

综合利用与环保

引用格式: 惠舜尧, 李博, 魏永刚, 等. 钙质添加剂作用下废阴极炭还原红土镍矿脱毒机理研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(2): 100-106.

HUI Shun Yao, LI Bo, WEI Yong Gang, et al. Study on detoxification mechanism of laterite nickel ore reducing by spent cathode carbon together with calcareous additives[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(2): 100-106.

钙质添加剂作用下废阴极炭还原红土镍矿 脱毒机理研究

惠舜尧^{1,2}, 李博^{1,2}, 魏永刚^{1,2}, 周世伟^{1,2}, 王勋^{1,2}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093)

[摘要] 废阴极炭是铝电解工业生产过程中产生的固体废弃物, 数量庞大, 目前主要处理方法是堆存。废阴极炭成分主要是碳(60%~70%), 还含有部分 Na_3AlF_6 、 NaF 、 CaF_2 及 NaCN 等, 其中的氰化物和氟化物会对环境造成严重危害, 属于危险废弃物。现已有利用废阴极炭替代碳质还原剂进行炼铁的研究, 用来还原红土镍矿的相关研究还没有发现。本文以云南元江红土镍矿为原料, 废阴极炭为还原剂, CaCO_3 为添加剂, 对废阴极炭还原红土镍矿的还原效果及固氟效果进行试验研究。试验结果表明: 在废阴极炭的添加量14%、还原温度1250℃、还原时间75 min、 CaCO_3 添加量8%的较佳条件下, 还原焙烧产物镍和铁品位分别为5.82%和66.23%, 镍回收率为94.04%; 固氟率为94.9%, 此时毒性浸出溶液中 F^- 浓度为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 远小于 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的排放要求; 还原焙烧条件下, 废阴极炭中的 CN^- 生成 CO_2 和 N_2 , F^- 以 CaF_2 形式留在焙烧矿中, 且可作为助熔剂降低镍铁合金熔点, 有利于后期焙烧矿的处理。本研究为废阴极炭的无害化处理提供了一个新思路。

[关键词] 废阴极炭; 红土镍矿; 氰化物; 氟化物; CaCO_3 ; CaF_2 ; 固氟率; 危险废弃物

[中图分类号] X758; TF815 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0100-07

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.02.013

废阴极炭是在电解过程中被电解质侵蚀后更换下来的废弃物, 所以其化学成分中除自身含有碳(60%~70%)外, 还存在部分侵蚀进入的电解质, 如 Na_3AlF_6 、 NaF 、 CaF_2 等^[1-3], 同时在电解过程中碳

与金属钠在 N_2 的作用下会发生反应, 生成有毒的 NaCN ^[4]。现阶段我国部分电解铝企业将废弃的阴极炭通过“安全掩埋”或开放式堆放的方式处理^[5-7], 因其夹杂可溶性剧毒物质(氰化物和氟化物), 上述处理方式会导致废阴极炭有毒物质随雨水冲刷进入周围水源和土壤, 对生态造成严重危害^[8], 属于危险废弃物。

废阴极炭中含有60%~70%的固定碳, 是一种具备较高利用价值的二次资源。国内、外有诸多研究人员探究将废阴极炭资源化与无害化利用的方法。陈喜平等^[9]将经过预处理后的粉煤灰、废阴极

[收稿日期] 2023-10-06

[第一作者] 惠舜尧(1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为有色金属资源综合利用。

[通信作者] 李博, 教授。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(52074140); 国家自然科学基金云南联合基金项目(U2202254)。

炭及石灰石混匀后置于回转窑中,在 900 ~ 1 100 °C 条件下进行还原焙烧,氟化物在石灰石的作用下转化为 CaSiF_6 、 CaF_2 等难溶物存留下来,废阴极炭中的氰化物通过燃烧分解成 CO_2 及 N_2 。Flores 等^[10]对废阴极炭应用于炼铁工艺进行探究,发现废阴极炭可替代碳质还原剂进行反应,且具有巨大潜力。废阴极炭含有 60% ~ 70% 的碳,理论上能作为还原剂应用于火法冶炼,且火法冶炼常用的助熔剂 CaCO_3 可以与废阴极炭中的氟化物生成 CaF_2 等难溶物。 CaF_2 作为我国工业中的重要添加剂,长期处于一个资源短缺的状态^[11]。

镍因其优异的物化性能广泛应用于多个领域^[12-15],目前由于硫化镍矿过度利用导致资源日渐匮乏,随着印尼禁矿令实行,我国镍资源紧缺的问题愈发突出^[16-18],镍资源利用逐渐转移向资源丰富、镍含量低的红土镍矿^[19]。我国云南地区红土镍矿具有镍含量低、硅镁含量高、矿相复杂等特点。

