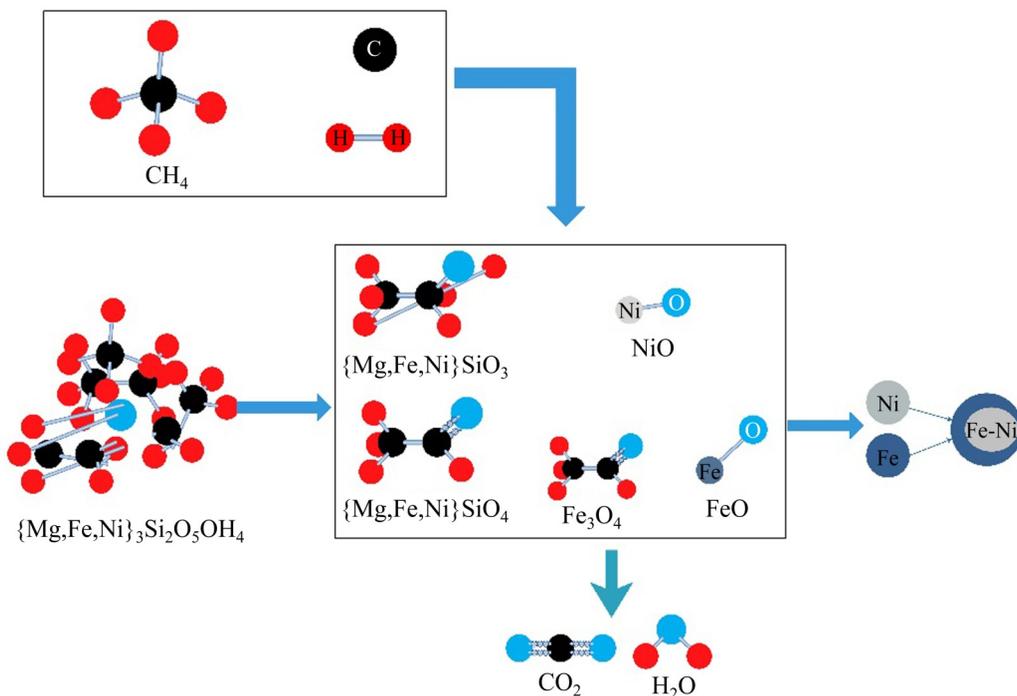


图19  $\text{CH}_4$ 与红土镍矿反应的机理图

Fig. 19 Mechanism diagram of reaction between  $\text{CH}_4$  and laterite nickel ore

### 3 结论

1) 考察了还原温度、还原时间及气体浓度对镍品位和回收率的影响,得到最佳反应条件:还原温度900℃,还原时间60 min,CH<sub>4</sub>的浓度为50%,在此基础上,获得镍品位为3.06%,回收率为52.09%的镍精矿。

2) XRD及SEM表征表明,精矿中的镍主要以{Fe,Ni}合金的形式存在,而尾矿中未被回收的镍则主要是以{Fe,Ni}合金及赋存于{Fe,Mg}<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>的形式存在。另外,温度较低时,部分镍会流失于尾矿滤液中,这部分的镍回收率为13%~14%。精矿和尾矿中的{Fe,Ni}合金都较为分散,由于尾矿中{Fe,Ni}合金粒度较细,磁选无法回收,导致了精矿中镍的品位和回收率偏低。

3) CH<sub>4</sub>与红土镍矿的反应过程为:CH<sub>4</sub>先裂解产生H<sub>2</sub>和C,并与CH<sub>4</sub>协同还原红土镍矿,还原反应以CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>为主,而由C所主导的碳热还原反应占比较少。热力学研究表明,CH<sub>4</sub>的还原能力很强,温度大于420 K时,矿物中NiO相即被完全还原,而铁氧化物则按照Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→FeO→Fe的顺序依次还原。

