

# NaFeS<sub>2</sub>强化褐铁矿型红土镍矿固态还原富集镍钴的研究<sup>①</sup>

肖仁栋, 陈靖, 胡美世, 许斌, 罗骏, 张鑫, 饶明军

(中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南长沙 410083)

**摘要:** 以 NaFeS<sub>2</sub> 为添加剂, 研究了 NaFeS<sub>2</sub> 用量对红土镍矿固态还原-磁选富集镍、钴及红土镍矿还原行为的影响。结果表明, 随着 NaFeS<sub>2</sub> 添加量增加, 还原过程红土镍矿的软熔特性温度相应降低, 还原所得 Ni-Co-Fe 合金颗粒随之增大; 添加 10% NaFeS<sub>2</sub> 时, 镍、钴的富集和回收效果好, 红土镍矿经压团于 1 100 °C 还原 60 min, 再经磨矿-磁选可获得 Ni、Co、Fe 品位分别为 7.89%、0.66%、74.01%, Ni、Co、Fe 回收率分别为 97.13%、86.78%、35.81% 的优质镍钴铁粉产品。

**关键词:** 红土镍矿; 添加剂; 还原焙烧; NaFeS<sub>2</sub>; 镍钴铁粉; 固态还原; 磁选; 镍; 钴

中图分类号: TD982

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.01.022

文章编号: 0253-6099(2024)01-0100-05

## Enrichment of Nickel and Cobalt by Solid-State Reduction of Limonite-Type Nickel Laterite Ore Enhanced by NaFeS<sub>2</sub>

XIAO Rendong, CHEN Jing, HU Meishi, XU Bin, LUO Jun, ZHANG Xin, RAO Mingjun

(School of Minerals Processing & Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

**Abstract:** The effects of the amount of NaFeS<sub>2</sub>, which was used as an additive, on solid-state reduction and magnetic separation for enrichment of nickel and cobalt, and also the reduction behavior of nickel laterite ore were studied. The results show that with the increase of NaFeS<sub>2</sub> addition, the softening and melting temperature of nickel laterite ore decreases correspondingly during the reduction process; while particles of the Ni-Co-Fe alloy obtained by reduction increase accordingly. The enrichment and recovery effects of nickel and cobalt will be better by adding 10% NaFeS<sub>2</sub>. The nickel laterite ore, after being pressed into briquettes, was subjected to reduction at 1 100 °C for 60 min, followed by a process of grinding and magnetic separation, resulting in a high quality nickel-cobalt-iron powder grading 7.89% Ni, 0.66% Co and 74.01% Fe, at corresponding recoveries of 97.13%, 86.78% and 35.81%.

**Key words:** nickel laterite ore; additive; reduction roasting; NaFeS<sub>2</sub>; Ni-Co-Fe powder; solid state reduction; magnetic separation; Ni; Co

镍和钴是新能源产业不可或缺的战略金属, 动力电池用镍占比预计从 2020 年的 7% 增至 2040 年的 31%, 与此同时钴需求年均增长率也将高于 13%<sup>[1-2]</sup>。当前以高压酸浸法为代表的湿法工艺可实现红土镍矿中镍、钴的提取, 生产电池级镍钴硫酸盐, 但存在酸浸渣排放量大(约 120 t<sub>渣</sub>/t<sub>镍</sub>)、污染隐患严重、生产控制困难等突出问题<sup>[3-4]</sup>。

红土镍矿经固态还原-磁选获得的镍钴铁粉是制备镍钴硫酸盐的优质原料, 能有效满足动力电池产业的镍钴需求<sup>[5-6]</sup>。磁选可使大部分脉石和铁氧化物进

入尾矿, 实现酸浸渣的源头减量; 同时镍钴铁粉颗粒小、活性高, 常压酸浸即可使镍、钴高效溶出, 避免了高压酸浸工艺存在的设备腐蚀、安全隐患等问题, 应用前景广阔<sup>[7-8]</sup>。

