文章编号: 1004-0609(2012)11-3208-06

锈蚀法提取预还原红土镍矿中镍和钴

赵玉先,胡启阳,李新海,王志兴,郭华军

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以国外某红土镍矿经氯化离析法预处理后的还原矿为原料,对锈蚀法处理预还原红土镍矿工艺进行研究, 系统考察酸料质量比、空气流量、锈蚀温度、锈蚀时间、搅拌速率以及固液比(固体质量与液体体积比,mg/mL) 对铁、镍和钴浸出率的影响。结果表明: 在酸料质量比 0.10,空气流量 1 L/min、锈蚀温度 80 ℃、锈蚀时间 8 h、 搅拌速率 300 r/min 和固液比 1:10 的条件下,镍和钴的浸出率分别达到 90.9%和 80.2%,铁的浸出率仅为 9.9%,实 现了铁与镍和钴的分离。

关键词:红土镍矿;镍;钴;锈蚀法;浸出率 中图分类号:TF803.21 文献标志码:A

Extraction of nickel and cobalt from reductive laterite by corrosion process

ZHAO Yu-xian, HU Qi-yang, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun

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

Abstract: The treatment of reductive laterite by corrosion process was studied using the laterite processed by chloridizing segregation process as starting materials. The effects of mass ratio of acid to ore, air flux, leaching temperature, leaching time, stirring speed, and solid-to-liquid ratio (ratio of solid mass to liguid volume, g/mL) on the leaching rates of Fe, Ni and Co were systematically investigated. The results show that under the optimum conditions of mass ratio of acid to ore 0.1:1, air flux 1 L/min, leaching temperature 80 °C and time 8 h, stirring speed 300 r/min, solid-to-liquid ratio 1:10, the leaching rates of Ni and Co are respectively 90.9% and 80.2%, and the leaching rate of Fe is only 9.9%. Consequently, Ni and Co can be effectively separated from Fe.

Key words: laterite; nickel; cobalt; corrosion process; leaching rate

镍是一种银白色金属,具有良好的延展性、较高的机械强度和较好的化学稳定性,在日常生活和国防建设中占据重要的地位^[1]。可供开采的陆地镍资源主要分为硫化镍矿和红土镍矿两类^[2]。目前,世界上70%(质量分数)的镍产量来源于占全球镍储量 30%的硫化镍矿。然而,随着硫化镍矿的逐渐枯竭,从占全球镍储量 70%的红土镍矿中提取镍是未来镍产业的发展趋势^[3-4]。

红土镍矿是含镍岩石经长期风化淋滤变质而形成 的,是一种由铁和硅等含水氧化物组成的氧化镍矿,

收稿日期: 2011-11-28; 修订日期: 2012-03-05

镍含量低,成矿结构复杂,一般由如下3层组成: 褐铁矿层、过渡层和腐殖质层。目前,世界上红土镍矿的处理工艺主要有火法工艺^[4-5](还原熔炼和锍化熔炼)、湿法工艺^[6-11](常压酸浸、高压酸浸、还原焙烧-氨浸、生物浸出、碱系脱硅等)、火法-湿法联合工 艺^[12-13](还原焙烧-磁选、还原焙烧-浮选)。由于火法 工艺能耗高,污染严重,所以湿法工艺受到越来越多 学者的关注。尹飞等^[14]采用选择性还原焙烧-氨浸工 艺从低品位红土镍矿中综合提取镍和钴,在常温常压 下采用氨浸法浸出镍和钴,其浸出率分别为 89.87%和

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613607)