目前,利用废阴极炭处理红土镍矿的研究较少,本文以云南元江红土镍矿为原料,废阴极炭为还原剂, CaCO_3 为添加剂,对废阴极炭还原红土镍矿的还原效果及固氟效果进行试验研究,以期固定废阴极炭中 F^- 及无害化、资源化利用提供一种新思路。利用其作还原剂也为废阴极炭的无害化处理提供了一条新途径,且比直接填埋等处理方式对环境造成的危害更低。

1 试验

1.1 试验原料

1.1.1 红土镍矿

本试验选用的原料为云南元江红土镍矿,将原矿进行破碎、干燥,将得到的红土镍矿充分混匀后用于试验研究。对试验原料进行化学分析,结果如表 1 所示。原矿中的镍、铁含量相对较低,分别为 0.82% 和 9.67%, MgO 和 SiO_2 是红土镍矿中的主要物质,二者之和约占原矿的 68.9%,此类红土镍矿属于典型的硅镁型红土镍矿。

表 1 红土镍矿化学分析

Table 1 Chemical analysis of laterite nickel ore

成分	TFe	Ni	Co	Al_2O_3	MgO	CaO	SiO_2	Mn
含量	9.67	0.82	0.033	0.01	31.49	0.033	37.37	0.083

红土镍矿的物相分析如图 1 所示,主要组成是蛇纹石、二氧化硅和磁赤铁矿,与化学分析结果保持一致。

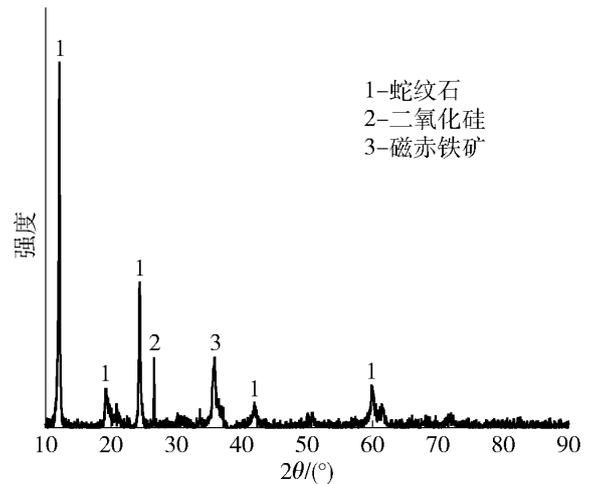


图 1 红土镍矿 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of raw laterite ores

1.1.2 废阴极炭

本试验的还原剂为废阴极炭,成分组成如表 2 所示。碳含量为 64.54%,氟含量为 12.82%,氰化钠含量较低未在成分分析中标出。

表 2 废阴极炭成分分析

Table 2 Composition analysis of spentcathode carbon

成分	C	F	Na	Fe	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO
含量	64.54	12.82	9.76	0.88	3.62	3.90	3.00	0.30

对废阴极炭进行毒性浸出试验,结果如表 3 所示。数据表明, F^- 、 CN^- 浓度严重超标,因此废阴极炭被国家认定为固体危险废弃物。

表 3 废阴极炭浸出毒性检测

Table 3 Detection of leaching toxicity of spent cathode carbon

元素	浸出液离子浓度	国家危险废弃物浸出毒性标准
CN^-	15	<5
F^-	1952	<100

废阴极炭的物相分析如图 2 所示,发现废阴极炭中主要成分为碳、氟化钠、氟化钙和冰晶石,氰化物含量较低,因此在 XRD 分析中未发现衍射峰。与表 2 对其化学分析得到的结果基本保持一致。