已有研究发现, 含钠、硫组分的添加剂能强化固态还原的富集效果<sup>[9-10]</sup>。同时, 高硫铝土矿生产氧化铝、铅酸电池碱熔回收铅及其他有色金属冶炼过程产生的多硫铁钠脱硫渣, 因碱性大、含硫量高而难以处理, 但该特性也使其能用作固态还原添加剂<sup>[11-12]</sup>。为研究该类废渣作为还原添加剂的可行性, 本文通过合成该

① 收稿日期: 2023-08-14

基金项目: 国家自然科学基金(52174288, 51804346)

作者简介: 肖仁栋(1998—), 男, 安徽芜湖人, 硕士研究生, 主要研究方向为镍钴资源提取和矿产资源高效利用。E-mail: xiaord135@163.com

通信作者: 饶明军(1984—), 男, 江西广丰人, 博士, 教授, 主要研究方向为复杂铁矿、二次资源清洁高效利用。E-mail: mj.rao@csu.edu.cn

类渣的主要成分 NaFeS<sub>2</sub>, 研究了 NaFeS<sub>2</sub> 用量对镍钴铁粉产品的影响, 并对 NaFeS<sub>2</sub> 强化红土镍矿固态还原的机制进行了探讨, 旨在制备高品质镍钴铁粉, 为后续工艺改进提供理论支撑。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

NaFeS<sub>2</sub> 合成所用九水合硝酸铁、九水合硫化钠、氢氧化钠、无水乙醇和二硫化碳均为分析纯, 试验所用氮气纯度为 99.99%。还原焙烧所用无烟煤试验前破碎至 -74 μm, 其固定碳、挥发分、灰分含量分别为 83.8%、4.9%、10.2%。

红土镍矿来自印度尼西亚, 其主要化学成分见表 1。该矿物属于褐铁矿型红土镍矿, 使用前磨细至 -74 μm 粒级占 90%。该红土镍矿中铁、镍化学物相分析结果分别见表 2~3。铁主要以针铁矿形式存在, 占比达 99.06%; 镍主要赋存于铁氧化物中, 分布率达 95.62%。

表 1 红土镍矿主要化学成分(质量分数) %

Ni	Co	TFe	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	烧失
1.307 2	0.14	42.43	9.60	4.82	3.44	0.75	3.19	0.24	13.02

表 2 红土镍矿中铁主要赋存状态及含量分布

铁物相	含量/%	分布率/%
针铁矿中铁	42.03	99.06
赤铁矿中铁	0.15	0.35
硫化物中铁	0.14	0.33
硅酸盐中铁	0.11	0.26
合计	42.43	100.00

表 3 红土镍矿中镍主要赋存状态及含量分布

镍物相	含量/%	分布率/%
铁氧化物中镍	1.25	95.62
硅酸盐中镍	0.046	3.52
硫化镍中镍	0.010	0.77
硫酸镍中镍	0.001 2	0.09
合计	1.307 2	100.00

### 1.2 实验方法

将氢氧化钠溶液倒入硝酸铁溶液中并搅拌均匀, 再倒入硫化钠溶液并搅匀, 待黑色固体沉淀后, 过滤并用无水乙醇和二硫化碳洗涤即可获得 NaFeS<sub>2</sub>。最后将 NaFeS<sub>2</sub> 置于卧式管炉中, 在氮气气氛下于 180 ℃ 烘干即可<sup>[13]</sup>。

向红土镍矿中加入 4%(质量分数)无烟煤和不同用量 NaFeS<sub>2</sub>, 混匀, 压制成团块, 经真空烘干 2 h 后, 取

干燥团块置于带盖石墨坩埚中, 于 1 100℃ 马弗炉内焙烧 60 min。还原试验结束后, 将石墨坩埚埋入煤粉中冷却。取部分焙烧矿于矿浆浓度 50% 条件下湿磨至 -43 μm 粒级占 90%, 并使用湿式磁选管(XCGS-73 型)于磁场强度 80 kA/m 条件下对矿浆进行磁选分离。

