DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42104

Na_2CO_3对红土镍矿的H_2还原影响规律与作用机理

白亚东[1,2,3]，杨　颂[1,2]，刘守军[1,2,3]，刘兴阳[1,2]，齐　升[1,2]

(1. 太原理工大学 化学化工学院，太原 030024；
2. 太原理工大学 山西省民用洁净燃料工程研究中心，太原 030024；
3. 太原理工大学 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室，太原 030024)

摘　要：以红土镍矿为研究对象，重点考察添加Na_2CO_3对红土镍矿的H_2还原影响规律。对还原焙烧矿物采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和热重−质谱联用(TG-MS)等技术进行表征。结果表明：在还原温度为1000 ℃，还原时间为90 min，H_2浓度为45%(体积分数)，Na_2CO_3的添加量为15%(质量分数)时，可得镍品位为3.02%、镍回收率96.75%的精矿。Na_2CO_3对红土镍矿的修饰作用机理的本质为，Na_2CO_3中的Na^+通过与红土镍矿中的Mg-Si-O以及Ni-Mg-O体系发生反应，取代全部Ni^{2+}以及部分Mg^{2+}，从而破坏硅镍酸盐及硅镁酸盐的结构，进而使赋存于硅酸盐类中的镍元素被释放出来，有利于后续镍的富集提取。

关键词：红土镍矿；Na_2CO_3；H_2；还原焙烧；机理

文章编号：1004-0609(2022)-09-2774-13　　**中图分类号：**TF11.31　　**文献标志码：**A

引文格式：白亚东, 杨　颂, 刘守军, 等. Na_2CO_3对红土镍矿的H_2还原影响规律与作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(9): 2774−2786. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42104

BAI Ya-dong, YANG Song, LIU Shou-jun, et al. Influence law and mechanism of Na_2CO_3 on H_2 reduction of laterite nickel ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(9): 2774−2786. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42104

镍作为重要的战略性金属材料，具有良好的塑性、耐腐蚀性和磁学性能，已广泛地应用于电镀、合金、不锈钢等各个领域。当前，已探明的世界镍资源主要为海底锰结核、硫化镍和红土镍矿[1−2]。其中，硫化镍矿资源日趋减少，而海底锰结核开采难度大。因此，近年来储量丰富、采矿成本低、运输便利的红土镍矿受到了广泛关注。加大红土型镍矿资源的开发力度，可以有效缓解当前镍供应矛盾，保障我国镍资源安全。湿法工艺和火法工艺为当前红土镍矿冶炼的主要工艺。湿法工艺以高压酸浸、还原焙烧−氨浸等[3−5]为主，具有镍品位高、镍产品类型多等优点；但其工艺较为复杂，对设备要求高，产生的废液多，容易对环境产生危害。火法工艺以烧结−高炉熔炼法、回转窑−电炉熔炼法为代表[6−7]，两种工艺的优点是规模可控、流程短、镍回收率高，但能耗太大。

近年来，碳中和、碳达峰等目标的提出对矿冶企业提出了更高的减排要求。采取可再生资源代替传统能源、提升能源效率，已成为往后发展的趋势[8]。同时，由于炼焦煤资源紧缺、焦炭价格上

基金项目：国家自然科学基金资助项目(21878210)

收稿日期：2021-07-27；**修订日期：**2021-08-24

通信作者：杨　颂，讲师，博士；电话：13233620827；E-mail：yangsong@tyut.edu.cn

涨，气基还原在冶金行业的应用已成为人们关注的热点。H_2作为一种非常环保的添加剂，具有极强的还原性，在焙烧过程中可将镍氧化物还原为单质镍，将铁氧化物还原为部分单质铁与铁的低价氧化物[9]。对氢气还原褐铁型红土镍矿的研究表明，随着温度的升高，赤铁矿首先被还原为磁铁矿，随后被还原为金属铁；而镍主要赋存于四方镍纹石中，并于600 ℃被还原出来[10]。卢杰等[11]以氢气作为还原剂，在温度为800 ℃、总气速 v_t 为200 L/h (v_{H_2}/v_{N_2}=7/3)、还原时间为220 min的最优条件下，得到了镍品位6.43%、镍回收率97%的镍铁精矿。除氢气外，研究者对CO与CH_4这两种还原性气体也进行了广泛的研究。HANG等[12]研究发现，在CO还原红土镍矿的过程中，通过加入CO_2气体，并控制CO_2和CO气体流速比例，可以在一定程度上实现铁、镍的选择性还原，更多地将矿物中的镍还原出来，并在焙烧温度为1200 ℃下，最终得到镍品位37.2%、回收率95.89%的选别指标。另外，PICKLES等[13]对CH_4还原红土镍矿的热力学研究发现，在400~800 ℃的温度范围内，CH_4具有良好的还原性能。由此可见，相较于炭热还原，气基反应具有较低的还原温度，同时得到较高品位镍精矿等优势。然而，受颗粒微孔及比表面积大小等因素的影响，气固相表面接触反应的气体利用率比碳热还原要低，且回收率不易控制。

然而，红土镍中镍的含量低、分布散、物相复杂，镍被包裹在硅酸盐的晶格中，氢气和反应物的接触与扩散均受限。如何构建稳定的熔融体系，强化氢气与含镍物相在该体系的传质是关键。另外，在氢还原过程中，铁将被不可避免地还原为Fe_3O_4、FeO和铁元素。因此，镍和铁的还原度难以协同控制，若还原度低，镍回收率难以保证；还原度高，精矿中铁品位则会增加，使得其中的镍品位大幅下降。

而众多的研究表明，通过添加剂可以调控镍铁产物的形态与还原程度，极大地提高精矿镍品位，实现镍的选择性还原。SETIAWAN等[14]研究发现，在碳热选择性还原红土镍矿时，加入硫可以阻止橄榄石和镁橄榄石相的形成，抑制铁氧化物的还原。WANG等[15]研究发现CaF_2会与硅酸盐类矿物反应生成低熔点化合物，促进了原料从固−固反应转化为液−液反应，加速了铁镍颗粒的传质和传热。JIANG等[16]认为Na_2SO_4可以分解产生Na_2O、S、和Na_2S，形成熔点较低的Fe-FeS共晶，促进红土镍矿的选择性还原。然而，目前的相关工作中，对碱金属促进镍还原提升原因仍不明确，有待于深入研究。

本文作者选用的红土镍矿中，镍元素主要以硅酸盐化合物的形式存在，且镍含量占全镍含量高达84.40%。相关研究文献报道[17−20]，加入碱金属盐及碱金属氧化物作为添加剂，可以打破镍的硅镁酸盐晶格，释放出更易被还原的NiO，进而提高镍的回收率。然而，由于红土镍矿中镍的嵌布粒度极细，且弥散分布在红土镍矿中，碱金属盐对镍品位的提升作用不大。且常用碱金属盐添加剂应用的还原温度较高(＞1100 ℃)，如何实现在较温和条件下充分发挥碱金属盐添加剂的作用需要进行深入研究。

本文采用热重−质谱联用(TG-MS)、热重−差热联用(TG-DTA)、X射线衍射(XRD)等方法，着重研究添加剂Na_2CO_3对于红土镍矿在较低温度下还原焙烧处理过程的促进作用。

