

红土镍矿加压浸出工艺残积型红土镍矿中和试验研究

丁 剑, 李 勇, 李 诺, 刘苏宁

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘 要] 残积型红土镍矿是一种重要的红土镍矿, 镁元素含量较高(10% ~ 27%), 在红土镍矿加压浸出项目中, 通常用来中和加压浸出的矿浆, 矿浆中硫酸浓度通常为 30 ~ 50 g/L。但残积矿用量对镍、钴浸出率有较大影响, 为了更好地利用残积型红土镍矿, 本文进行了常规浸出试验和还原浸出试验。试验结果表明: 随着残积矿用量的增加(液固比降低), 终点酸度逐渐降低, 镍、钴浸出率逐渐降低; 当磨矿细度增加时, 钴浸出率明显升高; 该反应进行迅速, 工业上可以考虑缩短浸出时间; 当常规浸出和还原浸出残积矿用量相同时, 还原浸出镍浸出率比常规浸出高 5% ~ 25%; 当残积矿用量较低时, 还原浸出镍浸出率提升明显; 当残积矿用量不超过 90 g/L 时, 还原浸出钴浸出率比常规浸出高, 当用量继续增加时, 还原浸出钴浸出率则会低于常规浸出。

[关键词] 红土镍矿加压浸出; 残积型红土镍矿; 镍浸出率; 钴浸出率; 常压浸出; 还原浸出

[中图分类号] TF803.2⁺1; TF815; TF816

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2021)01-0090-04

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.01.019

随着新能源汽车的快速发展, 高能量密度的三元正极材料需求增大导致了镍钴的大量消耗^[1]。红土镍矿是重要的镍资源, 并含一定量的钴, 是较为理想的可用于生产正极材料的镍钴资源^[2-3]。湿法高压浸出是综合利用镍、钴资源的主要方法^[4]。

红土矿矿床自上而下依次是褐铁矿型红土镍矿(简称“褐铁矿”)、过渡层和残积型红土镍矿(简称“残积矿”), 镍、钴、镁元素含量自上而下逐渐升高、铁含量逐渐降低^[5]。褐铁矿中有大量耗酸的镁元素, 含量较低(0.3% ~ 3.0%), 适合用高压浸出工艺处理。残积矿可单独用火法来处理, 但火法工艺无法回收残积矿中的钴。残积矿中镁元素含量较高(10% ~ 27%), 当使用高压浸出方法处理褐铁矿型红土镍矿时, 通常用残积矿来中和高压浸出的矿浆(矿浆中硫酸浓度通常为 30 ~ 50 g/L)^[6], 残积矿添加量与其中镍钴利用率存在一定的矛盾: 当矿浆中加入过多残积矿时, 相当于酸浸过程降低了酸矿比, 残积矿中较多的镍钴无法被浸出; 若中和时仅加入少量残积矿, 后续工艺将消耗大量中和剂(一般是

石灰石)。

优化常压浸出条件可以提高残积矿中镍钴的利用率, 还可通过浸出过程中加入还原剂的方法处理残积矿。在有还原剂存在的情况下, 还原剂可与矿物多种成分反应进而提高有价金属的浸出率^[7-9]。刘文明等^[8]使用双氧水作为还原剂来还原浸出镍钴净化渣, 符芳铭等^[9]使用抗坏血酸作为还原剂在盐酸体系中浸出红土矿以提高镍钴的浸出率, 这两种还原剂的成本高, 工业使用不经济。红土镍矿湿法项目通常会配套制酸厂供应硫酸并提供一定的热能^[10], SO₂是制硫酸的中间产物且具有还原性。因此, 本文在进行残积矿常规硫酸浸出试验研究(常规浸出)的同时, 还进行了使用廉价还原剂 SO₂ 还原浸出的试验研究, 以寻求进一步提高残积矿利用的方法, 为残积矿综合利用提供思路。

1 试验部分

1.1 原料、药剂和仪器

1) 原料。本研究使用了两种残积矿进行试验(原料 1 矿样量不够, 还原试验采用了原料 2 矿样)。常规浸出部分使用的原料 1 中镍含量为 1.93%, 钴含量为 0.016%, 铁含量 7.82%, 镁含量 18.36%。还原浸出对比试验部分使用原料 2, 其中

[作者简介] 丁剑(1987—), 江苏泰州人, 博士, 工程师, 从事湿法冶金相关工作。

[收稿日期] 2020-10-12 [修订日期] 2020-11-24

[录用日期] 2020-11-26 [出版日期] 2021-02-28

镍含量为 1.72%，钴含量为 0.065%，铁含量 15.33%，镁含量 13.19%。

2) 药剂。使用的硫酸盐均为分析纯,购于国药集团。

3) 试验仪器。电子天平:CP522 型,量程 510 g,精度 0.01 g,OHAUS 公司;搅拌机:GZ120 型,最高转速 2 000 r/min,上海垒固仪器有限公司;电感耦合等离子体发射光谱仪:ICP-OES, Perkin Elmer Optima 7000DV。