通信作者: 胡启阳, 副教授; 电话: 0731-88836633; E-mail: hqyangbox@163.com

62.2%,而且浸出剂可以循环使用,但是氨浸工艺的 钴浸出率很低,经济价值不高。GUO 等^[15]研究了高 压酸浸工艺处理红土镍矿过程中金属元素的浸出行 为,结果表明,镍、钴、锰和镁的浸出率分别达到 97%、 96%、93%和 95%以上,铁的浸出率控制在 1%以内。 采用高压酸浸工艺钴浸出率达到 96%,远高于其他工 艺的钴浸出率,同时简化了后续除铁工序,但是该工 艺在高温、高压和高盐度的环境下进行,对设备腐蚀 严重,目过程中有结垢现象产生,使成本增大。

据报道,在海洋锰结核的综合利用和钛精矿制取 富钛料或金红石中采用锈蚀法来提取有价元素和去除 杂质^[15-18]。锈蚀法具有生产工艺简单,成本低,金属 分离效果好及易于工业化等优点。李光辉等^[19]采用锈 蚀法处理锌浸渣还原铁粉提取镓和锗,结果表明,通 过控制溶液 pH 值和电位 *φ*,可使金属铁生成 FeOOH 沉淀,而镓和锗以离子形式进入溶液,实现铁与镓和 锗分离的目的,且镓和锗浸出率均达到 90%以上。红 土镍矿经还原焙烧后,镍、钴和铁主要以合金态或金 属态存在,所以有望采用锈蚀法实现铁与镍和钴的 分离。

本文作者以经氯化离析法预还原处理的红土镍矿 为原料,采用锈蚀法提取预还原红土镍矿中镍和钴, 实现铁与镍和钴的分离,为红土镍矿的开发利用提供 一条新途径。

1 实验

1.1 实验原理

锈蚀法是通过控制溶液 pH 值和电位 φ,使金属在 特定的条件下发生电化学腐蚀反应,从而达到分离金 属元素的目的。根据冶金热力学数据和能斯特方程计 算,绘制出镍、铁和钴在水溶液中电位 φ—pH 图,如 图 1 所示。

由图 1 可知,在以空气为氧化剂的情况下,如果 溶液 pH 值控制在 0.685~4.6,铁将被氧化生成 FeOOH,而镍和钴将以 Ni²⁺和 Co²⁺的形式稳定存在, 从而达到铁与镍和钴分离的目的。以下反应式说明了 在弱酸性溶液中采用锈蚀法提取镍、钴和去除杂质铁 的过程。

1) 还原矿表面主要发生以下反应:

$$Fe = Fe^{2+} + 2e$$

 $Ni = Ni^{2+} + 2e$

 $Co = Co^{2^+} + 2e \tag{3}$

 $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ (4)



图1 Fe-H₂O、Ni-H₂O和Co-H₂O系的φ—pH图(25 ℃, Fe²⁺、Fe³⁺、Ni²⁺和Co²⁺的浓度均为1 mmol/L)

Fig. 1 φ —pH equilibrium diagrams of Fe–H₂O, Ni–H₂O, Co–H₂O systems (25 °C, concentrations of Fe²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺ and Co²⁺ are all 1 mmol/L)

$$4Fe^{2+}+O_2+6H_2O= 4FeOOH+8H^+$$
(5)

1.2 实验原料

本研究以国外某红土镍矿经氯化离析预还原后的 还原矿为实验原料,其主要化学成分如表1所列。所 用硫酸为分析纯,水为去离子水。

表1 预还原红土镍矿的主要化学成分

Table 1Chemical compositions of reductive laterite (massfraction, %)

Ni	Co	Fe	Si	Al	Ca	Mg	Cr
0.97	0.11	24.00	16.81	4.16	5.49	1.51	1.60

对预还原红土镍矿进行物相分析,其 XRD 谱如 图 2 所示。由图 2 可以看出,预还原红土镍矿中主要 物相为游离二氧化硅、铁橄榄石、镍铁合金和单质 铁等。

1.3 实验方法

(1)

(2)