### REFERENCES

- [1] 吴琪,陈从喜,葛振华,等.关于保障我国镍矿资源供应安全的思考[J].中国矿业,2020,29(9):35-38.  
WU Qi, CHENG Cong-xi, GE Zheng-hua, et al. Thoughts on ensuring the supply safety of nickel ore resources[J]. China Mining Magazine, 2020, 29(9): 35-38.
- [2] 常龙娇,伞欣悦,梁栋,等.红土镍矿冶金技术研究现状[J].矿冶,2020,29(5):63-68.  
CHANG Long-jiao, SHN Xin-yue, LIANG Dong, et al. Research status of laterite nickel ore metallurgy technology [J]. Mining and Metallurgy, 2020, 29(5): 63-68.
- [3] 张邦胜,刘贵清,刘显辰,等.世界镍矿资源与市场分析[J].中国资源综合利用,2020,38(7):94-98.  
ZHANG Bang-sheng, LIU Gui-qing, LIU Yu-chen, et al. Analysis of world nickel ore resources and market[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(7): 94-98.
- [4] 马文军,程晋阳.低品位红土镍矿资源开发趋势:“资源+能源+材料”一体化模式[J].中国有色冶金,2019,48(3):75-78.  
MA Wen-jun, CHENG Jin-yang. Development trend of low-grade nickel-laterite resources: The integrated model of “Resources+Energy+Materials” [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019, 48(3): 75-78.
- [5] ABDUL F, PINTOWANTORO S, MAULIDANI A. Analysis the effect of charcoal mass variation to ni content, sinter strength and yield on sintering process of limonitic laterite nickel ore[J]. Key Engineering Materials, 2020, 867: 25-31.
- [6] 李光辉,饶明军,姜涛,等.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, et al. 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.
- [7] 丁志广,李博,魏永刚.氢气作用下硅镁型红土镍矿的低温还原特性[J].中国有色金属学报,2018,28(8):1669-1675.  
DING Zhi-guang, LI Bo, WEI Yong-gang. Reduction characteristic of garnieritic laterite ore using hydrogen at low temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(8): 1669-1675.
- [8] DE ALVARENGA O V, DE JESUS T L R, DA SILVA C H C, Et al. Kinetic studies of the reduction of limonitic nickel ore by hydrogen[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51(4): 1418-1431.
- [9] HANG G, XUE Z, WU Y. Preparation of high-grade ferronickel from low-grade nickel laterite by self-reduction and selective oxidation with CO<sub>2</sub>-CO gas[J]. Minerals Engineering, 2020, 151: 106318.
- [10] LI B, DING Z G, WEI Y G, et al. Kinetics of reduction of low-grade nickel laterite ore using carbon monoxide[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(6): 3067-3073.
- [11] 丁志广,李博.甲烷作用下硅镁型红土镍矿低温还原焙烧-磁选镍铁精矿[J].矿冶,2018,27(1):30-36.  
DING Zhi-guang, LI Bo. Low-temperature reduction of garnierite using methane followed by roasting-magnetic separation for enrichment of ferronickel concentrate[J]. Mining and Metallurgy, 2018, 27(1): 30-36.
- [12] LI Bo, DING Zhi-guang, WEI Yong-gang, et al. Reduction of nickel and iron from low-grade nickel laterite ore via a solid-state deoxidization method using methane[J]. Materials

