

## 相转变过程对红土镍矿氯化离析的影响

李新海, 张琏鑫, 胡启阳, 王志兴

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 在氯化剂  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的加入量为原矿质量的 8%(以氯计)、还原剂焦炭加入量为原矿质量的 6%及升温速率为  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的条件下, 对菲律宾红土镍矿进行氯化离析; 采用 TG-DTA 和 XRD 研究菲律宾红土镍矿氯化离析升温至  $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$  及冷却过程中的物相转变。结果表明: 红土镍矿中的氧化亚铁在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  开始进入蛇纹石中, 形成富铁橄榄石相, 破坏蛇纹石的晶格结构, 提高镍的活性, 有利于镍的氯化 and 离析; 而氯化剂所释放的氯成为铁迁移的媒介; 冷却过程中物相没有发生明显变化。当生料中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的加入量为原矿的 10%(质量分数)时, 精矿中镍的品位达到 13.14%, 回收率达到 80.12%, 比未加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  时的回收率提高了约 10%。

**关键词:** 红土镍矿; 氯化离析; 物相转变; 物相控制

中图分类号: TD95

文献标志码: A

## Effect of phase transformation on chloridizing segregation of laterite ores

LI Xin-hai, ZHANG Lian-xin, HU Qi-yang, WANG Zhi-xing

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Under conditions of chlorinating agent dosage ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) of 8% (vs mass of raw ore), reductant dosage of 6% (vs mass of raw ore) and heating rate of  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , the chloridizing segregation of nickel laterite ores from Philippines was carried out, and the phase transformation of chloridizing segregation of nickel laterite ores at temperatures up to  $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$  and the phase reversibility with cooling were investigated by TG-DTA and XRD. The results show that the Fe-rich forsterite is formed with the ferrous oxide entering into the serpentine at  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Therefore, the lattice structure of serpentine is failure, which is beneficial to chloridizing segregation, since the activity of Ni is enhanced, and the chlorine that is released from chlorinating agent acts as the medium of the transfer of iron. The phase is not changed obviously in the cooling process. When  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  adding in the raw materials is 10% (mass fraction), the grade in the concentrate of Ni reaches 13.14%, and the recovery achieves 80.12%, which increases by 10% compared with that without adding  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

**Key words:** nickel laterite ores; chloridizing segregation; phase transformation; phase control

镍属于亲铁元素, 地壳中镍含量 0.008%(质量分数), 居已知元素的第 24 位。在地壳中镍存在于红土镍矿和硫化镍矿中, 另外, 深海锰结核中也含有一定量的镍<sup>[1]</sup>。红土镍矿中镍占镍总量的 70%。虽然目前硫化镍矿仍然是镍的主要来源, 但是随着高品位硫化镍矿的减少, 越来越多的人开始研究红土镍矿提取镍的工艺<sup>[2-3]</sup>。目前, 制约红土镍矿发展的主要因素是工

艺不成熟, 红土镍矿的成分复杂、多变, 对其基础理论研究比较匮乏。因此, 对红土镍矿进行基础研究是必要的。

近年来, 人们对红土镍矿的氯化离析过程进行了深入的研究。MA 和 PICKLES<sup>[4]</sup>及 USLU 等<sup>[5]</sup>研究红土镍矿的微波加热。LIU 等<sup>[6]</sup>研究马弗炉加热过程中各种因素如焙烧温度、焙烧时间、氯化剂种类、

氯化剂用量、还原剂种类和还原剂用量等对红土镍矿氯化离析的影响, 但未对红土镍矿氯化离析过程的物相变化进行研究。尽管 VALIX 和 CHEUNG<sup>[7]</sup>、LI 等<sup>[8]</sup>及 CHANG 等<sup>[9]</sup>对红土镍矿在还原气氛中的物相变化进行了研究, 且 RHAMDHANI 等<sup>[10-11]</sup>研究了红土镍矿在还原气氛下焙烧后产物的结构、物相变化及反应热力学, 但对红土镍矿的氯化离析借鉴作用甚微, 因为在氯化离析过程中, 氯对铁和镍的迁移起着至关重要的作用。为此, 本文作者采用 TG-DTA 和 XRD 技术, 研究菲律宾红土镍矿氯化离析过程的物相变化和氯在铁、镍离析过程中的作用。加入添加剂, 控制离析过程的物相变化, 以取得最佳的离析效果。