1　实验

1.1　实验原料

实验所用原料为来自印尼苏拉威西岛的红土镍矿，其镍品位为1.41%，铁品位为24.14%，该矿属于低品位红土镍矿。碳酸钠为分析纯级试剂，去离子水为实验室自制。

氢气作为反应气体，氮气为平衡载气，其纯度均为≥99.999%，皆来自泛泰气体有限公司。

1.2　实验方法

1)　实验样品制备

首先将收到基红土镍矿置于105 ℃电热鼓风干燥箱内烘干24 h后，再使用颚式破碎机和棒磨机对矿样进行破碎筛分，制得全部通过2 mm标准筛的待用矿样。将红土镍矿待用矿样与不同添加量的添加剂按机械搅拌的方式混合均匀，备用。

2)　红土镍矿与添加剂混合物的H_2还原

将20 g实验样品由反应装置的顶部装填到反应器内，将水封装置的水加满，同时在反应器顶部插入K型热电偶，用于监测反应器内反应温度。当温

度升至设定温度后，H_2和N_2通过转子流量计控制(总气速控制为50 mL/min，故比气体流速为50 mL/(min·kg))，以不同比例混合后进入混合罐，再由反应器底部溢流进入反应器中，并与样品充分接触并反应。为消除外扩散阻力，打开搅拌器不断搅拌物料，保证混合气与样品充分接触。当还原反应结束后，切断H_2和加热电源，通入N_2保护直至物料冷却至室温，得到还原焙烧矿。在反应器的左右两端分别安置气体进、出采样口，用于监测反应的还原程度。而实验所产生的尾气经由导管直接排空。

3) 焙烧产物的磁选

首先将上述还原焙烧样品用制样机制取不同细度的样品(磨矿时间为1、3、5 min；磨矿细度−74 μm占比分别为54%、63%、76%)，再称取不同磨矿细度下的试样各5 g，用磁选管在不同的磁场强度下进行磁选分离。所得磁选精矿经过烘干、称取质量后，通过丁二酮肟分光光度法测定精矿中的全镍含量。

主要评价指标为精矿中镍铁的品位及回收率。镍回收率通过式(1)进行计算：

$$\varepsilon=\left(\frac{m_1\times\alpha_1}{m_0\times\alpha_0}\right)\times100\% \tag{1}$$

式中：ε为镍回收率，%；α_1为精矿中镍品位，%；α_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 样品表征

采用日本Rigaku公司的D/MAX−2500型X射线衍射仪(XRD)对原矿、还原焙烧产物、精矿及其尾矿进行分析，考察其晶体结构变化规律。工作条件为：Cu K_α (λ=0.154056)，靶压40 kV，靶电流100 mA，扫描范围2θ为5°~80°，扫描速度为4 (°)/min，样品经研磨压片后进行测试。采用Zesis公司生产的EVO HD 15型扫描电镜结合电子能谱分析(SEM-EDS)对试样的的形貌及元素种类、分布含量进行分析。采用法国Setaram公司生产的SETSYS EVOLUTION TGA-DSC型热重分析仪(TG-DSC)对红土镍矿原矿及添加剂进行热分析实验。选择30 mg粒径为178~750 μm的样品，以高纯氩气为载气(流速为30 mL/min)，以10 ℃/min升温速率从常温升至1000 ℃，对红土镍矿与添加剂进行热稳定性和吸放热情况的测试。

2 结果与讨论

2.1 不同种类碱金属或碱土金属盐或氧化物对镍铁富集的影响

碱金属或碱土金属盐类作为红土镍矿还原焙烧处理中的重要添加剂，对反应过程具有重要的影响作用。选择碳酸钠、氧化钙、氯化钠和碳酸钙作为该处理工艺的添加剂，考察不同种类碱金属或碱土金属类物质对镍品位和选择性回收的影响。

在还原温度为1000 ℃、还原时间为90 min、比气体流速为50 mL/(min·kg)、H_2浓度为45%(体积分数)的还原焙烧条件下，以及在磨矿细度−74 μm为63%、磁场强度为0.15 T的磁选条件下，添加剂的添加量均为15%(质量分数)，考察了不同种类碱金属或碱土金属盐种类或氧化物对镍富集效果的影响规律，其结果如图1所示。

由图1可看出，碱金属或碱土金属盐或氧化物对于红土镍矿经还原焙烧−磁选处理后，其精矿镍品位和回收率的影响显著，对镍品位的提升具有一定效果，同时均能获得较高的镍回收率(91%以上)。碳酸盐类添加剂影响效果优于氯化盐和氧化物，含钠盐类添加剂的影响优于含钙盐类的。添加15%质量分数的碳酸钠后，精矿中镍的品位和回收率提升较大，分别为3.02%和96.75%。因此，本文选择碳酸钠为添加剂，讨论其在氢还原过程中对镍富集的促进机制。

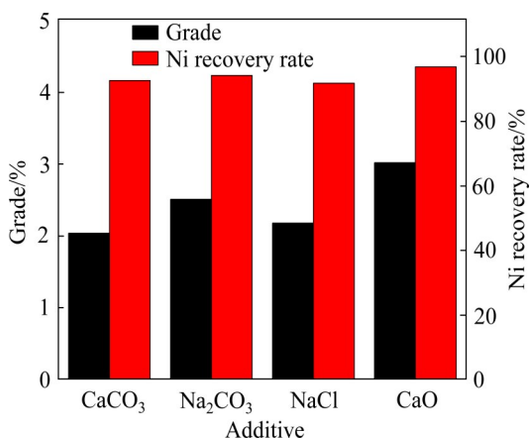

图1 不同种类碱金属或碱土金属盐类或氧化物对镍富集的影响

Fig. 1 Effect of different kinds of alkali metal or alkaline earth metal salts or oxide on nickel enrichment

2.2　红土镍矿与 Na_2CO_3 混合物的 H_2 还原性能

2.2.1　添加量对镍富集影响

在还原温度为 1000 ℃、还原时间为 90 min、比气体流速为 50 mL/(min·kg)、H_2 浓度为 45%(体积分数)的还原焙烧条件下，以及在磨矿细度−74 μm 为 63%、磁场强度为 0.15 T 的磁选条件下，考察了 Na_2CO_3 的添加量分别为 5%、10%、15%、20%(质量分数)时对镍富集影响规律，其结果如图 2 所示。

由图 2 可看出，Na_2CO_3 添加量对镍富集效果影响不显著。随着 Na_2CO_3 添加量的增大，精矿镍品位和回收率缓慢增加。在添加量为 15%(质量分数)时，镍的品位和回收率达到最大值，分别为 3.02% 和 96.75%。综合考虑镍精矿的品位和回收率，选择 15%(质量分数)作为添加剂 Na_2CO_3 的最佳加入量。

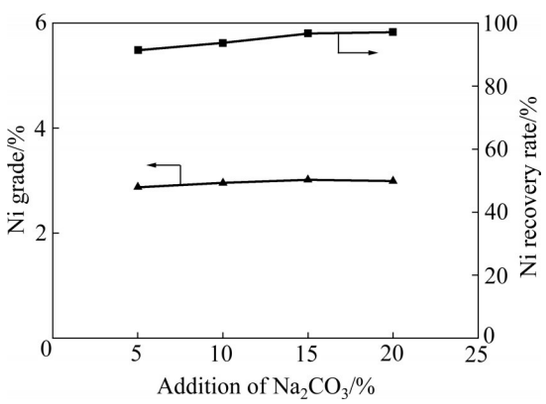

图 2　不同 Na_2CO_3 添加量对镍富集的影响

Fig. 2　Effect of different Na_2CO_3 addition on nickel enrichment

2.2.2　还原时间对镍富集影响

还原时间过短，反应不能充分进行；还原时间过长，则可能造成能源的浪费，因此，要选择合理的还原时间。在还原温度为 1000 ℃、Na_2CO_3 的添加量为 15%(质量分数)、比气体流速为 50 mL/(min·kg)、H_2 为 45%(体积分数)的还原焙烧条件下，以及在磨矿细度−74 μm 为 63%、磁场强度为 0.15 T 的磁选条件下，考察还原时间分别为 30 min、60 min、90 min、120 min 时对镍富集规律的影响，其结果如图 3 所示。