1.2 研究方法

1.2.1 镍铁精矿制备

将红土镍矿、废阴极炭分别利用振动磨样机进

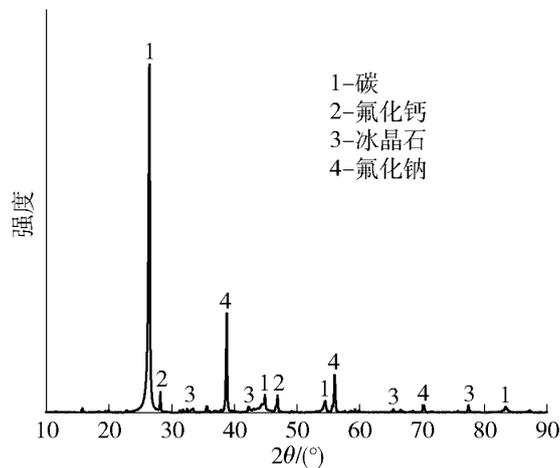


图2 废阴极炭的XRD图

Fig. 2 XRD patterns of the spent cathode carbon

行破碎、球磨,过 200 目筛使其 80% 以上粒度小于 74 μm 。将试验原料与 CaCO_3 混匀后放入刚玉舟,置于真空管式高温烧结炉中在保护气(N_2)气氛中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $1\ 250^\circ\text{C}$,还原焙烧 75 min;将还原得到的焙烧矿通过自然冷却的方式冷却至室温,将焙烧矿放入研钵后添加去离子水,进行湿磨处理,将得到的矿浆利用磁选管在 140 mT 的磁场强度下进行磁选分离,对得到的磁性物质进行抽滤干燥得到镍铁精矿。

1. 2. 2 废阴极炭固氟率计算

固氟率(η)为焙烧矿中氟含量与废阴极炭中总氟的比值,如式(1)所示。

$$\eta = \frac{F_{\text{焙烧矿}} M_{\text{焙烧矿}}}{F_{\text{废阴极炭}} M_{\text{废阴极炭}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为焙烧矿石中氟的固定率,%; $F_{\text{焙烧矿}}$ 为焙烧矿中的氟含量,%; $M_{\text{焙烧矿}}$ 为焙烧矿的质量,g; $F_{\text{废阴极炭}}$ 为废阴极炭中的氟含量,%; $M_{\text{废阴极炭}}$ 为添加的废阴极炭的质量,g。

1. 2. 3 浸出毒性分析

将 5 g 被测固体样品溶解在 50 mL 去离子水中,制备用于测定 F^- 、 CN^- 浓度的标准浸出溶液,利用氟离子选择电极电位法对溶液中 F^- 浓度进行测定;利用硝酸银滴定法(SEPA)对溶液中 CN^- 浓度进行测定^[20]。

2 试验结果与讨论

2. 1 添加剂用量对精矿品位及回收率的影响

由图 3 发现,随着 CaCO_3 的增加,精矿中铁、镍的品位及回收率逐渐增加。不添加 CaCO_3 时镍的回

收率仅为 64. 18% ,品位也相对较低。随着 CaCO_3 添加量逐渐增加至 8% ,精矿中镍、铁的品位和回收率都出现了明显增加;继续添加 CaCO_3 ,镍的品位和回收率的增长趋缓。原因可能是添加 8% CaCO_3 时,废阴极炭中的 F^- 基本被固定,继续添加 CaCO_3 对红土镍矿还原的促进作用变为 CaCO_3 本身,因此对镍铁精矿的影响减弱。 CaCO_3 的添加量为 8% 时,产物中镍和铁品位分别为 5. 82% 和 66. 23% ,镍和铁的回收率分别为 94. 04% 、90. 75% 。

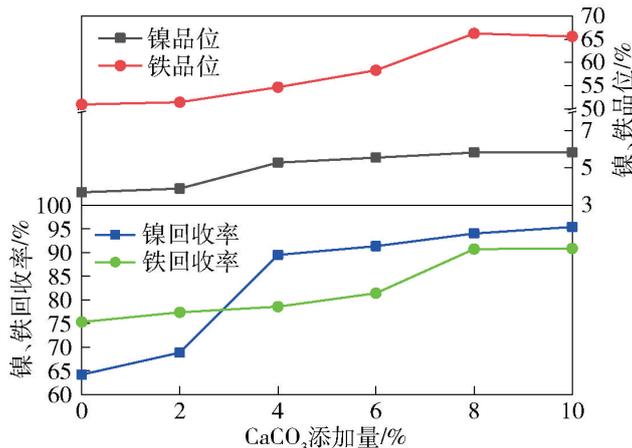


图3 添加剂用量对精矿品位及回收率的影响

Fig. 3 Effect of additive dosage on concentrate grade and its recovery

2. 2 添加剂用量对固氟率的影响

CaCO_3 作为火法处理废阴极炭过程中重要的固氟剂,对反应过程中氟的固定具有重要作用。在还原温度 $1\ 250^\circ\text{C}$ 、还原时间 75 min、废阴极炭添加量 14% 的条件下,通过改变 CaCO_3 添加量分析不同 CaCO_3 添加量条件下焙烧矿中氟的含量。通过理论计算得出,仅需要添加 1. 1% CaCO_3 即可将废阴极炭中的 F^- 进行固定,添加过量的 CaCO_3 有利于 F^- 的固定,因此试验从 2% 添加量开始探究,不同 CaCO_3 添加量对还原过程中焙烧矿的固氟率影响,结果如图 4 所示。