## 1 实验

### 1.1 原料

本实验所用红土镍矿为含有蛇纹石相和碳酸镁相的高硅、高镁、低铁红土镍矿, 其化学成分见表 1, XRD 物相分析结果见图 1。原矿粒度为 0.12~0.15 mm; 氯化剂采用  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  用量为原矿质量的 8%(以氯计); 还原剂采用粒度为 0.18~0.25 mm 的焦炭, 其用量为原矿质量的 6%。

### 1.2 实验方法及设备

焙烧实验在如图 2 所示的管式炉中进行。氮气以

表 1 红土镍矿的化学成分

Table 1 Chemical composition of nickel laterite ores (mass fraction, %)

Ni	Co	Fe <sub>T</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO
1.22	0.14	11.2	11.55	32.8	3.15

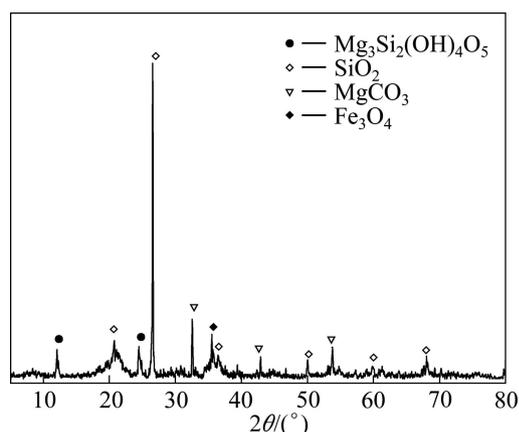


图 1 红土镍矿的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of nickel laterite ores

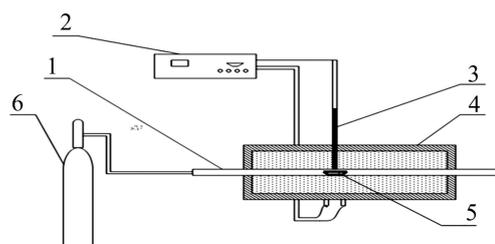


图 2 焙烧实验装置图

Fig.2 Schematic diagram of roasting equipment: 1—Corundum tube; 2—Temperature control instrument; 3—Thermocouple; 4—Electric heat furnace; 5—Porcelain combustion boat; 6—Nitrogen steel bottle

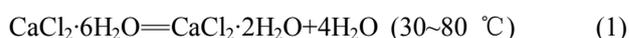
0.1 L/min 的流速流入管式炉。将矿粉、氯化剂和还原剂混合均匀, 加入适量水造球得到球团直径为 15~20 mm 的生料。将生料放入烧舟后, 再将烧舟放入管式炉中央, 然后, 以 5 °C/min 的升温速率升至指定温度后, 迅速取出水淬。对焙烧到不同温度的熟料进行 XRD 物相分析。

氯化离析实验所用氯化剂  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的加入量为原矿质量的 8%(以氯计), 还原剂焦炭的加入量为原矿质量的 6%, 加入添加剂和水混合均匀造球得到生料。以 5 °C/min 升温速率将样品升温到 1 000 °C, 在 1 000 °C 恒温 60 min, 取出水淬湿磨过筛, 粒度为 0.038~0.048 mm; 然后经 0.3 T 磁选得到精矿和尾矿。通过化学分析得到精矿和尾矿中镍的品位并计算回收率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TG-DTA 分析

原矿及加入  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (以氯计, 用量为原矿质量的 8%)与焦炭(用量为原矿质量的 6%)混合均匀生料的 TG-DTA 曲线如图 3 所示。由图 3 可见, 原矿的 DTA 曲线在 77.92、275.42、543.44 和 641.09 °C 处存在 4 个吸热峰。77.92 °C 处的吸收峰对应物理水的脱除; 275.42 °C 处的吸收峰对应针铁矿化合水的脱除; 543.44 °C 处的吸收峰源自碳酸镁的分解; 641.09 °C 处的吸收峰是羟基硅酸镁脱水分解所致。生料由于以下两个反应:



导致其 DTA 曲线上 77.80 °C 与 275.78 °C 处的峰与原矿

的峰明显增强，而与其对应的 TG 曲线上质量损失也明显增加。原矿中在 543.44 °C 碳酸镁的分解峰，而混合矿中在 493.00 °C 就结束了，这主要是由于氯化钙的加入对碳酸镁的分解起到了一定的促进作用。

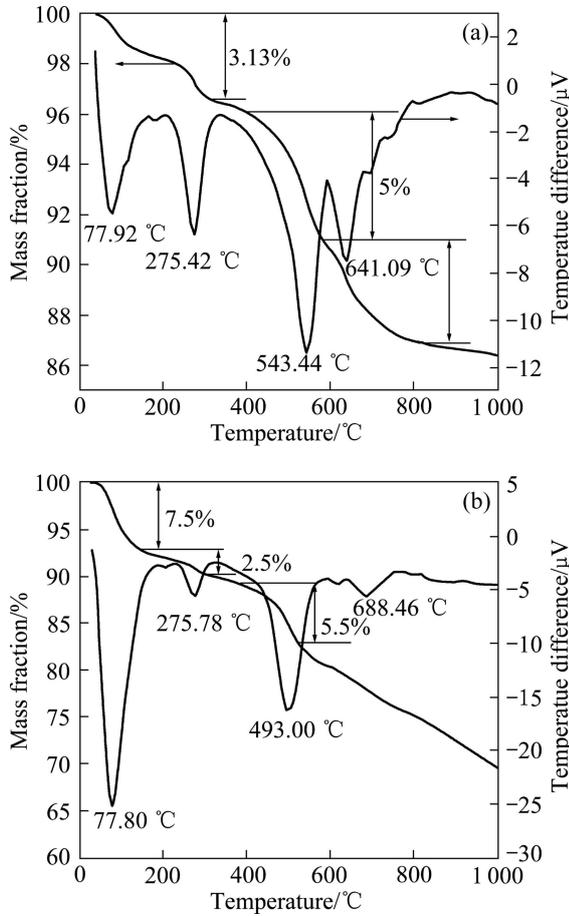


图3 原矿和生料的 TG-DTA 曲线  
Fig.3 TG-DTA curves of raw ores(a) and raw materials(b)

2.2 XRD 分析结果

在氮气保护气氛下，升温过程中红土镍矿在不同温度下的物相变化如图 4 所示。由图 4 可知，原矿的主要物相为石英、蛇纹石、磁铁矿和碳酸镁。当温度为 400~600 °C，碳酸镁分解；当温度为 600~700 °C 时，蛇纹石相分解消失，形成富铁和富钙橄榄石相，这期间伴随着氯化钙的分解和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的消失。随着温度的继续升高，含铁和钙的橄榄石相逐渐增多，晶形也更加完整，SiO<sub>2</sub> 相的含量降低。但当温度升高到 800~900 °C 时，低温石英相(三方)转变为高温石英相(六方)<sup>[12-13]</sup>，造成 SiO<sub>2</sub> 相在 2θ=20°和 2θ=40°处峰值增高。

降温过程中红土镍矿在不同温度下的物相变化如图 5 所示。图 5 中分别为 1 000 °C(1 000 °C, (a))、1 000 °C 恒温 60 min(1 000 °C, (b))及降温到 900、800 和 700 °C 时熟料的 XRD 谱。从图 5 可以看出：在降温过程

中，红土镍矿的矿相并没有发生明显改变，所以，红土镍矿氯化离析的过程是不可逆过程，在降温过程中物相是稳定的。但值得注意的是，必须控制降温过程的气氛为弱还原性气氛，防止镍铁合金高温氧化。