由图 3 可看出，随着还原时间的增加，精矿镍品位和回收率均呈现不断上升趋势，在还原时间为 120 min 时，精矿镍品位和回收率达到最大值，分别为 3.10% 和 98.47%。这是由于随着还原时间的增加，铁氧化物的还原程度不断增大，与镍形成镍铁[17]，因此，其镍精矿的品位和回收率不断增加。而还原时间为 90 min 时，镍的品位和回收率分别为 3.02% 和 96.75%。综合考虑能耗和时间成本，选择 90 min 作为添加剂 Na_2CO_3 的最佳还原时间。

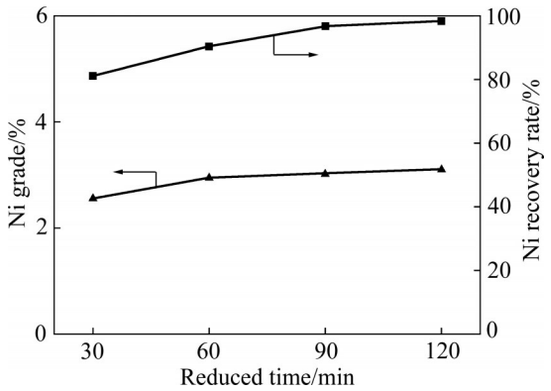

图 3　不同还原时间对镍富集的影响

Fig. 3　Effect of different reduced time on nickel enrichment

2.2.3　还原温度对镍富集影响

还原时间为 90 min、Na_2CO_3 的添加量为 15%(质量分数)、比气体流速为 50 mL/(min·kg)、H_2 浓度为 45%(体积分数)的还原焙烧条件，在磨矿细度−74 μm 为 63%、磁场强度为 0.15 T 的磁选条件下，考察还原温度分别为 700、800、900、1000 ℃时对镍富集影响规律，如图 4 所示。

由图 4 可看出，随着还原温度的升高，精矿镍品位和镍回收率呈现急剧增加的趋势。当反应温度为 1000 ℃时，镍的品位和回收率达到最大值，分

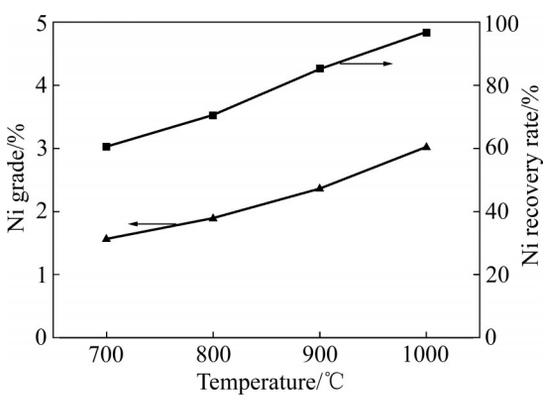

图 4　不同还原温度对镍富集的影响

Fig. 4　Effect of different reduction temperature on nickel enrichment

别为3.02%和96.75%。在反应温度较低时，精矿镍品位和回收率都很小，这可能是由于添加剂在一定温度以下几乎无作用，而当还原温度达到900 ℃时，精矿镍回收率有显著提升(比700 ℃提升了近30%)。这说明添加Na_2CO_3在这一温度以上，才能起到明显的作用。由于在900~930 ℃发生分解，产生Na_2O和CO_2，生成Na_2O会将赋存于蛇纹石中的镍替换出来，同时降低整个体系的反应温度[18]。因此，当温度高于900 ℃后，添加剂Na_2CO_3才会有显著的效果。综合考虑，选择1000 ℃作为添加剂Na_2CO_3的最佳还原温度。

2.2.4 氢气浓度对镍富集影响

采用的还原反应方式为气−固相反应，因此，在此反应中气体浓度对矿物中各氧化物的还原过程有着显著的影响。氢气浓度有区别，达到热力学平衡态时产物的构成与分布也不尽相同。因此选择还原温度为1000 ℃、还原时间为90 min、Na_2CO_3的添加量为15%(质量分数)、比气体流速为50 mL/(min·kg)的还原焙烧条件，在磨矿细度−74 μm为63%、磁场强度为0.15 T的磁选条件下，考察H_2浓度分别为20%、45%、70%(体积分数)时，其对镍富集影响规律如图5所示。

由图5可看出，随着氢气浓度的增大，精矿镍品位和镍回收率呈现先增加后减少的趋势。在H_2浓度为45%(体积分数)时，镍的品位和回收率达到最大值，分别为3.02%和96.75%。这是由于不同氢气浓度下，铁氧化物的还原状态不同所导致[19]。在20%(体积分数)氢气浓度下，铁氧化物大部分被还原为Fe_3O_4，由于其有较强磁性，故在磁选过程中大量Fe_3O_4与镍一同被磁选到精矿中，导致精矿镍品位的下降。而在70%(体积分数)氢气浓度下，铁氧化物大部分被还原为Fe，而900 ℃以上，金属镍会融到金属铁的晶格中形成镍铁[20]，致使镍精矿中铁的含量较高，镍品位下降。而在45%(体积分数)氢气浓度下，铁氧化物被还原为无磁性的FeO，生成的FeO能够在后续的磁选分离中与脉矿成分一起被抛除，从而能够降低磁选精矿中铁的回收率，有利于镍品位的提高。因此，45%(体积分数)为最佳氢气浓度条件。

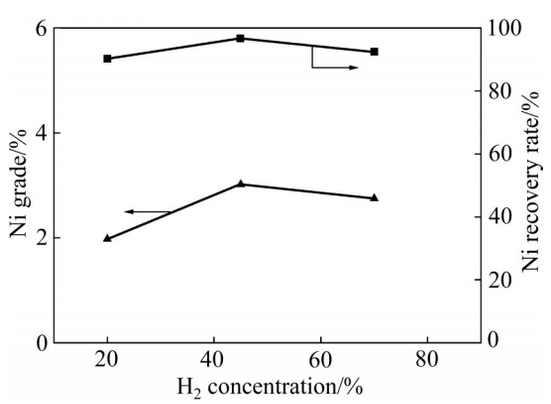

图5 不同H_2浓度对镍富集的影响

Fig. 5 Effect of different H_2 concentration on nickel enrichment

2.2.5 磁选条件对镍富集影响

当还原温度1000 ℃，添加剂比例15%，比气体流速为50 mL/(min·kg)，H_2浓度为45%(体积分数)，还原时间为90 min，磁场强度为0.15 T，磨矿细度分别为54%、63%和76%时，考察磨矿细度对镍铁富集的影响，其结果如图6所示。

由图6可看出，镍精矿回收率随着磨矿细度的增长呈先增大后减少的趋势，而镍品位趋于平缓。当磨矿细度达到63%时，精矿镍品位和回收率达到最高，分别为3.02%和96.75%。这是由于磨矿细度过小，太多的小颗粒就会导致泥化现象的产生，进而使镍铁与脉石成分的分离难度增加，致使精矿镍品位下降明显[21]，因此，磨矿细度−74 μm的占比为63%为最佳条件。