当不添加 CaCO_3 仅利用废阴极炭作还原剂,在最佳试验条件下得到的焙烧矿中氟化物的固定率仅为 69. 8% ,这说明在还原焙烧的过程中废阴极炭中约有 30% 的氟化物通过挥发进入到空气中。当利用 CaCO_3 作为添加剂参与反应后,发现焙烧矿的固氟率有着明显的提升,表明 CaCO_3 对废阴极炭中氟化物的固定有显著效果。随着 CaCO_3 添加量由 2% 增加至 8% ,焙烧矿的固氟率由 71. 17% 提高至

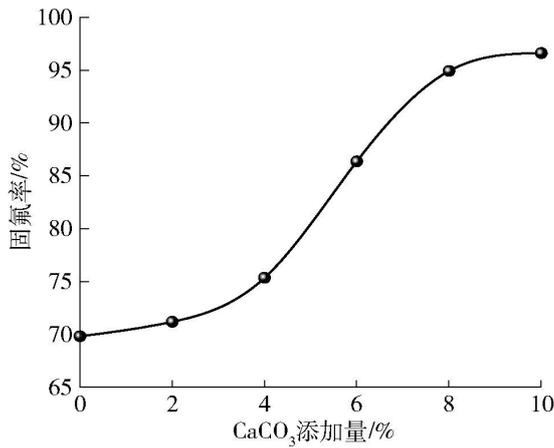


图4 添加剂用量对固氟率的影响

Fig. 4 Effect of additive dosage on fluorine fixation rate

94.9%,当继续添加CaCO₃时固氟率的增长趋势逐渐变缓,这表明废阴极炭中氟化物已经被基本固定下来。当CaCO₃添加量为8%时,焙烧过程中仅有少量氟化物通过尾气排出,通过碱液对其吸收即可达到无害化的目的。因此为保证废阴极炭中的氟化物在还原焙烧过程中能够被充分固定,最佳CaCO₃的添加量为8%较适宜。

2.3 添加剂用量对焙烧矿毒性浸出的影响

在废阴极炭添加量14%、还原温度1250℃,还原时间75min的还原焙烧条件下,对添加不同CaCO₃添加量时得到的焙烧矿进行浸出毒性分析。对标准浸出液中F⁻和CN⁻的浸出毒性进行检测分析,由于CN⁻热稳定较差、在高温(>550℃)过程中容易分解为N₂和CO₂,因此在所有的试验案例中,焙烧矿浸出液中均未检出CN⁻。在最佳还原条件下CN⁻被分解为无毒的气体,所以仅需考虑焙烧矿浸出液中F⁻浓度即可。CaCO₃添加量对焙烧矿浸出液中F⁻浓度的影响如图5所示。

不添加CaCO₃时,焙烧矿浸出液的F⁻浓度虽然满足低于100mg·L⁻¹的要求,但仍相对较高;添加2%~8%CaCO₃后,浸出液中的F⁻浓度出现明显降低;继续添加CaCO₃,焙烧矿浸出液中的F⁻浓度基本趋于稳定。结合CaCO₃对固氟率的影响,可以认为添加8%CaCO₃时废阴极炭中的氟化物被基本固定,形成不溶性的氟化物存在于焙烧矿中。试验过程中的浸出液中F⁻浓度均满足低于100mg·L⁻¹的要求。因此,还原焙烧过程得到的焙烧矿均满足环境要求,便于后续进行安全处理和直接填埋。为充