1.2 试验方法

1) 配制浸出液。在实际生产中,高压浸出矿浆经闪蒸降温后得到闪蒸矿浆,用于浸出残积矿的即为该闪蒸矿浆,其液相为闪蒸液。为了简化试验过程,使用分析纯试剂配制出相应成分的闪蒸液相作为常压浸出的浸出液,具体成分见表 1。

表 1 浸出液成分						
成分	Ni	Co	Mg	Fe	Al	H ₂ SO ₄
含量/g·L ⁻¹	8.34	0.91	6.20	6.67	2.95	46

2) 常规浸出试验。将 400 g 浸出液置于 800 mL 烧杯中并加入一定量的残积矿,烧杯置于水浴中保证温度恒定,开启搅拌机,反应一定时间后将烧杯中料浆过滤、洗涤,滤饼烘干、制样,分析滤液、洗液和浸出渣。常压浸出的关键因素是磨矿细度、残积矿用量、反应时间,本试验考察这 3 种因素对镍、钴浸出率的影响。

3) 还原浸出试验。将 400 g 浸出液置于 800 mL 烧杯中并加入一定量的残积矿,烧杯置于水浴中保证温度恒定,开启搅拌机并通入 SO₂,反应一定时间后将烧杯中料浆过滤、洗涤,滤饼烘干、制样,分析滤液、洗液和浸出渣。本试验主要目的是对比不同残积矿用量下常规浸出与还原浸出的镍、钴浸出率。

2 结果与讨论

2.1 常规浸出试验

控制反应温度 95 ℃、反应时间 4 h,分别考察原料粒度 -200 目(粒度在 0.074 mm 以下) 80% 和 -200 目95%的残积矿用量对镍、钴浸出率及终点酸度的影响,试验结果见图 1。Ni-80 代表原料粒度 -200 目 80% 的残积矿不同用量对应的镍浸出率,其他符号含义类似;酸度-80 代表原料粒度-200 目 80% 的残积矿不同用量对应的浸出液终点酸度。

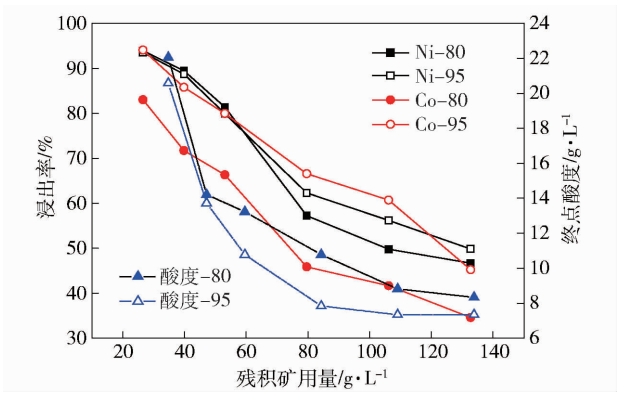


图 1 磨矿细度、残积矿用量对镍钴浸出率及终点酸度的影响

从图 1 中可以看出,随着残积矿用量的增加(液固比降低),终点酸度逐渐降低,镍钴浸出率也在逐渐降低。终点酸度越高,后续需要使用的中和剂越多,通常综合考虑镍钴回收率和终点酸度,一般控制终点酸度在 10 ~ 15 g/L 之间。当磨矿细度为 -200 目占 80% 时,若要控制终点酸度在 10 ~ 15 g/L 之间,此时残积矿用量为 38 ~ 88 g/L 浸出液。残积矿用量相同时,相比使用 -200 目占 80% 的残积矿,-200 目占 95% 的残积矿中和硫酸效率更高,反应更加充分。终点酸度相同时,两种粒径残积矿中和后镍的浸出率较为相近,但使用 -200 目占 95% 的残积矿中和后钴浸出率更高。磨矿细度的确定需综合考虑磨矿能耗、残积矿处理量、镍钴浸出率以及中和剂用量。