选择磁场强度分别为0.10 T、0.15 T、0.20 T时，考察磁场强度对镍铁富集的影响，其结果如图7所示。

由图7看出，磁场强度对镍品位和回收率有明

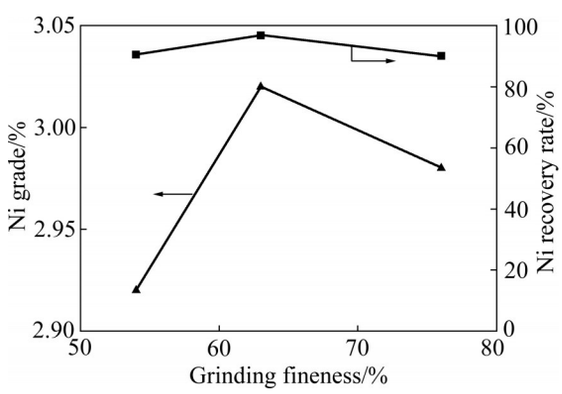

图6 磨矿时间对镍富集的影响

Fig. 6 Effect of grinding time on nickel enrichment

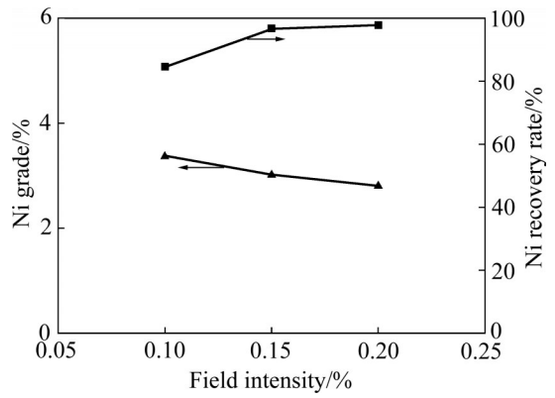

图 7　磁场强度的对镍富集的影响

Fig. 7　Effect of field intensity on nickel enrichment

显不同的影响。随着磁场强度的增大，镍的回收率始终在增加，表明磁场强度越大对镍的回收效果越好。当磁场强度达到0.20 T时，回收率达到最高的97.84%。但磁场强度太高也会引起镍品位的下降，由图7可知，当磁场强度由0.15 T增强到0.20 T时，镍品位由3.02%降到了2.81%。随着磁场强度的增大，其吸引弱磁性杂质量增大，进而降低精矿镍品位[22]。综合考虑，0.15 T的磁场强度为最佳磁选条件。

2.3　Na_2CO_3 与红土镍矿共热解作用机理

为了进一步阐明 Na_2CO_3 对红土镍矿还原焙烧过程机理，将红土镍矿与 Na_2CO_3 按质量比为17/3进行物理混合，然后对其进行TG-MS分析，探讨红土镍矿与 Na_2CO_3 共热反应机理，其结果如图8~10所示。由图8可知，红土镍矿与 Na_2CO_3 混合物在热解温度由室温升至1400 ℃的过程中总质量损

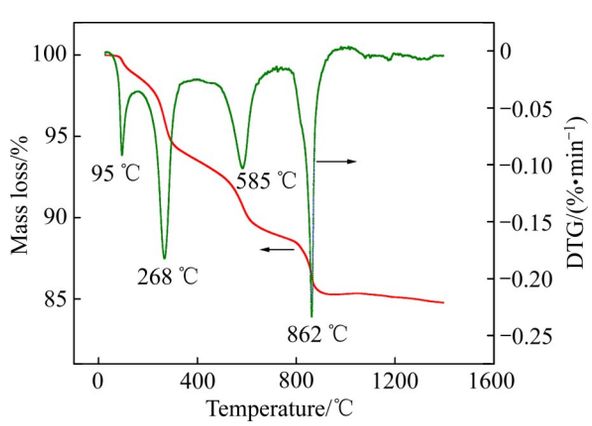

图 8　红土镍矿+Na_2CO_3 混合物的TG-DTG曲线

Fig. 8　TG-DTG curves of Na_2CO_3+laterite mixture

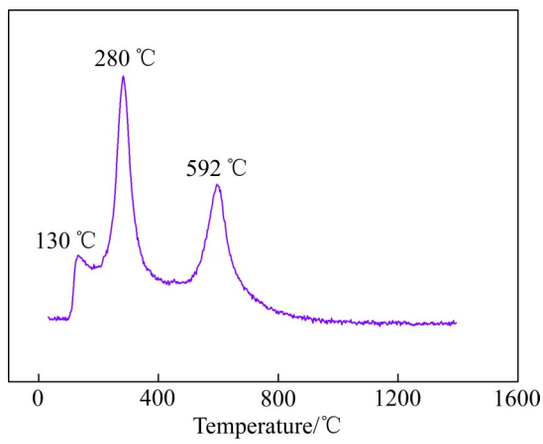

图 9　红土镍矿+Na_2CO_3 混合物热解过程的 H_2O 溢出质谱图

Fig. 9　H_2O spill mass spectrogram of laterite nickel ore+Na_2CO_3 mixture during thermal decomposition

失为15.0%(质量分数)。同时，样品混合物的热解过程主要包含四个阶段，对应的峰顶温度分别为95、268、585、862 ℃。

第一个阶段的质量损失峰分布在95 ℃，质量损失为1.34%(质量分数)，对应于土镍矿自由水的蒸发过程，与图9结果一致。推断在此温度区间内为红土镍矿自由水的蒸发过程。

第二个阶段的质量损失峰分布于159~398 ℃内，质量损失为5.14%(质量分数)。结合图9检测结果推断该阶段质量损失的主要产物之一是 H_2O，源自针铁矿的脱水过程。具体反应如下：

$$2FeOOH(s)=Fe_2O_3(s)+H_2O(g) \quad (2)$$

第三个阶段的质量损失温度范围在398~733 ℃，质量损失为4.65%(质量分数)。此阶段的主要质量损失产物为 H_2O，推断此阶段发生高岭土、蛇纹石的脱羟基反应[23]。反应方程为：

$$2(Mg,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4 = 2(Mg,Ni)_2SiO_4+2(Mg,Ni)SiO_3+4H_2O \quad (3)$$

$$2(Fe,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4 = 2(Fe,Ni)_2SiO_4+2(Fe,Ni)SiO_3+4H_2O \quad (4)$$

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 = Al_2Si_2O_7+2H_2O \quad (5)$$

第四个阶段的质量损失温度范围在733~1015 ℃，质量损失为3.55%，其主要溢出产物为 CO_2(见图10)。因此，推断造成 CO_2 溢出的原因是 Na_2CO_3 的分解。具体的反应式如式(6)所示。

$$Na_2CO_3 = Na_2O+CO_2(g) \quad (6)$$

Na_2CO_3 对红土镍矿的修饰作用机理的本质为，

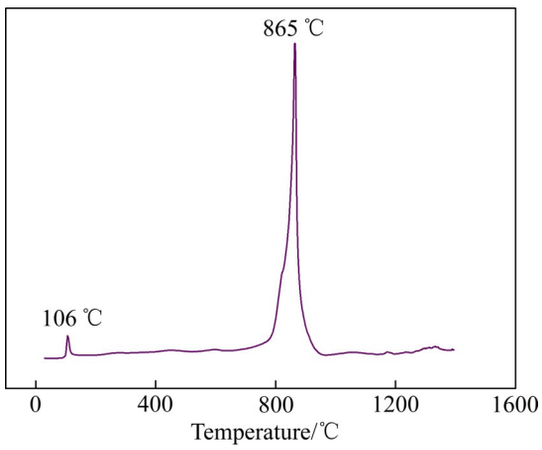

图 10 红土镍矿+Na_2CO_3混合物热解过程的CO_2溢出质谱图

Fig. 10 CO_2 spill mass spectrogram of laterite nickel ore+Na_2CO_3 mixture during thermal decomposition