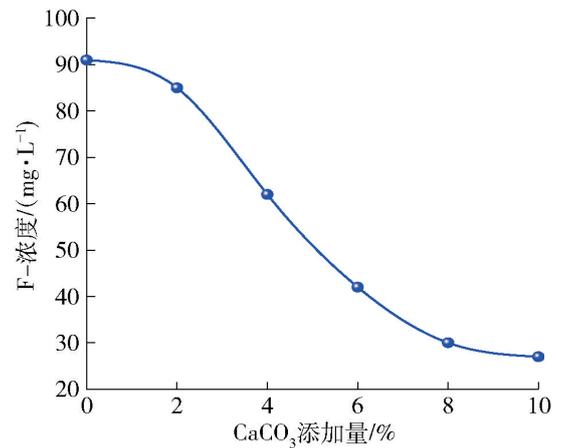


图5 添加剂用量对焙烧矿浸出毒性的影响

Fig. 5 Effect of additive dosage on leaching toxicity of roasted ore

分降低浸出液中的F⁻浓度,最终确定最佳CaCO₃的添加量为8%CaCO₃。

2.4 焙烧矿物相分析

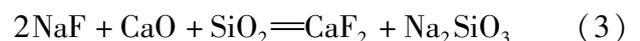
图6为不同CaCO₃添加量下焙烧矿的物相分析,结果表明,添加CaCO₃后焙烧矿中出现了辉石相,辉石为CaO与镁橄榄石反应的产物;未添加CaCO₃的焙烧矿中并未发现辉石相,表明添加CaCO₃后CaCO₃通过热分解生成了CaO。添加8%CaCO₃后出现透闪石相,透闪石为CaF₂与镁橄榄石反应的产物,表明添加一定量CaCO₃后生成了CaF₂。结合图4与图5分析发现,添加CaCO₃对固氟率及焙烧矿浸出液中F⁻浓度均有一定影响,进一步验证了添加CaCO₃后,大部分通过气体挥发的氟化物及废阴极炭中部分可溶性氟化物反应后以CaF₂这类不溶性氟化物的形式固定在焙烧矿中。

2.5 废阴极炭脱毒机理研究

利用废阴极炭做还原剂时添加CaCO₃作添加剂时会发生式(2)~(4)所示反应。



$$\Delta G_T^0 = 106\,504 - 7\,456.2T \text{ J/mol}$$



$$\Delta G_T^0 = -126\,270 + 25.01T \text{ J/mol}$$



$$\Delta G_T^0 = -2\,043\,384 + 186.22T \text{ J/mol}$$

不添加CaCO₃时,废阴极炭中大部分可溶性氟化物(NaF)通过挥发进入空气中,导致固氟率相对较低,只留下较低含量的可溶性氟化物和不溶性氟化物。综合焙烧矿的XRD分析、固氟率及浸出液的

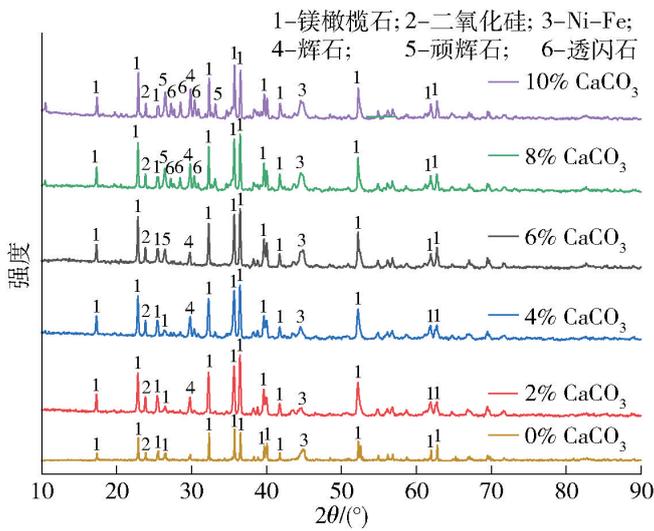


图6 不同添加剂用量下焙烧矿的物相分析

Fig.6 Phase analysis of roasted ore with different additive dosage

毒性分析,认为添加剂 CaCO₃对废阴极炭中氟化物和氰化物具有解毒作用,机理如图7所示。

由图7可知,废阴极炭中氰化物处理的原理在有、无 CaCO₃条件下均为通过高温分解得到无毒的 CO₂和 N₂。氟化物的解毒原理在无 CaCO₃时为将可溶性氟化物通过挥发进入空气中,焙烧矿中只留下较低含量的可溶性氟化物和不可溶性氟化物,达到 F⁻浓度低于 100 mg·L⁻¹的要求。在 CaCO₃存在的条件下,1 250 °C时 CaCO₃通过热分解形成多孔结构的 CaO,将可溶性氟化物转化为不溶性氟化物,对氟化