通过化学分析法测定各样品 Fe、Ni 和 Co 含量; 采用 X 射线衍射仪(德国普鲁克 Advance D8 型)测定还原产物物相组成; 采用比饱和磁化强度测量仪(美国 LakeShore 7404 型)分析还原产物的磁滞回线; 采用扫描电镜(捷克 TESCAN MIRA3 LMH/LMU 型)分析还原产物中各主要元素的分布状态和合金颗粒大小; 采用 YX-HRD3000 型矿物熔点炉测定配加不同用量 NaFeS<sub>2</sub> 红土镍矿的还原软熔特性温度。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 NaFeS<sub>2</sub> 的表征

合成 NaFeS<sub>2</sub> 产品的 X 射线衍射分析结果如图 1 所示。该产品物相组成单一, 特征峰与 NaFeS<sub>2</sub> 标准峰位一致, 说明合成产品纯度高。

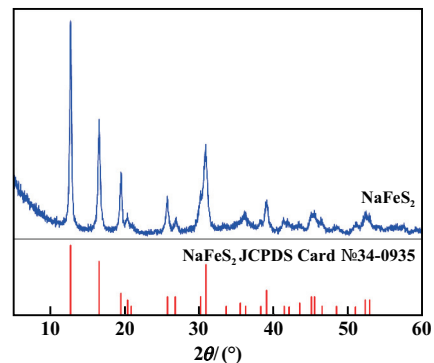


图 1 NaFeS<sub>2</sub> 的 X 射线衍射图

### 2.2 还原焙烧-磁选分离试验

图 2 为 NaFeS<sub>2</sub> 用量对红土镍矿还原焙烧-磁选效果的影响。不添加 NaFeS<sub>2</sub> 时, 磁选产品镍和钴品位分别为 2.52% 和 0.23%, 富集效果差。添加 10% NaFeS<sub>2</sub> 后, 镍和钴品位分别增至 7.89% 和 0.66%, 对应回收率分别为 97.13% 和 86.78%。磁选精矿铁品位随着 NaFeS<sub>2</sub> 用量增加呈现上升趋势, NaFeS<sub>2</sub> 用量 10% 时, 铁品位 74.01%、回收率 35.81%。

NaFeS<sub>2</sub> 用量增加时, 铁金属化率下降, 表明 NaFeS<sub>2</sub> 能抑制铁的金属化, 减少 Ni-Co-Fe 合金中铁的含量。现有研究证明, 添加硫化物可使红土镍矿在还原过程中生成低熔点硫化物液相, 促进合金颗粒的聚集与生长<sup>[14]</sup>。过高的 NaFeS<sub>2</sub> 用量使较多的脉石矿物和 FeS 黏附于合金颗粒, 影响磨矿和磁选分离效果, 导致磁选