控制反应温度 95 ℃、原料粒度 -200 目比例 80%、残积矿用量 57.46 g/L,考察反应时间对镍、钴浸出率及终点酸度的影响,试验结果见图 2。

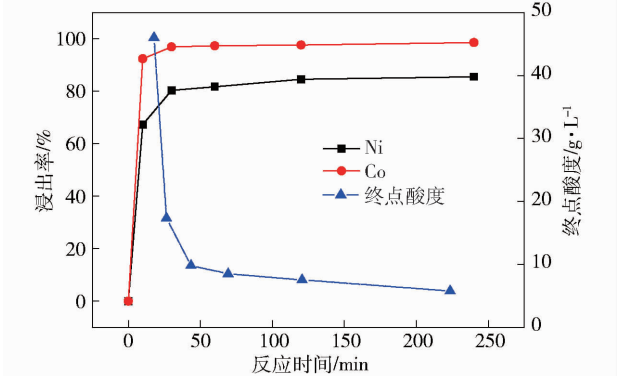


图 2 反应时间对镍钴浸出率及终点酸度的影响

从图 2 中可以看出,反应开始后,镍钴浸出率急

剧升高,终点酸度急剧降低,当反应时间延长到 1 h 以上,镍钴浸出率及酸度变化趋缓。说明该反应进行迅速,工业上可以考虑缩短浸出时间。

2.2 还原浸出试验

常规浸出试验表明提升酸度有利于镍、钴浸出率的提高,本试验尝试在浸出液中通入 SO_2 观察其对镍、钴浸出率的影响。

通常红土镍矿湿法项目都会配套制酸厂以供应硫酸并提供一定的热能, SO_2 是制酸的中间产物,因此以 SO_2 作为浸出的还原剂具有成本优势。

控制反应温度 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 、残积矿(原料 2)粒度-200 目 80%、反应时间 4 h,考察不同残积矿用量在还原浸出和常规浸出条件下的镍、钴浸出率。还原浸出时, SO_2 流量为 40 mL/min ,试验结果见图 3(其中“RL”代表还原浸出)。

从图 3 中可以看到,当残积矿用量相同时,还原浸出镍浸出率比常规浸出高 $5\% \sim 25\%$,残积矿用量越低,还原浸出镍浸出率提升越明显。当残积矿用量不超过 90 g/L 时,还原浸出钴浸出率比常规浸出高,当用量继续增加时还原浸出钴浸出率则会低于常规浸出。因此,一定条件下,还原浸出可显著提高残积矿中镍的回收率。对比常规浸出,还原浸出后溶液中铁离子浓度以及铁浸出率明显升高,说明还原浸出有利于铁矿物的溶解,进而有利于被铁

矿物包裹或类质同象形式存在的镍浸出。

3 结论

1) 随着残积矿用量的增加(液固比降低),终点酸度逐渐降低,镍、钴浸出率也在逐渐降低。当磨矿细度增加时,钴浸出率明显升高。

2) 随着反应时间的增加,镍、钴浸出率急剧升高,终点酸度先急剧降低后变化逐渐变缓,说明该反应进行迅速,工业上可以考虑缩短浸出时间。

3) 当常规浸出和还原浸出残积矿用量相同时,还原浸出镍浸出率比常规浸出高 $5\% \sim 25\%$;当残积矿用量较低时,还原浸出镍浸出率提升明显;当残积矿用量不超过 90 g/L 时,还原浸出钴浸出率比常规浸出高,当用量继续增加时还原浸出钴浸出率则会低于常规浸出。

[参考文献]

- [1] 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.
- [2] 姚灯磊,杨任新,黄秋菊,等. 印尼某红土镍矿工艺矿物学研究[J]. 金属矿山, 2020, 525(3): 138-143.
- [3] 李林森,钱冠男,马紫峰. 单晶型高镍三元材料研究进展[C]//第 33 届全国化学与物理电源学术年会摘要集. 2019.
- [4] 杨泽宇,张文,申亚芳,等. 红土镍矿处理方法现状[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(4): 7-12.
- [5] 高保军,刘金山,王魁珽. 硫酸浸出含 Ni 残积矿矿石镁回收技术探讨[J]. 中国有色冶金, 2009, 38(1): 24-26, 53.
- [6] RUBISOV D H, PAPANGELAKIS V G. Sulphuric acid pressure leaching of laterites — speciation and prediction of metal solubilities “at temperature”[J]. Hydrometallurgy, 2000, 58(1): 13-26.
- [7] 郭秀平,张志强. 氧化锰矿的还原浸出工艺及研究进展[J]. 地质实验室, 1998, 14(3): 198-202.
- [8] 刘文明,唐新村,汪洋,等. 酸洗-还原浸出法从镍钴净化渣料中回收镍钴[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(5): 1-4.
- [9] 符芳铭,胡启阳,李新海,等. 稀盐酸溶液还原浸出红土镍矿的研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(4): 74-76, 84.
- [10] 皮关华,孔凡祥,贾露萍,等. 瑞木红土镍矿高压酸浸的生产实践[J]. 中国有色冶金, 2015, 45(6): 11-14.