Na_2CO_3中的碱金属Na^+通过与红土镍矿中的Mg-Si-O和Ni-Mg-O体系发生反应，取代全部的Ni^{2+}与部分Mg^{2+}，从而破坏硅镍酸盐及硅镁酸盐的结构，进而使赋存于硅酸盐类中的镍元素被释放出来，便于进一步的富集提取。Na_2CO_3可强化铁、镍的还原，破坏硅酸盐的结构，但其对硅酸盐矿物结构的破坏作用大于其促进镍还原作用[24]。因此，红土镍矿与Na_2CO_3热解过程中可能发生的反应如下：

$$MgSiO_3+Na_2CO_3=Na_2SiO_3+MgO+CO_2(g) \quad (7)$$

$$MgSiO_3+2Na_2CO_3=Na_4SiO_4+MgO+2CO_2(g) \quad (8)$$

$$2MgSiO_3+3Na_2CO_3=Na_6Si_2O_7+2MgO+3CO_2(g) \quad (9)$$

$$2MgSiO_3+Na_2CO_3=Na_2Si_2O_5+2MgO+CO_2(g) \quad (10)$$

$$Mg_2SiO_4+Na_2CO_3=Na_2SiO_3+2MgO+CO_2(g) \quad (11)$$

$$Mg_2SiO_4+2Na_2CO_3=Na_4SiO_4+2MgO+2CO_2(g) \quad (12)$$

$$2Mg_2SiO_4+3Na_2CO_3=Na_6Si_2O_7+4MgO+3CO_2(g) \quad (13)$$

$$2Mg_2SiO_4+Na_2CO_3=Na_2Si_2O_5+4MgO+CO_2(g) \quad (14)$$

$$Ni_2SiO_4+Na_2CO_3=Na_2SiO_3+2NiO+CO_2(g) \quad (15)$$

$$Ni_2SiO_4+2Na_2CO_3=Na_4SiO_4+2NiO+2CO_2(g) \quad (16)$$

$$2Ni_2SiO_4+3Na_2CO_3=Na_6Si_2O_7+4NiO+3CO_2(g) \quad (17)$$

$$2Ni_2SiO_4+Na_2CO_3=Na_2Si_2O_5+4NiO+CO_2(g) \quad (18)$$

$$Al_2Si_2O_7+Na_2CO_3=Na_2Al_2Si_2O_8+CO_2(g) \quad (19)$$

$$Al_2Si_2O_7+Na_2O=Na_2Al_2Si_2O_8 \quad (20)$$

2.4 Na_2CO_3提高镍回收率的作用机理

图11所示为800、900和1000 ℃的还原焙烧温度下红土镍矿与Na_2CO_3混合物焙烧矿烧结情况。

由图11可看出，不同焙烧温度下产物的表观形貌特征并不相同，随着温度的升高，焙烧产物的融聚现象比较明显。为探究融聚现象的原因，对不同焙烧温度下还原产物进行XRD分析，其结果如图12所示。

由图12可看出，随着还原焙烧温度的升高，焙烧矿中顽火辉石相逐步减弱。与之相反，镍铁相随着焙烧温度的升高而逐渐增大，说明添加剂Na_2CO_3的作用受温度影响严重。此外，$Na_2Mg_2Si_2O_8$峰逐渐增强，这是由于温度的升高利于钠盐活性的增大，加快了钠盐取代镍、镁的反应，同时促使大量的镍被释放出来而被还原为单质镍，进而提高精矿镍品位[25]。

添加15%(质量分数)的Na_2CO_3，对不同焙烧温度下的还原焙烧产物进行SEM-EDS分析，其结果如图13所示。

由图13可看出，在红土镍矿与Na_2CO_3混合物

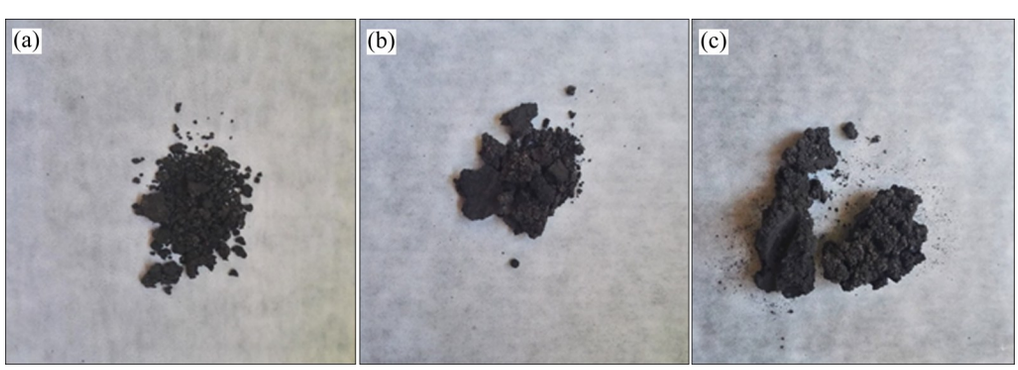

图 11 不同焙烧温度下添加Na_2CO_3后还原产物的外观形貌

Fig. 11 Appearance of restore calcined product under different temperature after adding Na_2CO_3: (a) 800 ℃; (b) 900 ℃; 1000 ℃

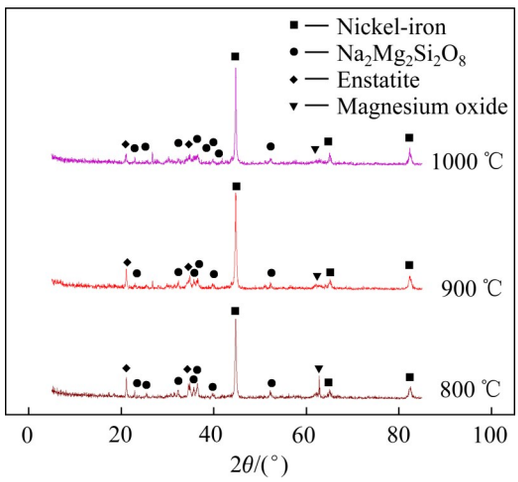

图 12　不同焙烧温度下焙烧矿 XRD 谱

Fig. 12　XRD patterns of roasted ores under different reduction roasting temperatures

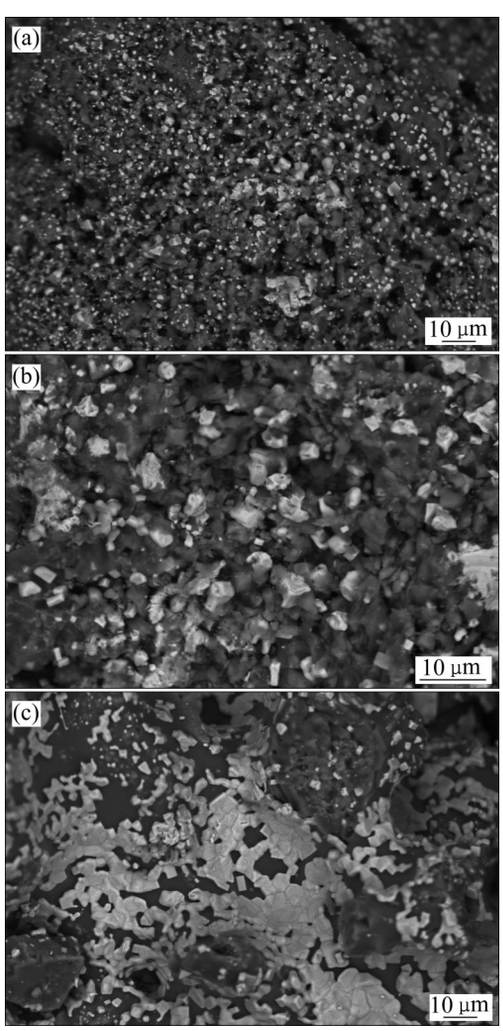

图 13　添加 Na_2CO_3 后不同温度下焙烧矿的 SEM 像

Fig. 13　SEM images of roasted ores after adding Na_2CO_3 under different roasting temperatures: (a) 800 ℃; (b) 900 ℃; (c) 1000 ℃