量取一定酸度的水溶液置于三口烧瓶中,采用水 浴加热到一定温度,启动搅拌装置(搅拌叶轮直径为 50 mm),通入压缩空气,加入一定量的预还原红土镍 矿,浸出一段时间后,过滤、洗涤。将浸出渣烘干称 量,并采用王水-氢氟酸-高氯酸法溶解浸出渣。溶液 定容后,采用 Tas-990F 型原子吸收分光光度计分析 溶液中各金属元素的含量。



图 2 预还原红土镍矿的 XRD 谱 Fig. 2 XRD pattern of reductive laterite

2 结果与讨论

2.1 酸矿质量比对镍、钴和铁浸出率的影响

在空气流量 5 L/min、锈蚀温度 80 ℃、锈蚀时间 12 h、搅拌速率 300 r/min,固液比 1:20 和预还原红土 镍矿 10 g 的条件下,分别研究酸矿质量比为 0.06:1、 0.10:1、0.14:1 和 0.18:1 时对镍、钴和铁浸出率的影 响,结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,随着酸矿质量比的增大,铁浸 出率逐渐增大,这是因为酸矿质量比的提高使体系中 H⁺浓度增高,由反应式(5)可知,提高 H⁺浓度会抑制 FeOOH的生成。同时,图 3 显示镍和钴的浸出率随酸 料质量比的增大迅速增大,当酸料质量比大于 0.10:1 时,镍和钴浸出率曲线趋于缓和。由图 1 可知,增大



Fig. 3 Effect of mass ratio of acid to ore on leaching rate of elements

体系 pH 值可促进 FeOOH 的生成,提高 Fe²⁺的氧化速 率;当酸料质量比较低时,体系 pH 值偏高,导致部 分 Ni²⁺和 Co²⁺来不及扩散,被夹杂在 FeOOH 沉淀中; 随着酸料质量比的提高,体系 pH 值逐渐降低,抑制 了 FeOOH 的生成,使溶解的 Ni²⁺和 Co²⁺能够及时扩 散到浸出液中,当 Ni²⁺和 Co²⁺的扩散与 FeOOH 的生 成达到平衡时,继续降低 pH 值对镍和钴浸出率影响 不大。综合考虑,本实验选用酸矿质量比为 0.10:1。

2.2 空气流量对镍、钴和铁浸出率的影响

当酸料质量比 0.1:1、预还原红土镍矿 10 g、锈蚀 温度 80 ℃、锈蚀时间 12 h、搅拌速率 300 r/min 和固 液比 1:20 时,分别研究空气流量为 0、0.5、1、2、3、 4 和 5 L/min 时对镍、钴和铁浸出率的影响,结果如图 4 所示。



图 4 空气流量对各元素浸出率的影响 Fig. 4 Effect of air flux on leaching rate of elements

由图 4 可以看出,随着空气流量的增大,镍和钴的浸出率迅速增大,铁浸出率逐渐下降,这是因为空 气流量增大导致体系溶解氧浓度增大,促进了镍、钴 和铁的溶解,同时溶解氧浓度的提高也促进了 Fe²⁺的 氧化,在一定程度上降低了铁的浸出率。当空气流量 高于 1 L/min 时,铁、镍和钴浸出率均无显著变化。 其原因归结于体系中氧的溶解达到平衡,继续增大空 气流量,溶解氧浓度不再提高,所以,继续增大空气 流量对铁、镍和钴浸出率没有显著影响。综合考虑, 选择空气流量为 1 L/min,此时铁、镍和钴浸出率分别 为 8.8%、92.2%和 83.4%。

2.3 锈蚀温度对镍、钴和铁浸出率的影响

当酸料质量比 0.1:1、预还原红土镍矿 10g、空气

流量1 L/min、锈蚀时间12h、搅拌速率300 r/min和 固液比1:20时,分别研究锈蚀温度(25、60、80和90 ℃)对镍、钴和铁浸出率的影响,结果如图5所示。 系 H⁺活度增大,抑制 FeOOH 的生成。综合考虑,本 实验选用 8 h 为后续实验的锈蚀时间。