精矿镍、钴品位下降。

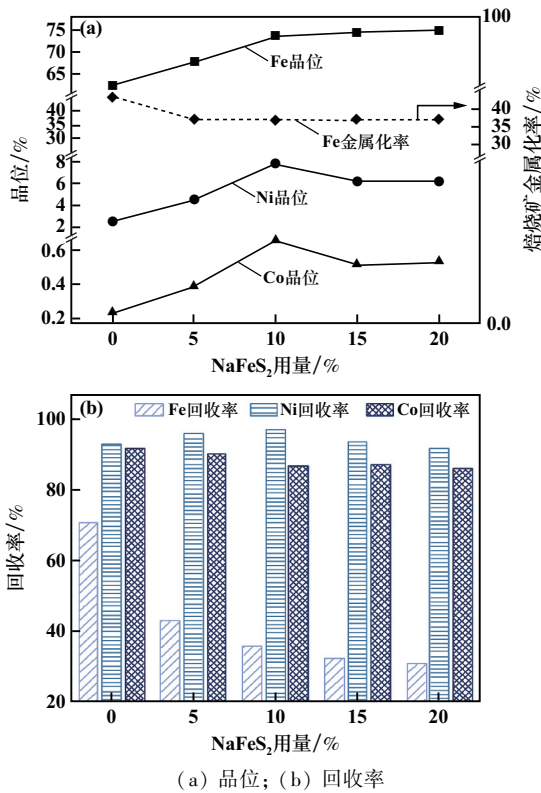


图2 NaFeS<sub>2</sub>用量对红土镍矿还原焙烧-磁选分离效果的影响

### 2.3 物相转变规律

采用X射线衍射分析了不同用量NaFeS<sub>2</sub>还原产物的物相组成,结果如图3所示。

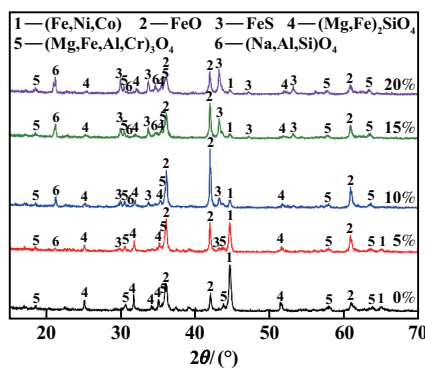
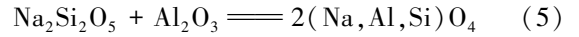
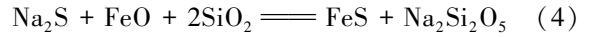
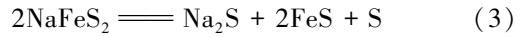
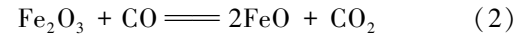
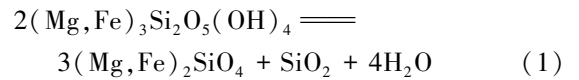


图3 不同用量NaFeS<sub>2</sub>还原产物XRD图谱

由图3可知,添加NaFeS<sub>2</sub>后,开始出现FeS,其峰强度随NaFeS<sub>2</sub>用量升高而增加,Ni-Co-Fe合金的峰强度相应降低,表明添加NaFeS<sub>2</sub>能抑制金属铁的生成量。由于还原煤用量较少,大部分铁氧化物仅被还原至FeO阶段,只有少量被还原至金属态。不添加NaFeS<sub>2</sub>时,蛇纹石在焙烧时通过反应(1)形成镁铁橄榄石((Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>);添加NaFeS<sub>2</sub>后,仍会生成镁铁橄榄石,但原矿中部分硅酸盐在焙烧时转变为霞石

((Na,Al,Si)O<sub>4</sub>) (反应(2)~(5)),其峰强度随NaFeS<sub>2</sub>用量增加而升高。原矿所含Cr、Al在还原焙烧后主要以尖晶石形式存在,伴有Mg、Fe元素的固溶。



不同用量NaFeS<sub>2</sub>还原产物的磁滞回线见图4。还原产物的饱和磁化强度随NaFeS<sub>2</sub>用量增加逐渐降低,与图2中铁金属化率的变化规律一致。这说明NaFeS<sub>2</sub>用量提高,金属铁硫化程度加深,铁金属化率下降。

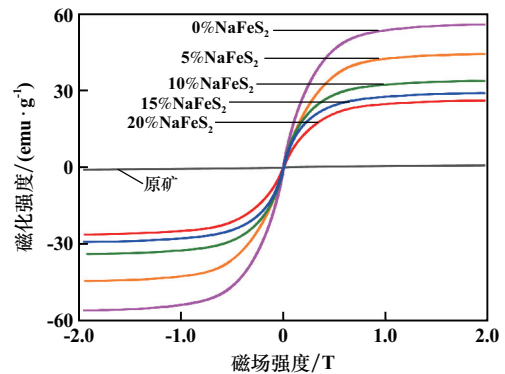


图4 不同用量NaFeS<sub>2</sub>还原产物的磁滞回线

### 2.4 还原团块元素分布状态

图5为添加10%NaFeS<sub>2</sub>还原产物的元素分布状态。金属颗粒较少,FeO大量存在,Ni、Co存在于金属铁中;FeS分布广泛,晶粒细长,环绕Ni-Co-Fe合金和FeO,说明FeS在焙烧过程中主要以液相形式存在。因液相的传质速率远高于固相,FeS的广泛分布能促进金属颗粒的聚集与生长。同时,低熔点液相还能堵塞孔隙,抑制还原气体的扩散,抑制金属铁的生成<sup>[15]</sup>。外层硅酸盐矿物主要为霞石,且与镁铁橄榄石紧密接触,外层硅酸盐因与NaFeS<sub>2</sub>反应而在焙烧过程转变为霞石,未与NaFeS<sub>2</sub>反应的内层硅酸盐则转化为镁铁橄榄石。