在氢还原的焙烧产物中，随着还原焙烧温度从 800 ℃升高到 1000 ℃，弥散分布在矿物中的镍铁颗粒会逐步聚集并长大，且有部分析出表面形成网状结构。这可能是由于加入 Na_2CO_3 后[26]，Na_2CO_3 分解的 Na_2O 将赋存于含镁硅酸矿物中的镍取代出来，同时形成低熔点的钠的硅酸盐类物质，使得镍铁颗粒不断聚集，并析出固体表面。最终取代出来的镍被氢气还原，这样保证了精矿中镍的回收率。

此外，随着还原温度的升高，镍铁颗粒物也逐渐聚集，这可能是由于碱金属盐类物质会加速 Fe_2O_3 的反应速率[27]。在 H_2 还原 Fe_2O_3 和 NiO 过程中，各类铁氧化物将进行晶格重排过程。一方面，由于 Na^+ 离子半径较小，部分 Na^+ 离子可渗入铁氧化物的晶格内部(晶核和相界面处)，使得新形成相的晶格出现点阵畸变[28]。而这些点阵畸变点从晶体动力学角度讲有着极高的能量，为了维持整体能量的平衡，新的相质点在此处成核，并且不断长大，从而加快了 H_2 还原的速率。另外，Na^+ 离子所产生的点阵缺陷将致使新形成的相表面产生一些结构性缺陷，因此导致许多细微裂纹的产生，进而缩短了

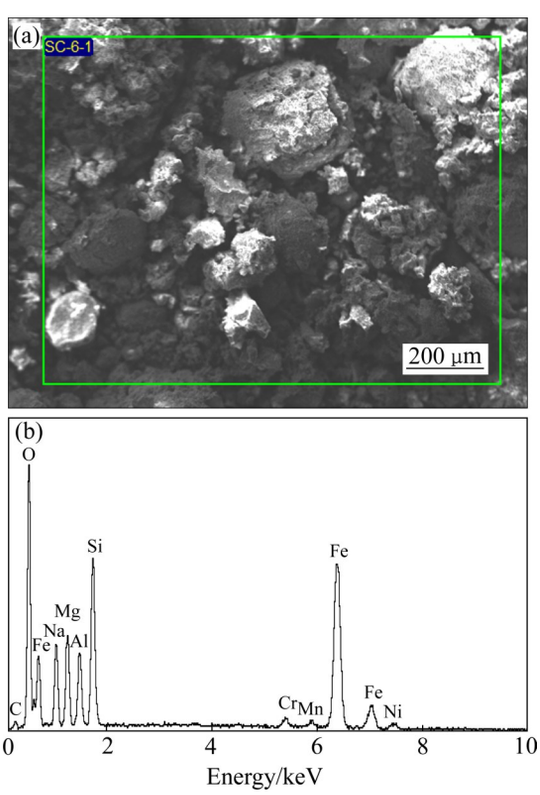

图 14　添加 Na_2CO_3 后还原焙烧矿样区域扫描图

Fig. 14　SEM image(a) and area scanning map(b) of restore calcined product of laterite+Na_2CO_3 blends

H_2的内扩散路径，最终使得H_2还原的速率加快[29]。

为探寻镍铁颗粒聚集长大的原因，对1000 ℃下添加15% Na_2CO_3(质量分数)共红土镍矿还原焙烧的产物进行区域性面扫描EDS分析，其结果如图14所示。由图14可看出，焙烧产物有着明显的分区，即亮白色区域和灰暗色区域。其中亮白色区域可见许多亮白色斑点，而灰暗色区域比较粗糙。整个扫描区域内主要元素为铁、锰、硅、铝、镍、氧和钠，还有少量的铬、锰。

对亮白色区域进行进一步分析，其结果如图15所示。由图15可看出，亮白色融聚物为大量的富铁、镍区域，并夹杂着少量的钠、铝和硅元素，说明此低熔点共聚物利于镍铁的聚集。解释了精矿镍品位一直处于较高水平的原因[30]。

对灰暗色区域进行能谱分析，其结果如图16所示。由图16可知，灰暗色区域内主要元素为硅、

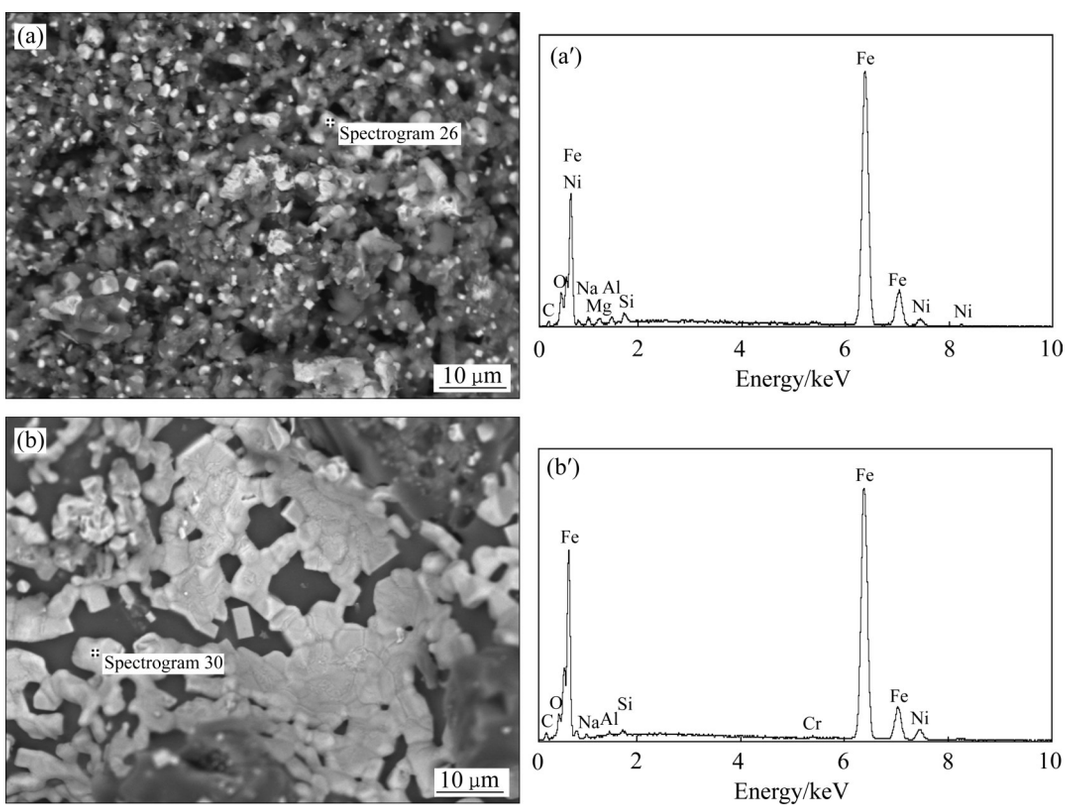

图15 添加Na_2CO_3后还原焙烧矿样亮白色区域SEM像和相应区域的EDS谱

Fig. 15 Bright area SEM images of restore calcined product of laterite after Na_2CO_3 blends((a), (b)) and EDS spectra of corresponding areas((a′), (b′))