物进行解毒处理,使其达到排放要求的目的。

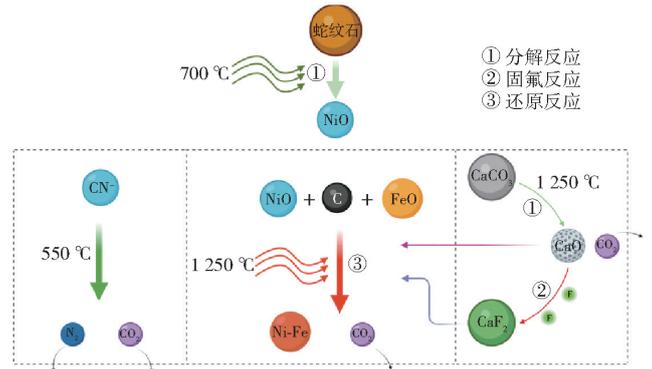


图7 废阴极炭的脱毒机理

Fig.7 Mechanism of detoxification of spent cathode carbon

2.6 焙烧矿微观形貌分析

为研究在还原剂为废阴极炭时 CaCO₃添加后对焙烧矿的影响,通过扫描电镜对有、无 CaCO₃添加的焙烧矿进行分析,结果如图8所示。

通过对焙烧矿进行 EDS 分析,发现图中灰白色区域主要为镍铁金属颗粒,同时添加 CaCO₃后镍铁颗粒中镍的品位相较于不添加 CaCO₃,出现明显上升。图8中点1为未添加 CaCO₃后的块状镍铁颗粒,对其进行 EDS 分析,发现镍铁颗粒的组成成分主要为铁,仅有少量的镍被还原。通过对比点2和点5发现,渣的主要成分为镁橄榄石,添加 CaCO₃后渣中发现了氟元素。结合图4与不加 CaCO₃的结果

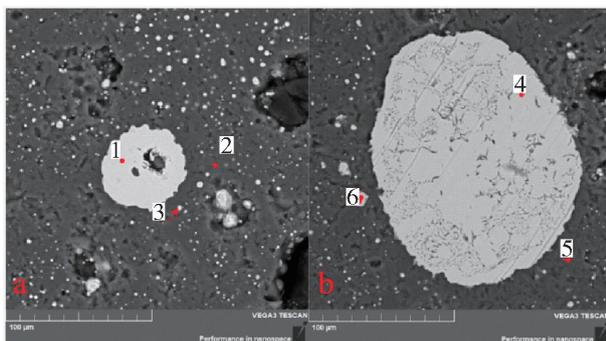
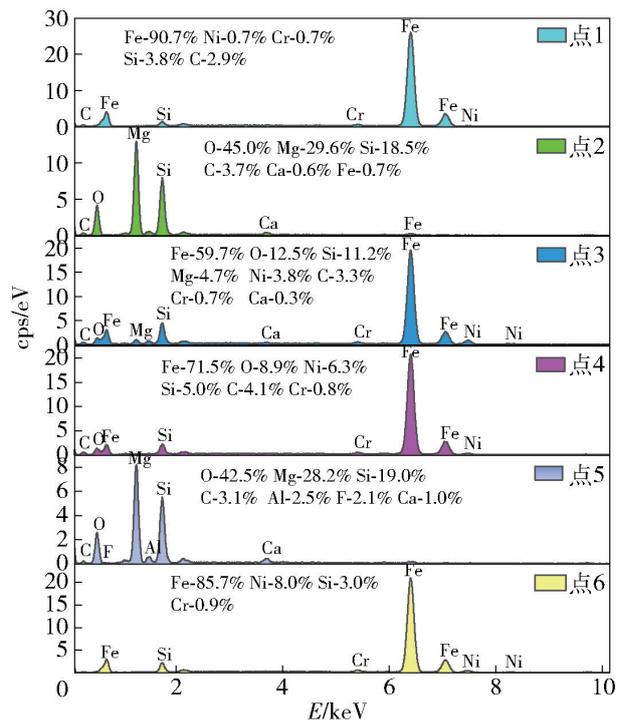


图8 焙烧矿的 SEM(a 无添加剂,b 8% CaCO₃)

Fig.8 SEM of roasted ore (a without additives,b 8% CaCO₃)



相比,添加 CaCO_3 后焙烧矿中总氟(包括可溶性氟和不溶性氟)含量明显增加,通过图 5 对焙烧矿进行毒性浸出检测,发现可溶性氟出现明显降低,说明更多的可溶性氟转化为 CaF_2 留在焙烧矿中,消除了废阴极炭的毒性,降低了对环境的危害。通过对比图(a)和图(b)发现生成的 CaF_2 可以作为助熔剂降低镍铁合金的熔点,促进镍铁颗粒的聚集。

3 结论

本文通过添加 CaCO_3 作为添加剂对废阴极炭还原红土镍矿进行研究。通过选择电极电位法及硝酸银滴定法(SEPA)对还原过程得到的焙烧矿浸出液中 F^- 浓度进行分析,通过添加 CaCO_3 对废阴极炭固氟率、焙烧矿浸出毒性、废阴极炭中氟化物及氟化物解毒机理进行研究,得出以下结论。