- Transactions, 2018, 59(7): 1180–1185.
- [13] PICKLES C A, ANTHONY W. Thermodynamic modelling of the reduction of a saprolitic laterite ore by methane[J]. Minerals Engineering, 2018, 120: 47–59.
- [14] 孙旭东, 张蕾欣, 张博. 碳中和背景下我国煤炭行业的发展与转型研究[J]. 中国矿业, 2021, 30(2): 1–6.
- SUN Xu-dong, ZHANG Lei-xin, ZHANG Bo. Research on the coal industry development and transition in China under the background of carbon neutrality[J]. China Mining Magazine, 2021, 30(2): 1–6.
- [15] 张雅欣, 罗荟霖, 王灿. 碳中和行动的国际趋势分析[J]. 气候变化研究进展, 2021, 17(1): 88–97.
- ZHANG Yang-xin, LUO Hui-lin, WANG Can. Progress and trends of global carbon neutrality pledges[J]. Climate Change Research, 2021, 17(1): 88–97.
- [16] 朱清, 丁晓彤, 夏鹏, 等. 气候变化背景下国际大型矿业企业减碳分析[J]. 中国国土资源经济, 2020, 33(11): 59–64.
- ZHU Qing, DING Xiao-tong, XIA Peng, et al. Analysis of carbon reduction of large international mining enterprises under the background of climate change[J]. Natural Resource Economics Of China, 2020, 33(11): 59–64.
- [17] ALTAY M C, EROGLU S. Non-isothermal reduction behavior of NiO in undiluted Ar and CH<sub>4</sub> atmospheres[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 149: 50–55.
- [18] KOLMACHIKHINA O B, POLYGALOV S E, VAKULA K A. The study of physicochemical features of laterite ores of the buruktalsky deposit[J]. Solid State Phenomena, 2021, 316: 694–698.
- [19] AL-KHIRBASH S. Mineralogical characterization of low-grade nickel laterites from the north Oman mountains: using mineral liberation analyses—Scanning electron microscopy-based automated quantitative mineralogy[J]. Ore Geology Reviews, 2020, 120: 103429.
- [20] OSTROVSKI O, ZHANG G Q. Reduction and carburization of metal oxides by methane-containing gas[J]. AIChE Journal, 2006, 52(1): 300–310.
- [21] TIAN H, PAN J, ZHU D, et al. Improved beneficiation of nickel and iron from a low-grade saprolite laterite by addition of limonitic laterite ore and CaCO<sub>3</sub>[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(2): 2578–2589.
- [22] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- YE Da-lun. Handbook of practical inorganic thermodynamics data[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981.
- [23] WANG L, LÜ X, LIU M, et al. Preparation of ferronickel from nickel laterite via coal-based reduction followed by magnetic separation[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2018, 25(7): 744–751.
- [24] YUAN S, ZHOU W, LI Y, et al. Efficient enrichment of nickel and iron in laterite nickel ore by deep reduction and magnetic separation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(3): 812–822.

## Reaction behavior of iron and nickel oxides in laterite nickel ore under action of methane

LIU Xing-yang<sup>1,3</sup>, LIU Shou-jun<sup>1,2,3</sup>, YANG Song<sup>1,3</sup>, CHEN Liang-yu<sup>3,4</sup>, LI Jin<sup>3,4</sup>, QI Sheng<sup>1,3</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Key Laboratory for Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

3. Shanxi Engineering Center of Civil Clean Fuel, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

4. Taiyuan Green Coke Energy Co., Ltd., Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** The gas-based smelting mainly based on  $H_2$  and  $CH_4$  is of great significance for solving the "Dual carbon" problem faced by the traditional metallurgical industry. In this paper, the laterite nickel ore is the research object, under the conditions of different reduction temperature, reduction time and gas concentration, the reduction behavior of  $CH_4$  with iron-nickel oxide in laterite nickel ore was discussed. Combined with XRD, SEM-EDS, gas chromatography and other characterization methods, the phases and morphologies of laterite nickel ore and its calcined products were analyzed in depth. The results show that, under the conditions of reduction temperature of  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , reduction time of 60 min and  $CH_4$  concentration of 50%, the grade of nickel concentrate obtained is 3.06% and the recovery rate is 52.09%. The reasons for the low grade and recovery rate of nickel concentrate are as following: the reduction of  $NiO$  is not complete, there is still a large amount of nickel in the silicate of the tailings. A part of the reduced nickel-iron alloy is too fine, so it is lost easily in the tailings and filtrate. The reduction process of  $CH_4$  is slow at low temperature, and a part of  $CH_4$  cracks at high temperature ( $900\text{ }^\circ\text{C}$ ) to produce  $H_2$  and carbon black. The main reduction reaction is carried out under the synergistic effect of  $CH_4$  and  $H_2$ .

**Key words:** laterite nickel ore; methane; reduction behavior; iron-nickel alloy; crystal size

**Foundation item:** Project(21878210) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (20200719) supported by the Shanxi Province Patent Promotion Grant Program, China

**Received date:** 2021-06-16; **Accepted date:** 2021-09-21

**Corresponding author:** LIU Shou-jun; Tel: +86-13303460889; E-mail: 13303460889@163.com

(编辑 李艳红)