不同用量NaFeS<sub>2</sub>还原产物的显微结构见图6。由图6可知,不添加NaFeS<sub>2</sub>时,合金颗粒微小,矿石内部结构致密,矿石间存在缝隙,说明还原过程无明显液相生成,导致合金颗粒难以聚集长大。添加10%NaFeS<sub>2</sub>时,Ni-Co-Fe合金颗粒增至30 μm,Ni-Co-Fe合金和FeO颗粒的外形圆润,与脉石矿物的区分界限明显,无独立矿石存在,但有大面积孔洞产生,说明添加NaFeS<sub>2</sub>加强

了还原过程中红土镍矿的流动性,促进了合金颗粒的聚集生长。添加 20% NaFeS<sub>2</sub> 时, Ni-Co-Fe 合金和 FeS 颗粒进一步增大,致密的镁铁橄榄石有所减少,霞石物相显著增多,说明 NaFeS<sub>2</sub> 用量上升,促进了霞石的生成,进一步提高了还原过程中红土镍矿的流动性。

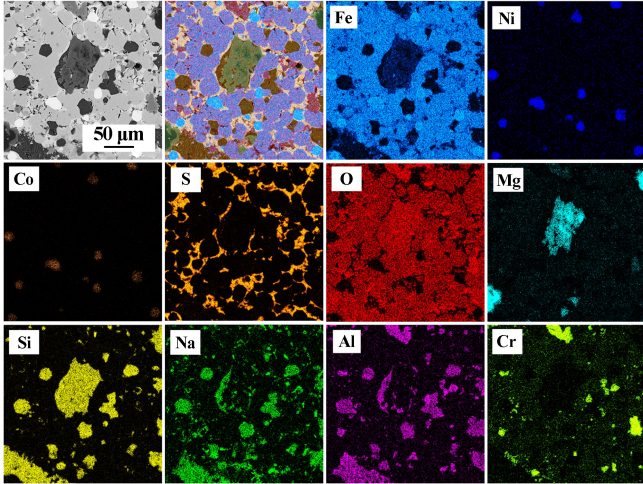
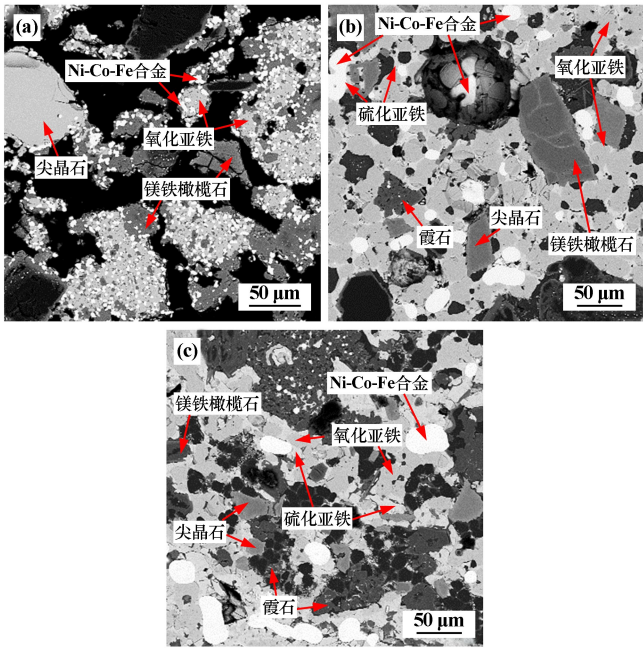