图 5 浸出温度对各元素浸出率的影响

Fig. 5 Effect of leaching temperature on leaching rate of elements

由图 5 可以看出,随着温度的升高,镍和钴浸出 率显著增大,在 80 ℃时达到最大值,继续提高温度, 镍和钴浸出率呈下降趋势,铁浸出率与之相反。80 ℃ 时铁、镍和钴浸出率分别为 8.8%、92.2%和 83.4%。 由阿累尼乌斯公式 *k=A*exp[-*E*/(*RT*)]可知:升高温 度,表观速率常数 *k* 增大,铁、镍和钴的溶解速率增 大,同时也提高了 Fe²⁺被氧化生成 FeOOH 的速率, 所以,镍和钴浸出率随温度的升高迅速提高,铁浸出 率在一定程度上呈下降趋势。当锈蚀温度高于 80 ℃ 时,体系中氧的溶解度下降,抑制了反应的进行,所 以,镍和钴浸出率呈下降趋势,铁浸出率呈上升趋势。

2.4 锈蚀时间对镍、钴和铁浸出率的影响

当酸料质量比 0.1:1、红土镍矿还原矿 10 g、空气 流量 1 L/min、锈蚀温度 80 ℃、搅拌速率 300 r/min 和固液比 1:20 时,分别研究锈蚀时间(2、4、6、8、 10、12 h)对镍、钴和铁浸出率的影响,结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出,随时间的延长,镍和钴浸出率 迅速增大,当锈蚀时间超过 4 h 后,镍和钴浸出率曲 线趋于缓和,而铁浸出率随时间延长持续下降,且下 降速度逐渐减小。这是因为反应初期随着时间的延 长,铁、镍和钴迅速溶解,而随着反应的进行,易溶 镍和钴几乎完全溶解,导致镍和钴的溶解速率下降, 而体系中的 Fe²⁺氧化生成 FeOOH 是产酸过程,使体



图 6 浸出时间对各元素浸出率的影响

Fig. 6 Effect of leaching time on leaching rate of elements

2.5 搅拌速率对镍、钴和铁浸出率的影响

当酸料质量比 0.1:1、预还原红土镍矿 10 g、空气 流量 1 L/min、锈蚀温度 80 ℃、锈蚀时间 8 h 和固液 比 1:20 时,分别研究搅拌速率(100、300、500、700 r/min)对镍、钴和铁浸出率的影响,结果如图 7 所示。







从图 7 可以看出,随着搅拌速率的增大,镍和钴 浸出率呈上升趋势,而铁浸出率呈下降趋势,当搅拌 速率大于 300 r/min 时,铁、镍和钴浸出率均无显著变 化。液-固反应体系主要控制步骤为扩散控制、化学 反应控制和混合控制。增大搅拌速率导致液固相对运 动加快,液固膜厚度降低,扩散速率加快,增大体系 中溶解氧和固体颗粒接触的几率,能促进铁、镍和钴 的溶解;同时,增大搅拌速率会提高溶液与空气的接 触几率,导致溶解氧浓度增高,促进 Fe²⁺的氧化,在 一定程度上使铁的浸出率降低。当搅拌速率达到一定 程度后,反应不再受扩散控制,而受化学反应速率控 制,所以,继续增大搅拌速率,铁、镍和钴浸出率几 乎没有变化。

2.6 固液比对镍、钴和铁浸出率的影响

在酸料质量比 0.1:1、预还原红土镍矿 10 g、空气 流量 1 L/min、锈蚀温度 80 ℃、锈蚀时间 8 h 和搅拌 速率 300 r/min 的条件下,分别研究固液比(1:5、1:10、 1:15、1:20)对镍、钴和铁浸出率的影响,结果如图 8 所示。