1) 云南某红土镍矿的主要物相为蛇纹石、二氧化硅和磁赤铁矿。废阴极炭的主要物相为碳、氟化钠、氟化钙和冰晶石。

2) 试验表明,在废阴极炭的添加量为 14%,还原温度为 1 250 $^{\circ}\text{C}$,还原时间为 75 min 的还原焙烧条件下, CaCO_3 对红土镍矿还原过程中镍铁精矿中镍、铁品位及回收率的影响明显,在添加 8% CaCO_3 的条件下,精矿中镍和铁品位分别为 5.82% 和 66.23%。

3) CaCO_3 对废阴极炭中氟化物的固定有着明显的促进作用, CaCO_3 通过热分解形成多孔结构的 CaO ,将可溶性氟化物转化为 CaF_2 , CaF_2 与红土镍矿中致密的橄榄石发生反应生成结构疏松的透闪石,从而促进镍铁的还原。添加 8% CaCO_3 时固氟率为 94.9%,固定下来的 F^- 主要存在于渣中,对焙烧矿进行毒性浸出,此时溶液中 F^- 浓度为 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

[参考文献]

[1] 任昊晔. 铝电解废旧阴极中碳和电解质的分离及回收利用[D]. 兰州:兰州交通大学,2018.
REN Haoye. Separation and recycling of carbon and electrolyte in spent potlining [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2018.

[2] 申士富,刘海营,骆有发,等. 铝电解废阴极的矿物学特性研究[J]. 有色金属工程,2020,10(10):80-87.
SHEN Shifu, LIU Haiying, LUO Youfa, et al. Study on mineralogical characteristics of spent cathode from aluminum electrolysis processes[J]. Nonferrous Metal Engineering, 2020, 10(10): 80-87.

[3] 虎兴茂,尚文祥. 铝电解槽废阴极炭块高温处理技术的研究与

应用[J]. 有色冶金节能,2020,36(4):22-25.

HU Xingmao, SHANG Wenxiang. Study and application of high temperature treatment technology of spent cathode carbon block from aluminum reduction cell [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2020, 36(4): 22-25.

- [4] 申士富,刘朋,王金玲,等. 高温法处理铝电解废阴极的机理[J]. 有色金属(冶炼部分),2023(3):61-67.
SHEN Shifu, LIU Peng, WANG Jinling, et al. Mechanism of High Temperature Treatment of Spent Cathode in Aluminum Electrolysis [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(3): 61-67.
- [5] 周流舟,陈毅,李历棋,等. 高温焙烧法处理铝电解废旧阴极炭块[J]. 有色金属(冶炼部分),2023(2):111-116.
ZHOU Liuzhou, CHEN Yi, LI Liqi, et al. Treatment of aluminum electrolytic spent carbon cathode via high-temperature roasting [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023 (2): 111-116.
- [6] 轩红伟,陈喜平,王一飞,等. 铝电解废旧阴极脱氟熟料中氟化钠的浸出性能研究[J]. 轻金属,2022(7):30-34.
XUAN Hongwei, CHEN Xiping, WANG Yifei, et al. Study on leaching performance of sodium fluoride from spent cathode carbon decyanation clinker in aluminum electrolysis [J]. Light Metals, 2022(7): 30-34.
- [7] 袁杰,陈王莹,杨秀龙. 铝电解废旧阴极浮选实验研究[J]. 炭素技术,2022,41(3):49-52,60.
YUAN jie, CHEN Wangying, YANG Xiulong. Study on the flotation of spent cathode carbon block from aluminium electrolysis [J]. Carbon Techniques, 2022, 41(3): 49-52,60.
- [8] 吴国东. 铝电解废旧阴极炭还原贫化艾萨铜熔炼渣及氟固定的研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2021.
WU Guodong. Study on the reduction of depleted ISA copper smelting slag and fluorine fixation by aluminum electrolysis spent cathode carbon [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [9] 陈喜平. 铝电解废槽衬火法处理工艺研究与热工分析[D]. 长沙:中南大学,2009.
CHEN Xiping. Studying on pyro-process for spent potlining and its heat transfer analyzing[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [10] FLORES I V, FRAIZ F, JUNIOR R L, et al. Evaluation of spent pot lining (SPL) as an alternative carbonaceous material in ironmaking processes [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2017: 33-40.
- [11] 邹灏,张寿庭,方乙,等. 中国萤石矿的研究现状及展望[J]. 国土资源科技管理,2012,29(5):35-42.
ZOU Hao, ZHANG Shouting, FANG Yi, et al. Current situation and prospect of fluorite deposit researches in China [J]. Scientific and Technological Management of Land and Resources, 2012, 29(5): 35-42.
- [12] GAO J M, LI W, MA S, et al. Spinel ferrite transformation for