图 5 添加 10% NaFeS<sub>2</sub> 还原产物的元素分布图



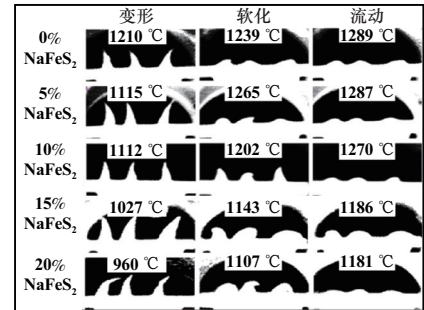
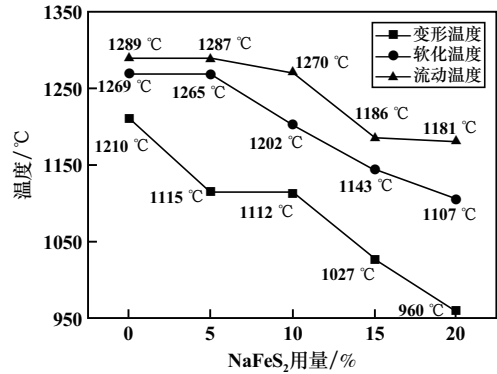
(a) 0%; (b) 10%; (c) 20%

图 6 不同用量 NaFeS<sub>2</sub> 还原产物的显微结构

### 2.5 还原软熔特性

图 7 为不同 NaFeS<sub>2</sub> 用量条件下红土镍矿还原过程中软熔特性温度的变化情况。从图 7 可知,随着 NaFeS<sub>2</sub> 用量提高,红土镍矿还原过程中软熔特性温度(变形温度、软化温度和流动温度)下降。不添加 NaFeS<sub>2</sub> 时,还原过程红土镍矿变形温度为 1 210 ℃,远高于试验温度,不利于 Ni-Co-Fe 合金颗粒的聚集长大;添加 10%

NaFeS<sub>2</sub> 时,变形温度降至 1 112 ℃;添加 20% NaFeS<sub>2</sub> 时,变形温度降至 960 ℃,软化温度与流动温度也相应地有所下降。添加 NaFeS<sub>2</sub> 能有效降低红土镍矿的软熔特性温度<sup>[16]</sup>。



配加不同用量 NaFeS<sub>2</sub> 的红土镍矿三角锥外形变化

图 7 NaFeS<sub>2</sub> 用量对红土镍矿还原过程软熔特性温度的影响

## 3 结 语

1) 针对 Ni、Co、Fe 含量分别为 1.31%、0.14%、42.53% 的褐铁矿型红土镍矿,添加 10% NaFeS<sub>2</sub> 和 4% 无烟煤于 1 100 ℃ 焙烧 60 min,再经磨矿-磁选分离,能获得 Ni、Co、Fe 品位分别为 7.89%、0.66%、74.01%,对应回收率分别为 97.13%、86.78%、35.81% 的镍钴铁粉产品。

2) 添加 NaFeS<sub>2</sub> 后还原过程生成低熔点铁硫化物和霞石,抑制了镁铁橄榄石的形成和铁的金属化,降低了红土镍矿的软熔特性温度,促进了 Ni-Co-Fe 合金颗粒的聚集生长。

3) 通过选择性固态还原-磁选分离可将红土镍矿中大部分脉石矿物和铁氧化物选入尾矿,获得高镍高钴含量的镍钴铁粉。进一步通过常压硫酸浸出、除杂净化可生产电池级硫酸镍、硫酸钴。

### 参考文献:

[1] Gifford S. Lithium, cobalt and nickel: The gold rush of the 21st century[J]. Changes, 2022, 225: 1-6.