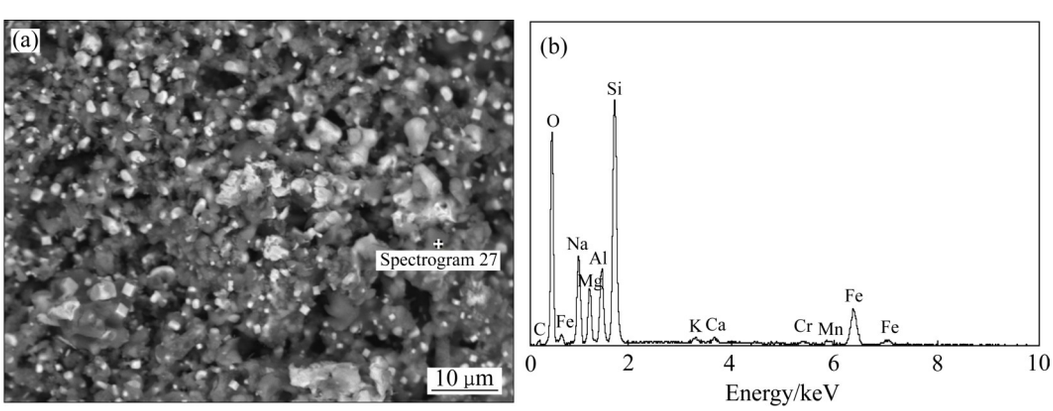

图16 添加Na_2CO_3后1000 ℃下焙烧矿灰暗色区域SEM像和相应区域的EDS谱

Fig. 16 Dark area SEM image of roasted ore of laterite after Na_2CO_3 blends(a) and EDS spectrum of corresponding area(b)

钠、镁、铝、氧和少量铁、钙、铬和锰，没有发现镍元素。这说明 Na_2CO_3 的引入使得 Na^+ 与 Ni^{2+} 发生了置换作用，使镍很容易得到还原，而 Na^+ 则与硅镁酸盐一同残留于脉石中，这样镍、铁就可以得到有效富集，从而保证了镍的回收率。

综上所述，Na_2CO_3 对红土镍矿的修饰作用机理的本质有以下几点：1) Na_2CO_3 中的碱金属 Na^+ 通过与红土镍矿中的 Mg-Si-O 以及 Ni-Mg-O 体系发生反应，取代全部的 Ni^{2+} 与部分的 Mg^{2+}，从而破坏硅镍酸盐及硅镁酸盐的结构，进而使赋存于硅酸盐类中的镍元素被释放出来，便于进一步的富集提取[31−34]。2) Na^+ 可与铁氧化物作用，使其发生晶格畸变，进而可以加速还原剂在产物层内的扩散，提高反应速率[35]。3) Na_2CO_3 与硅酸盐矿物在 H_2 气氛下形成低熔点共熔物，降低整个体系反应温度。

3　结论

1) 以 Na_2CO_3 作为添加剂，进行还原焙烧处理的最佳工艺条件为：还原温度为 1000 ℃，还原时间为 90 min，H_2 浓度为 45%(体积分数)，Na_2CO_3 的添加量为 15%(质量分数)，比气体流速为 50 mL/(min·kg)。得到镍品位为 3.02%，镍回收率为 96.75%。

2) Na_2CO_3 与红土镍矿混合物的热解质量损失过程包括四个阶段：第一个阶段为红土镍矿自由水的蒸发过程；第二个阶段为针铁矿的脱水过程；第三个阶段为高岭土、蛇纹石发生脱羟基反应；第四个阶段为 Na_2CO_3 分解及 Na^+ 与红土镍矿中硅镁酸盐发生取代反应，将赋存于硅镁酸盐中的镍置换出来，有利于下一阶段的还原过程，保证了镍的回收率。

3) Na_2CO_3 可与硅酸盐矿物形成低熔点钠的硅酸盐类共熔物，降低整个体系的反应温度，同时加快铁、镍的还原过程。Na^+ 的催化主要发生在 H_2 还原 FeO 形成金属铁的阶段，Na^+ 进入 FeO 晶格，致使 FeO 晶格发生晶格畸变，从而加快得铁、镍的还原速率。

4) Na_2CO_3 对红土镍矿的修饰作用机理的本质：Na_2CO_3 中的碱金属 Na^+ 通过与红土镍矿中的 Mg-Si-O 以及 Ni-Mg-O 体系发生反应，取代全部的 Ni^{2+} 与部分的 Mg^{2+}，从而破坏硅镍酸盐及硅镁酸盐的结构，进而使赋存于硅酸盐类中的镍元素被释放出来，以便于进一步的富集提取。

REFERENCES

[1] QUAST K, CONNOR J N, SKINNER W, et al. Preconcentration strategies in the processing of nickel laterite ores Part 1: Literature review[J]. Minerals Engineering, 2015, 79: 261−268.

[2] 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.

[3] BOTELHO J A B, DE ALBUQUERQUE V A, ESPINOSA D C R, et al. Effect of iron oxidation state for copper recovery from nickel laterite leach solution using chelating resin[J]. Separation Science and Technology, 2020, 55(4): 788−798.

[4] ANAWATI J, YUAN R L, KIM J, et al. Selective recovery of scandium from nickel laterite ore by acid roasting-water leaching[C]// Rare Metal Technology 2020. [S. l.]: Springer, 2020: 77−90.

[5] LEI M G, MA B Z, CHEN Y Q, et al. Effective separation and beneficiation of iron and chromium from laterite sulfuric acid leach residue[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(9): 3959−3968.

[6] HAZIQ U M, TAFAGHODI K L. The effect of sulfur in rotary kiln fuels on nickel laterite calcination[J]. Minerals Engineering, 2020, 157: 106563.

[7] MA B Z, LI X, YANG W J, et al. Nonmolten state metalized reduction of saprolitic laterite ores: Effective extraction and process optimization of nickel and iron[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 256: 120415.

[8] 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): 6.
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): 6.

[9] 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.

[10] DE ALVARENGA O V, JESUS T L R, 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.

[11] 卢 杰, 刘守军, 上官炬, 等. 氢气氛下硫酸钠对红土镍矿晶相转变的促进作用[J]. 化工进展, 2013, 32(10): 2308−2315.
LU Jie, LIU Shou-jun, SHANGGUAN Ju, et al. Promotion of sodium sulfate on the crystal phase transition of nickel laterite ore in a hydrogen atmosphere[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(10): 2308−2315.

[12] HANG G H, XUE Z L, WU Y J. Preparation of high-grade ferronickel from low-grade nickel laterite by self-reduction and selective oxidation with CO_2-CO gas[J]. Minerals Engineering, 2020, 151: 106318.

[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] SETIAWAN I, TRIANA T, FEBRIANA E, et al. Carbothermic selective reduction of laterite nickel ore by addition of sulfur and sodium hydroxide to produce ferronickel[C]//AIP Conference Proceedings. American: American Institute of Physics, 2020: 060006.

[15] WANG Qiang, GU Xue-peng, QU Tao, et al. Mechanism of CaF_2 under vacuum carbothermal conditions for recovering nickel, iron, and magnesium from garnierite[J]. Metals, 2020, 10(1): 129.