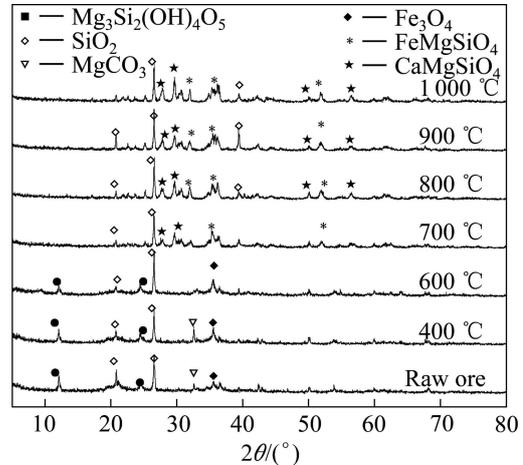


图4 升温过程中氯化离析红土镍矿的 XRD 谱  
Fig.4 XRD patterns of chloridizing segregation of nickel laterite ores during temperature increase process

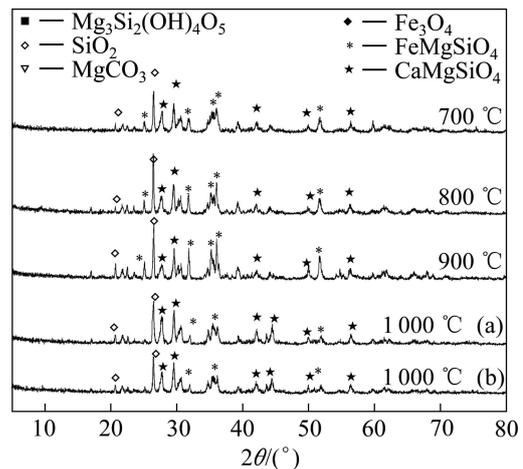
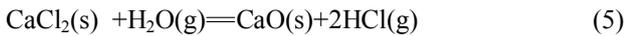
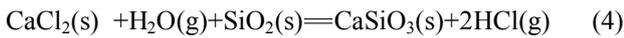


图5 降温过程中氯化离析红土镍矿的 XRD 谱  
Fig.5 XRD patterns of chloridizing segregation of nickel laterite ores during temperature decrease process

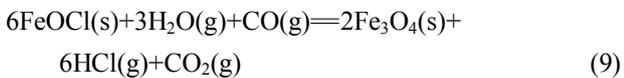
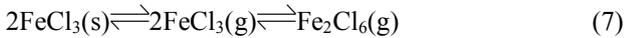
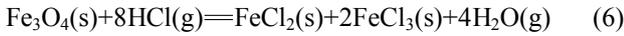
2.3 铁的迁移

虽然红土镍矿氯化离析的目标产物是镍，但是因为铁的活性比镍的高，矿石中铁含量是镍含量的 10~30 倍，因此，研究离析过程必须考虑铁的离析。从以上分析可知，铁对离析过程中熟料的物相变化起着重要的作用，反应方程式如下：

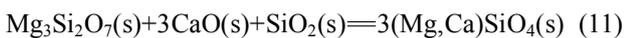
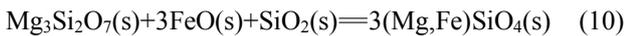
当焙烧温度低于 560 °C 时，物相转变的相关反应为



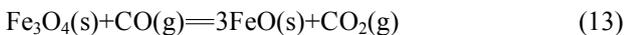
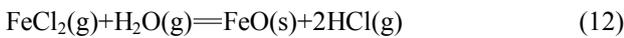
Fe 参与的反应为



当焙烧温度高于 560 °C, 物相转变的相关反应为



Fe 参与的反应为



在水蒸气气氛下,  $\text{CaCl}_2$  在 550 °C 与  $\text{SiO}_2$  反应生成  $\text{HCl}^{[15]}$ , 而羟基硅酸镁脱水, 为后续铁的氯化与迁移提供水和氯化氢。虽然铁在低温反应过程中发生  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeCl}_2 (\text{FeCl}_3) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  循环, 但是,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的位置发生了变化, 向羟基硅酸镁附近迁移, 且新生成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  暴露在矿石表面, 活性较高, 更容易被还原成  $\text{FeO}$ , 从而促进  $\text{FeO}$  与硅酸镁反应生成富铁橄榄石相。硅酸镁晶格的破坏提高了镶嵌在硅酸镁中镍的活性, 有利于下一步的离析<sup>[4]</sup>。