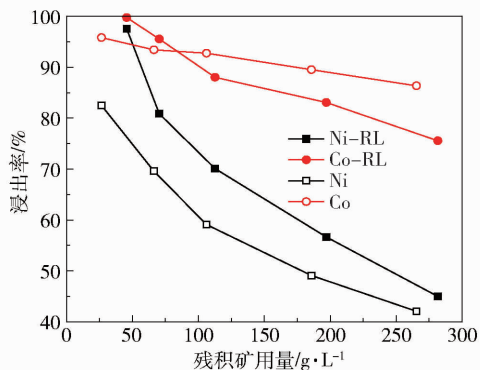


图3 还原浸出、常规浸出镍钴浸出率及终点酸度对比

Neutralization test of residual laterite nickel ore in pressure leaching process of laterite nickel ore

DING Jian, LI Yong, LI Nuo, LIU Su-ning

Abstract: Residual laterite nickel ore is an important kind of laterite nickel ore, with a high content of Mg (10% ~ 27%). In the laterite nickel ore high-pressure leaching project, it is usually used to neutralize the pressure leaching pulp, and the concentration of sulfuric acid in the pulp is usually 30 ~ 50 g/L. However, the dosage of residual ore has a great impact on the leaching rate of nickel and cobalt. In order to make better use of residual laterite nickel ore, this paper carried out conventional leaching tests and reduction leaching tests. The test results show that as the dosage of residual ore increases (liquid-solid ratio decrease), the end-point acidity gradually decreases, and the leaching rate of nickel and cobalt gradually decreases; when the grinding fineness increases, the cobalt leaching rate increases significantly; the reaction proceeds rapidly, and the leaching time could be shortened in industry; when the dosage of leaching residual ore is the same in the conventional leaching and reduction leaching tests, the leaching rate of reduction leaching nickel is 5% to 25% higher than that of conventional leaching; when the dosage of residual ore is lower, the leaching rate of reduction leaching nickel is significantly improved; when the dosage of residual ore is less than 90 g/L, the reduction leaching cobalt leaching rate is higher than that of the conventional leaching; when the dosage continues to increase, the reduction leaching cobalt leaching rate will be lower than that of the conventional leaching.

Key words: pressure leaching of laterite nickel ore; residual laterite nickel ore; leaching rate of nickel; leaching rate of cobalt; atmospheric leach; reduction leach

自然资源部下达 2021 年度稀土矿钨矿开采总量控制指标

为保护和合理开发优势矿产资源,按照保护性开采特定矿种管理相关规定,日前,自然资源部印发了《关于下达 2021 年度稀土矿钨矿开采总量控制指标(第一批)的通知》(以下简称“通知”)。通知内容显示,2021 年继续对稀土矿、钨矿实行开采总量控制,2021 年度稀土矿、钨矿开采总量控制指标分两批下达。

通知指出,第一,2021 年度全国第一批稀土矿(稀土氧化物 REO,下同)开采总量控制指标 84 000 t,其中离子型(以中重稀土为主)稀土矿指标 11 490 t,岩矿型(轻)稀土矿指标 72 510 t。第一批钨精矿(三氧化钨含量 65%,下同)开采总量控制指标 63 000 t,其中主采指标 46 890 t,综合利用指标 16 110 t。第二,有关省(自治区)自然资源主管部门要严格按照规定,认真做好指标分解和下达工作,在本通知下发 20 个工作日内将指标分解下达。稀土矿开采总量控制指标应集中下达给 6 家稀土集团下属矿山企业。第三,在分解下达稀土矿、钨矿开采总量控制指标后,有关省(自治区)自然资源主管部门要组织矿山所在市、县级自然资源主管部门与矿山企业签订责任书,明确权利、义务和违约责任。地方各级自然资源主管部门要采取措施,切实加强稀土矿、钨矿指标执行情况的核查与检查,准确统计矿山企业实际产量。

业内专家表示,与 2020 年同期相比,2021 年第一批稀土矿开采指标上调 27.28% 达 18 000 t;2021 年第一批稀土分离指标上调 27.56% 达 17 500 t,上调力度为近三年以来最大,仅次于 2018 年。与以往不同的是,2021 年第一批离子矿开采指标历时三年再度放宽,2018 ~ 2020 年以来,离子矿首次开采指标为 9 575 t,2021 年离子矿开采指标增加了 1 915 t,达到 11 490 t,增幅 20%。同时,六大集团开采、分离指标均有明显上调幅度,就以分离指标来看,五矿稀土增长约 20%、中铝增长约 31%、北方稀土增长约 25.5%、厦钨增长约 20%、南方稀土增长约 36.1%、广东稀土产业集团增长约 20%。

业内人士认为,稀土控制计划大幅调整,主要为满足当下稀土下游需求量的上涨,缓解当下稀土部分主要产品供给紧张的局面。另一方面对于稀土当下价格高涨有一定的平抑影响,对比 2018 年,同样在经历了 2017 年稀土价格暴涨后,2018 年稀土首批控制计划同样大幅放宽,且幅度为历年之最。

(资料来源:中国有色金属报)