[16] JIANG M, SUN T C, LIU Z G, et al. 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.

[17] 郭兴敏, 唐洪福, 张圣弼, 等. Li_2CO_3在含碳球团还原中催化机理的研究[J]. 金属学报, 2000, 36(6): 638−641.
GUO Xing-min, TANG Hong-fu, ZHANG Sheng-bi, et al. Study on the catalysis mechanism of Li_2CO_3 for reduction of iron ore pellet with carbon[J]. Acta Metallrugica Sinica, 2000, 36(6): 638−641.

[18] 李光辉, 饶明军, 姜 涛, 等. 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, et al. Reduction roasting-magnetic separation mechanisms of nickeliferous laterite ore in presence of sodium salts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 274−280.

[19] 刘牡丹, 姜 涛, 李光辉. 硫酸钠和碳酸钠对高铝铁矿钠化还原动力学规律的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(1): 220−226.
LIU Mu-dan, JIANG Tao, LI Guang-hui. Effects of Na_2SO_4 and Na_2CO_3 on sodium-reduction dynamics law of high aluminum iron ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(1): 220−226.

[20] 石剑锋, 王志兴, 胡启阳, 等. 硫酸钠对红土镍矿硫酸化焙烧的影响[C]//2012年全国冶金物理化学学术会议专辑(下册), 昆明: 中国稀土学会, 2012: 423−428.
SHI Jian-feng, WANG Zhi-xing, HU Qi-yang, et al. Influence of Na_2SO_4 to sulfation roasting of nickel laterite[C]//2012 National Conference on Metallurgical Physical Chemistry. Kunming: China Rare Earth Society, 2012: 423−428.

[21] 史鹏政, 杜文广, 杨 颂, 等. 硫代硫酸钠在红土镍矿还原焙烧-磁选工艺中的作用[J]. 太原理工大学学报, 2016, 47(2): 144−149.
SHI Peng-zheng, DU Wen-guang, YANG Song, et al. Influence of sodium thiosulfate in the process of reduction roasting and magnetic separation for nickel laterite ore[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2016, 47(2): 144−149.

[22] 高恩霞, 刘志国, 孙体昌, 等. 硫酸钠对高铁型红土镍矿中铁矿物还原的抑制机理[J]. 工程科学学报, 2016, 38(6): 754−759.
GAO En-xia, LIU Zhi-guo, SUN Ti-chang, et al. Inhibition mechanism of iron mineral reduction in high iron type laterite nickel ore with the addition of sodium sulfate[J]. Chinese Journal of Engineering, 2016, 38(6): 754−759.

[23] 姜 涛, 刘牡丹, 李光辉, 等. 钠盐对高铝褐铁矿还原焙烧铝铁分离的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(6): 1226−1233.
JIANG Tao, LIU Mu-dan, LI Guang-hui, et al. Effects of sodium-salt on Al-Fe separation by reduction roasting for high-aluminum content limonite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(6): 1226−1233.

[24] 郭 强, 曲景奎, 韩冰冰, 等. 碳酸钠碱熔处理褐铁型红土镍矿的热力学分析与实验研究[J]. 过程工程学报, 2011, 11(1): 72−78.
GUO Qiang, QU Jing-kui, HAN Bing-bing, et al. Thermodynamic analysis and experimental study on alkali-

roasting treatment of limonitic laterite ore with sodium carbonate[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(1): 72−78.

[25] 卢 杰. 硫酸钠对红土镍矿在氢气和甲烷气氛下的还原性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
LU Jie. The reducibility research of sodium sulphate on the hydrogen and methane reduction process of nickel laterite ore[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013.

[26] 史鹏政. 硫代硫酸钠在一氧化碳还原红土镍矿过程中的作用及机理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2015.
SHI Peng-zheng. Research on the function and mechanism of sodium thiosulfate in the process of laterite nickel reduced by carbon monoxide[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2015.

[27] 孙体昌, 蒋 曼, 刘志国, 等. 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, et al. 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 Mining & Technology, 2013, 42(5): 838−844.

[28] LI G H, SHI T M, RAO M J, et al. Beneficiation of nickeliferous laterite by reduction roasting in the presence of sodium sulfate[J]. Minerals Engineering, 2012, 32: 19−26.

[29] GUO Q, QU J K, QI T, et al. Activation pretreatment of limonitic laterite ores by alkali-roasting method using sodium carbonate[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(8): 825−832.

[30] GUO Q, QU J K, QI T, et al. Activation pretreatment of limonitic laterite ores by alkali-roasting using NaOH[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2012, 19(2): 100−105.

[31] 牟文宁. 红土镍矿高附加值绿色化综合利用的理论与工艺研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
MU Wen-ning. Research on theory and technology of high value-added and green utilization of nickeliferous laterite ore[D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.

[32] MENDELOVICI E, YARIV S, VILLALBA R. Iron-bearing kaolinite in Venezuelan laterites: I. Infrared spectroscopy and chemical dissolution evidence[J]. Clay Minerals, 1979, 14(4): 323−331.

[33] 史唐明. 含硫添加剂强化红土镍矿固态还原焙烧的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
SHI Tang-ming. Research on the solid-state reduction roasting of nickeliferous laterite ore intensified by sulfur-bearing additives[D]. Changsha: Central South University, 2012.

[34] 杨永强, 王成彦, 汤集刚, 等. 云南元江高镁红土矿矿物组成及浸出热力学分析[J]. 有色金属, 2008, 60(3): 84−87.
YANG Yong-qiang, WANG Cheng-yan, TANG Ji-gang, et al. Mineralogy and leaching thermodynamics of Mg-rich laterite from Yuanjiang in Yunnan of China[J]. Nonferrous Metals, 2008, 60(3): 84−87.

[35] GUO Q, QU J K, HAN B B, et al. Dechromization and dealumination kinetics in process of Na_2CO_3-roasting pretreatment of laterite ores[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(12): 3979−3986.

Influence law and mechanism of Na_2CO_3 on H_2 reduction of laterite nickel ore

BAI Ya-dong[1, 2, 3], YANG Song[1, 2], LIU Shou-jun[1, 2, 3], LIU Xing-yang[1, 2], QI Sheng[1, 2]

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Shanxi Engineering Center of Civil Clean Fuel, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
3. Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: This article takes laterite nickel ore as the research object, and focuses on the influence of Na_2CO_3 on the H_2 reduction of laterite nickel ore. The reduced roasted minerals were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric mass spectrometry (TG-MS). The results show that, when the reduction temperature is 1000 ℃, the reduction time is 90 min, the H_2 concentration is 45% (volume fraction), and the addition amount of Na_2CO_3 is 15% (mass fraction), the available nickel grade is 3.02%, and the nickel recovery rate is 96.75%. The essence of the modification mechanism of Na_2CO_3 on laterite nickel ore is that the ion Na^+ in Na_2CO_3 reacts with the Mg-Si-O and Ni-Mg-O system in laterite nickel ore to replace all of Ni^{2+} and part of Mg^{2+}, which destroys the structure of nickel silicate and magnesium silicate, and then releases the nickel element that occurs in the silicate, which is conductive to subsequent enrichment and extraction.

Key words: laterite nickel ore; Na_2CO_3; H_2; reduction roasting; mechanism

---

Foundation item: Project(21878210) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-07-27; **Accepted date:** 2021-08-24

Corresponding author: YANG Song; Tel: +86-13233620827; E-mail: yangsong@tyut.edu.cn

(编辑　李艳红)