### 2.4 物相控制实验

通过上面实验及理论分析可知, 在红土镍矿氯化离析过程中铁起着极为重要的作用, 通过氧化亚铁与硅酸镁反应生成富铁橄榄石相而提高橄榄石相中镍的活性。为了提高低铁、高镁矿石镍精矿的品位和回收率, 本文作者在红土镍矿中分别添加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 Fe 粉, 控制氯化离析过程中的物相变化, 以生成更多的富铁橄榄石。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的加入量分别为原矿质量的 0、5%、10%、15%、20% 和 25%, 铁粉的加入量分别为原矿质量的 0、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.6%、0.8% 和 1.0%。经过离析-磁选后镍的品位和回收率如图 6 所示。

从图 6 可以看出: 随着  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  加入量从 0 增加到 25%, 精矿镍的品位先增加后降低, 镍的回收率具有同样的规律, 但是, 回收率降低的幅度比较小。这主要是因为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  被氯化迁移后, 被还原为氧化亚铁进入硅酸镁的晶格, 使镍的活性增高, 从而使蛇纹石中的难以氯化的镍具有一定的活性, 故能被氯化离析磁

选。但是, 随着  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  用量的增加, 被还原出来的铁不断增加, 与镍一起被磁选, 所以, 精矿镍的品位因铁的增加而降低, 但是, 精矿镍的回收率并没有明显的降低, 因为回收率降低的主要原因是铁的增多使部分铁镍合金粘附在硅酸盐表面, 而未被磁选。

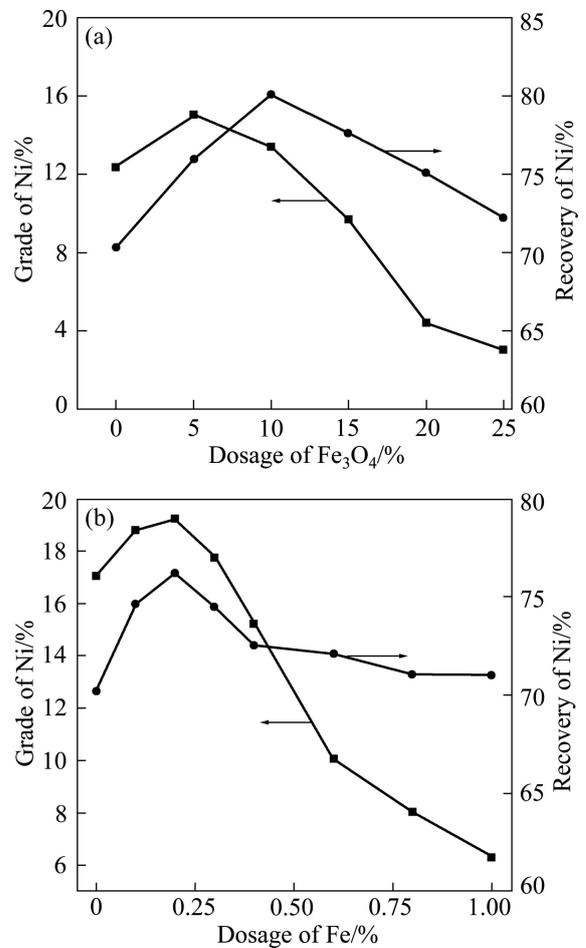


图 6  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 Fe 粉的加入量对镍的品位和回收率的影响  
Fig.6 Effect of dosages of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a) and Fe (b) powders on grade and recovery of Ni