- [2] Fisher H. Cobalt market report 2021 [R]. London: Commodity Research Unit, 2022.
- [3] 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.
- [4] 张振芳,陈秀法,李仰春,等. “双碳”目标下镍资源的综合利用发展趋势[J]. 矿产综合利用, 2022(2):31-39.
- [5] Vahed A, Mackey P J, Warner A E M. A review of nickel pyrometallurgy over the past 50 years with special reference to the former Inco Ltd and Falconbridge Ltd [C]//The 5th International Symposium on Nickel and Cobalt. Springer International Publishing, 2021:41-62.
- [6] Crundwell F, Moats M, Ramachandran V, et al. Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals [M]. Elsevier, 2011.
- [7] 饶明军. 红土镍矿选择性还原/硫化制备粗镍铁的基础与新工艺研究 [D]. 长沙:中南大学, 2014.
- [8] RAO M J, CHEN J, ZHANG T, et al. Atmospheric acid leaching of powdery Ni-Co-Fe alloy derived from reductive roasting of limonitic laterite ore and recovery of battery grade iron phosphate [J]. Hydro-metallurgy, 2023,218:106058.
- [9] JIANG M, SUN T, LIU Z, 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.
- [10] LI G H, RAO M J, JIANG T, et al. Innovative process for preparing ferronickel materials from laterite ore by reduction roasting-magnetic separation [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011,21(12):3137-3142.
- [11] ZHOU X J, TAN F, CHEN Y L, et al. Thermodynamic analysis of Na-S-Fe-H<sub>2</sub>O system for Bayer process [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022,32(6):2046-2060.
- [12] LI X, FEI N, JIE T, et al. Removal of S<sup>2-</sup> ion from sodium aluminate solutions with sodium ferrite [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016,26(5):1419-1424.
- [13] Taylor P, Shoesmith D W. The nature of green alkaline iron sulfide solutions and the preparation of sodium iron (III) sulfide, NaFeS<sub>2</sub> [J]. Canadian Journal of Chemistry, 1978,56(22):2797-2802.
- [14] RAO M J, LI G H, ZHANG X, et al. Reductive roasting of nickel laterite ore with sodium sulfate for Fe-Ni production. Part I: Reduction/sulfidation characteristics [J]. Separation Science and Technology, 2016,51(8):1408-1420.
- [15] German R M, Suri P, Park S J. Liquid phase sintering [J]. Journal of Materials Science, 2009,44:1-39.
- [16] 毛瑞,张建良,刘征建,等. 红土镍矿软熔性能及还原过程研究 [J]. 矿冶工程, 2013,33(6):57-61.

引用本文:肖仁栋,陈靖,胡美世,等. NaFeS<sub>2</sub> 强化褐铁矿型红土镍矿固态还原富集镍钴的研究 [J]. 矿冶工程, 2024,44(1):100-104.

(上接第99页)

- [16] Hadi S, Fauzi A, Widiyati I, et al. The role of phosphate solubilizing bacteria from Rhizosphere of upland rice in the growth and yield of upland rice on ultisol soil [C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2021,653(1):012110.
- [17] WANG K, LIU Y, SONG Z, et al. Chelator complexes enhanced *Amaranthus hypochondriacus* L. phytoremediation efficiency in Cd-contaminated soils [J]. Chemosphere, 2019,237:124480.
- [18] Jeong S, Moon H S, Shin D, et al. Survival of introduced phosphate-solubilizing bacteria (PSB) and their impact on microbial community structure during the phytoextraction of Cd-contaminated soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013,263:441-449.
- [19] CHEN L, LUO S, LI X, et al. Interaction of Cd-hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. and functional endophyte *Pseudomonas* sp. Lk9 on soil heavy metals uptake [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2014,68:300-308.
- [20] DING Y, SONG Z, FENG R, et al. Interaction of organic acids and pH on multi-heavy metal extraction from alkaline and acid mine soils [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2014,11:33-42.
- [21] ZENG F, ALI S, ZHANG H, et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants [J]. Environmental Pollution, 2011,159(1):84-91.
- [22] 韦春媛,严青. 金盏菊和龙葵对土壤中镉的耐受性和富集特征研究 [J]. 矿冶工程, 2022,42(3):108-111.
- [23] 李晓宝,董焕焕,任丽霞,等. 螯合剂修复重金属污染土壤联合技术研究进展 [J]. 环境科学研究, 2019,32(12):1993-2000.
- [24] 张之浩,李威. 活性炭联合植物修复对水中铬的去除效果 [J]. 矿冶工程, 2021,41(4):113-116.

引用本文:彭鑫,朱逸纯,杨远,等. 解磷菌联合绿色活化剂对黑麦草累积土壤中镉的影响 [J]. 矿冶工程, 2024,44(1):95-99.