- enhanced upgrading nickel grade in laterite ore of various types [J]. *Minerals Engineering*, 2021, 163(4): 106795.
- [13] GUO Xiaoshuang, LI Zhengyao, HAN Jicai, et al. Petroleum coke as reductant in co-reduction of low-grade laterite ore and red mud to prepare ferronickel: Reductant and reduction effects[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2022, 29(3): 455–463.
- [14] 田庆华, 李中臣, 王亲猛, 等. 红土镍矿资源现状及冶炼技术研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2023, 33(9): 2975–2997.
- TIAN Qinghua, LI Zhongchen, WANG Qinmeng, et al. Present situation of laterite nickel ore resources and research progress of smelting technology [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2023, 33(9): 2975–2997.
- [15] 朱有康, 沈强华, 董梦奇, 等. 红土镍矿冶金工艺现状及前景分析[J]. *矿冶*, 2022, 31(4): 108–113.
- ZHU Youkang, SHEN Qianghua, DONG Mengqi, et al. Status and prospect analysis of metallurgical process of laterite nickel ore [J]. *Mining And Metallurgy*, 2022, 31(4): 108–113.
- [16] TANG Qingyu, WU Kaijia, GAN Min, et al. Developing laterite nickel ore leaching residue as sustainable blast furnace charge [J]. *Journal of Iron and Steel Research (International)*, 2022, 29(11): 1760–1770.
- [17] CAO Shiyuan, CHANG Longjiao, BI Xiaolong, et al. Alkaline hydrothermal treatment and leaching kinetics of silicon from laterite nickel ore[J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2022, 39: 129–138.
- [18] 徐敏, 许茜, 刘日强. 红土镍矿资源开发及工艺进展[J]. *矿产综合利用*, 2009(3): 28–30.
- XU Min, XU Qian, LIU Riqiang. Exploitation of laterite-nickel mineral resources and technology advances [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2009(3): 28–30.
- [19] XUE Yuxiao, ZHU Deqing, PAN Jian, et al. Improving sintering performance of limonitic nickel laterite and reducing carbon emissions via the pellet-sintering process [J]. *JOM*, 2022, 74(4): 1807–1817.
- [20] ANDRADE-VIEIRA L F, DAVIDE L C, GEDRAITE L S, et al. Azevedo H. Genotoxicity of SPL (spent pot lining) as measured by *Tradescantia* bioassays[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011, 74(7): 2065–2069.

Study on detoxification mechanism of laterite nickel ore reducing by spent cathode carbon together with calcareous additives

HUI Shunyao^{1,2}, LI Bo^{1,2}, WEI Yonggang^{1,2}, ZHOU Shiwei^{1,2}, WANG Xun^{1,2}

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory for Clean Utilization of Complex Nonferrous Metal Resources Co-constructed by Province and Ministry, Kunming 650093, China)

Abstract: The spent cathode carbon is a large amount of solid waste produced in the industrial production process of aluminum electrolysis. At present, the main treatment method is stockpiling. The spent cathode carbon is mainly composed of carbon (60% ~ 70%), and also contains some Na_3AlF_6 , NaF , CaF_2 and NaCN . The cyanide and fluoride in the spent cathode carbon will cause serious harm to the environment and are hazardous wastes. At present, there are studies on the use of spent cathode carbon instead of carbonaceous reducing agent for ironmaking, and the related research on the reduction of laterite nickel ore has not been found. In this paper, Yunnan Yuanjiang laterite nickel ore was used as raw material, spent cathode carbon was used as reducing agent, and CaCO_3 was used as additive to study the reduction effect and fluorine fixation effect of spent cathode carbon reduction laterite nickel ore. The results show that under the optimum conditions of spent cathode carbon addition of 14%, reduction temperature of 1 250 °C, reduction time of 75 min and CaCO_3 addition of 8%, the nickel and iron grades of the reduction roasting product are 5.82% and 66.23%, respectively, and the nickel recovery rate is 94.04%. The fluorine fixation rate was 94.9%, and the concentration of F^- in the toxic leaching solution was 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, which was far less than the emission requirement of 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Under the condition of reduction roasting, CN^- in waste cathode carbon generates CO_2 and N_2 , F^- remains in the form of CaF_2 in the roasted ore, and can be used as a flux to reduce the melting point of ferronickel alloy, which is beneficial to the treatment of roasted ore in the later stage. This study provides a new idea for the harmless treatment of spent cathode carbon.

Key words: spent cathode carbon; laterite nickel ore; fluoride; cyanide; CaCO_3 ; CaF_2 ; fluoride fixation rate; hazardous waste