对比图 6(a)和(b)发现, 当  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  加入的量为 10% 时, 离析磁选后精矿中镍的品位为 13.14%, 镍的回收率达到最大值 80.12%; 而当 Fe 粉的加入量为 0.2% 时, 离析磁选后精矿中镍的品位为 19.21%, 镍的回收率达到最大值 76.23%。这是由于铁的氧化物更容易被氯化迁移, 对镍活性提高的促进作用更加显著。不同温度下 Fe 及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与 HCl 气体反应的吉布斯自由能见表 2。

在原矿物料粒度为 0.12~0.15 mm、氯化剂为氯化钙、氯化剂用量按氯计算为原矿质量的 10%, 还原剂焦炭用量为原矿质量的 8%、粒度为 0.18~0.25 mm,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的加入量为原矿质量的 10%, 离析温度为 1 000

℃, 离析时间为 60 min, 焙砂磁选粒度为 0.038~0.048 mm、磁场强度为 0.3 T 的最佳条件下, 所得红土镍精矿和尾矿的 XRD 谱如图 7 所示。从图 7 可以看出: 精矿的主要物相为 Fe、NiFe、 $(Mg_{0.39}Fe_{0.52}Ca_{0.09})SiO_3$  和  $(Fe_{1.04}Mg_{0.94})SiO_4$ ; 尾矿的主要物相为  $SiO_2$ 、Fe、 $(Mg_{0.39}Fe_{0.52}Ca_{0.09})SiO_3$  和  $(Fe_{1.04}Mg_{0.94})SiO_4$ 。由于部分铁和镍铁合金与橄榄石粘附在一起, 在球磨过程中没有剥离完全, 因此, 精矿中仍然含有非磁性的  $(Mg_{0.39}Fe_{0.52}Ca_{0.09})SiO_3$  和  $(Fe_{1.04}Mg_{0.94})SiO_4$ 。

表 2 不同温度下 Fe 和  $Fe_3O_4$  与 HCl 气体反应的吉布斯自由能

Table 2 Gibbs free energies for reactions between Fe or  $Fe_3O_4$  and HCl

Temperature/ ℃	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$	
	Fe+2HCl= FeCl <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +8HCl= FeCl <sub>2</sub> +2FeCl <sub>3</sub> +4H <sub>2</sub> O
400	-41.37	-72.17
600	-94.8	-197.39
800	-151	-324.69

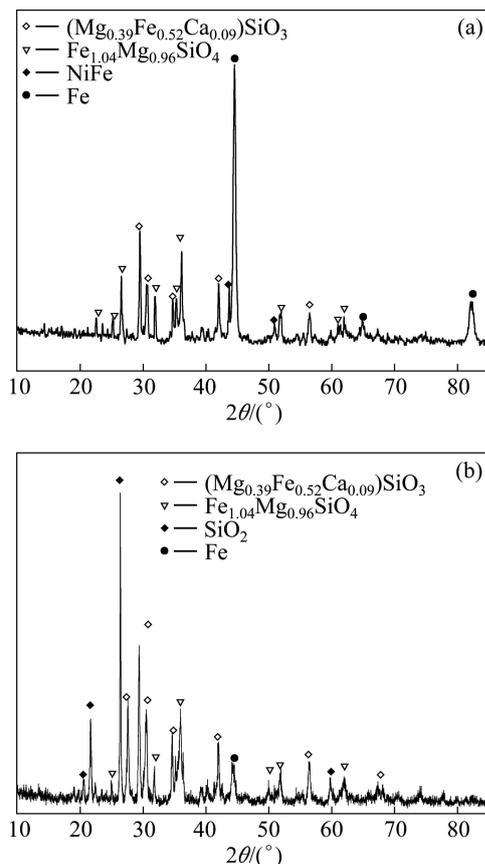


图 7 最优条件下红土镍精矿和尾矿的 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of nickel laterites concentrate(a) and tailing (b) under optimal conditions