图8 固液比对各元素浸出率的影响

Fig. 8 Effect of solid-to-liquid ratio on leaching rate of elements

从图 8 可以看出,在所研究的范围内固液比变化 对镍和铁浸出率的影响不大,钴浸出率随固液比降低 迅速上升,当固液比降低到 1:10 之后,钴浸出率变化 趋于缓和,这是因为固液比增大,浸出液中各离子浓 度也随之增大,使 Co₃O₄/Co²⁺左移,而反应体系的 pH 值几乎不变,超出了电位 φ—pH 图中钴以离子态存在 于水溶液中的稳定区域,所以,在固液比较高时钴浸 出率较低。而在所研究的范围内,体系 pH 值和 Ni²⁺ 浓度能使镍以离子形态稳定地存在于水溶液中。

3 结论

1) 经预还原处理的红土镍矿中镍和钴以金属态

存在,并与金属铁共存; 热力学分析表明,在 pH 值 为 0.685~4.6 的酸性溶液中,以空气为氧化剂,可使 铁产生锈蚀,而金属镍和钴以离子形式进入溶液。

2) 采用锈蚀法处理预还原红土镍矿,镍、钴和 铁浸出率主要受酸矿质量比、空气流量、锈蚀温度、 锈蚀时间和搅拌速率的影响;增加酸矿质量比,镍、 钴和铁浸出率增加;增大空气流量、升高温度、增大 搅拌速率和延长锈蚀时间,均导致镍和钴浸出率增加, 铁浸出率降低。

3) 锈蚀法处理预还原红土镍矿的较优实验条件 如下:酸矿质量比 0.10:1,空气流量 1 L/min、锈蚀温 度 80 ℃、锈蚀时间 8 h、搅拌速率 300 r/min 和固液 比 1:10,在此条件下处理预还原红土镍矿,镍和钴浸 出率分别达到 90.9%和 80.2%,而铁的浸出率仅为 9.9%,有效地实现了铁与镍和钴的分离。

4)研究结果将为工艺研究提供指导,通过提高固 液比、浸出液循环利用等措施提高浸出液中有价金属 镍和钴浓度和镍铁比,便于浸出液的后续处理,降低 处理过程的用水量和红土镍矿的处理成本。

REFERENCES

- 彭容秋. 镍冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 3-4.
 PENG Rong-qiu. Metallurgy of nickel [M]. Changsha: Central South University Press, 2005: 3-4.
- [2] PICKLES C A. Drying kinetics of nickeliferous limonitic laterite ores [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(12): 18–21.
- [3] 任洪九,王立川. 有色金属提取冶金手册(铜镍)[M]. 北京: 冶金工业出版社,2000:512-514.
 REN Hong-jiu, WANG Li-chuan. Handbook of extractive metallurgy of nonferrous metals (copper and nickel) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 512-514.
- [4] 及亚娜,孙体昌,蒋 曼. 红土镍矿提镍工艺进展[J]. 矿产保 护与利用, 2011(2): 43-49.
 JI Ya-na, SUN Ti-chang, JIANG Man. Advance in extraction of nickel from laterite nickel ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2011(2): 43-49.
- [5] 郭学益, 吴 展, 李 栋. 镍红土矿处理工艺的现状和展望
 [J]. 金属材料与冶金工程, 2009, 37(2): 3–9.
 GUO Xue-yi, WU Zhan, LI Dong. The status and prospect of the technologies of nickel laterite [J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2009, 37(2): 3–9.
- [6] MCDONALD R G, WHITINGTON B I. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: Part I. Sulphuric acid technologies [J]. Hydrometallurgy, 2008, 91(1/4): 35–55.
- [7] MCDONALD R G, WHITINGTON B I. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: Part II. Chloride and bio-technologies [J]. Hydrometallurgy, 2008, 91(1/4): 56–69.