### 3 结论

1) FeO 在 700 ℃ 开始进入硅酸镁相中形成富铁橄榄石相, 硅酸镁原有的晶体结构被破坏, 从而提高了镶嵌在硅酸镁晶格中镍的活性和可离析度。

2) 氯化剂  $CaCl_2$  所释放的氯作为铁迁移的媒介, 在氯化离析过程中促进 FeO 的迁移, 从而促进 FeO 与硅酸镁反应生成富铁橄榄石相。

3)  $Fe_3O_4$  比 Fe 粉更容易氯化而发生迁移。当  $Fe_3O_4$  的加入量为原矿质量的 10% 时, 氯化离析-磁选所得精矿中镍的品位为 13.14%, 镍的回收率为 80.12%。相对于未加入  $Fe_3O_4$  氯化离析, 镍的回收率提高了约 10%。

### REFERENCES

- [1] LUO W, FENG Q M, OU L M, LU Y P, ZHANG G F. A comprehensive study of atmospheric pressure leaching of saprolitic laterites in acidic media [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2009, 118(2): 109-113.
- [2] WEI L, QIMING F, LEMING O, GUOFAN Z, YIPING L. Fast dissolution of nickel from a lizardite-rich saprolitic laterite by sulphuric acid at atmospheric pressure[J]. Hydrometallurgy, 2008, 96(1/2): 171-175.
- [3] ZHAI Yu-chun, MU Wen-ning, LIU Yan, XU Qian. A green process for recovering nickel from nickeliferous laterite ores[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(1): 65-70.
- [4] MA J, PICKLES C A. Microwave segregation process for nickeliferous silicate laterites[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2003, 42(3): 313-325.
- [5] USLU T, ATALAY U, AROL A I. Effect of microwave heating on magnetic separation of pyrite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng, 2003, 225: 161-167.
- [6] LIU Wan-rong, LI Xin-hai, HU Qi-yang, WANG Zhi-xing, GU Ke-zhuan, LI Jin-hui, ZHANG Lian-xin. Pretreatment study on chloridizing segregation and magnetic separation of low-grade nickel laterites[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(1): 82-86.
- [7] VALIX M, CHEUNG W H. Study of phase transformation of laterites ores at high temperature [J]. Minerals Engineering, 2002, 15(8): 607-612.
- [8] LI Jin-hui, LI Xin-hai, HU Qi-yang, WANG Zhi-xing, ZHOU You-yuan, ZHENG Jun-chao, LIU Wan-rong, LI Ling-jun. Effect

- of pre-roasting on leaching of laterite[J]. Hydrometallurgy, 2009, 99(1/2): 84–88.
- [9] CHANG Yong-feng, ZHAI Xiu-jing, FU Yan, MA Lin-zhi, LI Bin-chuan, ZHANG Ting-an. Phase transformation in reductive roasting of laterite ore with microwave heating[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(4): 969–973.
- [10] RHAMDHANI M A, HAYES P C, JAK E. Nickel laterite (Part 1): Microstructure and phase characterizations during reduction roasting and leaching[J]. Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, 2009, 118(3): 129–145.
- [11] RHAMDHANI M A, HAYES P C, JAK E. Nickel laterite (Part 2): Thermodynamic analysis of phase characterizations during reduction roasting[J]. Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, 2009, 118(3): 146–155.
- [12] PICALES C A. Microwave heating behaviour of nickeliferous limonitic laterite ores [J]. Minerals Engineering, 2004, 17(6): 775–784.
- [13] 周文戈, 谢鸿森, 赵志丹, 周辉, 郭捷.  $\alpha$ - $\beta$  石英相变的应变参数计算及其地质意义[J]. 高压物理学报, 2002, 16(4): 241–248.
- ZHOU Wen-ge, XIE Hong-sen, ZHAO Zhi-dan, ZHOU Hui, GUO Jie. Calculation of the strain, stress and elastic energy for  $\alpha$ - $\beta$  quartz transition and its geological significance[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2004, 16(4): 241–248.
- [14] 张联盟, 黄学辉, 宋晓岚. 材料科学基础[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2004: 497–498.
- ZHANG Lian-meng, HUANG Xue-hui, SONG Xiao-lan. Fundamentals of materials science[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2004: 497–498.
- [15] ASAKI K H, KONDO Z. Hydrolysis of fused calcium chloride at high temperature[J]. Metall Trans B: Process Metall, 1978, 9(3): 477–483.

(编辑 陈卫萍)