- [8] 佘宗华,刘建忠,宁顺明.从印尼含镍红土矿中浸出镍、钴工艺试验研究[J]. 湿法冶金, 2011, 30(2): 120-123.
 SHE Zong-hua, LIU Jian-zhong, NING Shun-ming. Experimental study on technology of leaching nickel and cobalt from lateritic-nickel ore in Indonesia [J]. Hydrometallurgy of China, 2011, 30(2): 120-123.
- CHANDER S, SHARMA V N. Reduction roasting-ammonia leaching of nickeliferous laterites [J]. Hydrometallurgy, 1981, 7(4): 315-327.
- PLESSIS C A, SLABBERT W, HALLBERG K B, JOHNSON D
 B. Ferredox: A biohydrometallurgical processing concept for limonitic nickel laterites [J]. Hydrometallurgy, 2011, 109(3/4): 221–229.
- [11] 赵昌明, 翟玉春, 刘 岩, 段华美. 红土镍矿在 NaOH 亚熔盐 体系中的预脱硅[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(5): 949-954.
 ZHAO Chang-ming, ZHAI Yu-chun, LIU Yan, DUAN Hua-mei.
 Pre-desilication of laterite in NaOH sub-molten salt system [J].
 The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(5): 949-954.
- [12] 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.
- [13] KIM J, DODBIBA G, TANNO H, MATSUO S, FUJITA T. Calcination of low-grade laterite for concentration of Ni by magnetic separation [J]. Minerals Engineering, 2010, 23(4): 282–288.
- [14] 尹 飞,阮书锋,江培海,王成彦,陈永强.低品位红土镍矿还原焙烧氨浸实验研究[J].矿治,2007,16(7):29-32.
 YIN Fei, RUAN Shu-feng, JIANG Pei-hai, WANG Cheng-yan, CHEN yong-qiang. Experimatal study on roasted ore of poor nickeliferous larerite ore with ammonia leaching technology [J]. Mining and Metallurgy, 2007, 16(7): 29-32.

- [15] GUO Xue-yi, SHI Wen-tang, LI Dong, TIAN Qing-hua. Leaching behavior of metals from limonitic laterite ore by high pressure acid leaching [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2011, 21(1): 191–195.
- [16] 钟 祥, 贺泽权, 沈裕军, 段兴无, 黄元琼, 毛拥军. 熔炼-锈 蚀-萃取法从大洋多金属结核提取有价金属: 中国, CN96110871.1[P]. 1998-02-04.
 ZHONG Xiang, HE Ze-quan, SHEN Yu-jun, DUAN Xing-wu, HUANG Yuan-qiong, MAO Rong-jun. Extraction of valuable metals from ocean polymetallic noddle by smelting-corrosion-extraction process: China, CN96110871.1 [P]. 1998-02-04.
- [17] 郭宇峰, 刘水石, 马晓雯, 姜 涛, 邱冠周. 盐酸强化还原钛 铁矿中金属铁的锈蚀动力学[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(10): 2038-2044.
 GUO Yu-feng, LIU Shui-shi, MA Xiao-wen, JIANG Tao, QIU Guan-zhou. Rusting kinetics of metallic iron in reduced ilmonite strengthened by hydrochloride [J]. The Chinese Journal of
- [18] GEETHA K S, SURENDER G D. Experimental and modeling studies on the aeration leaching process for metallic iron removal in the manufacture of synthetic rutile [J]. Hydrometallurgy, 2000, 56(1): 41–62.

Nonferrous Metals, 2010, 20(10): 2038-2044.

[19] 李光辉,董海刚,姜 涛,黄柱成,郭宇峰,杨永斌. 锈蚀法 从浸锌渣还原铁粉中分离镓锗的基础与应用[J]. 中国有色金 属学报, 2004, 14(11): 1940–1946.

LI Guang-hui, DONG Hai-gang, JIANG Tao, HUANG Zhu-cheng, GUO Yu-feng, YANG Yong-bin. Fundamentals and applications of separating Ga and Ge from ferrous powder reduced from zinc leach residues by corrosion process [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(11): 1940–1946.

(编辑 陈卫萍)