

从蛇纹石中分离回收镍并协同矿化 CO₂

陈升国^{1,2}, 冯小波¹, 马代强¹, 甘代福¹, 陈燕¹, 袁增^{1,3}, 曹雯³, 刘清才³

(1. 中国石油西南油气田分公司 重庆气矿, 重庆 400707;

2. 重庆燃气集团股份有限公司, 重庆 400020;

3. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要:研究了采用绿矾焙烧—水浸—碳酸铵沉淀工艺从蛇纹石中分离回收镁和镍并矿化封存 CO₂。考察了硫酸化焙烧过程中焙烧温度、绿矾/蛇纹石质量比、焙烧时间对镁和镍浸出率的影响,以及矿化反应(生成碳酸镁沉淀)过程中碳酸铵质量浓度、矿化温度对水浸后液中镁、镍沉淀率的影响。探讨了碳酸铵质量浓度及矿化温度对金属离子沉淀行为和沉淀物微观形貌的影响规律。结果表明:在焙烧温度 670 °C、绿矾/蛇纹石质量比 5/1、焙烧时间 90 min 最佳条件下,镁、镍浸出率分别为 89% 和 85%;矿化反应中,在碳酸铵质量浓度 150 g/L、矿化温度 80 °C 条件下, Ni²⁺ 沉淀率 < 5%, Mg²⁺ 沉淀率为 97%, Fe³⁺ 全部沉淀;随碳酸铵质量浓度增大,沉淀产物发生了 Ni₆Fe₂(CO₃)(OH)₁₆ · 4H₂O 到 MgCO₃ · 3H₂O 再到 (NH₄)₂Mg(CO₃)₂ · 3H₂O 的转变;随矿化温度升高,沉淀产物从 (NH₄)₂Mg(CO₃)₂ · 3H₂O 逐渐转变成 Mg₅(CO₃)₄(OH)₂ · 4H₂O;低温下碳酸镁沉淀的微观形貌呈棒状,而高温下呈片状。试验结果可为蛇纹石中提取镍、后续 CO₂ 减排工艺和工业固废绿矾的高效利用提供一种新思路。

关键词:蛇纹石;工业绿矾;CO₂;协同矿化;封存;镁;镍;回收

中图分类号:TF803.21;TF815;X513 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2025)01-0065-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.01.010

随着化石燃料的大量使用,二氧化碳排放量逐渐增大^[1-3]。截至 2023 年,大气中的二氧化碳浓度已超过 4×10^{-6} ,且正以每年 2.8×10^{-8} 速度持续增加^[4-5]。因此,减少二氧化碳排放对于保护生态环境,实现可持续发展具有至重要意义。二氧化碳捕集与封存(CCS)技术通过捕集工厂产生的二氧化碳并以各种方式进行存储,以防止其释放到大气中^[6-7],是目前大规模减少二氧化碳排放最经济可行的方法之一。二氧化碳矿化封存是通过其与含钙或镁的矿物发生化学反应,将二氧化碳永久性存储为稳定的碳酸盐矿物的过程^[8]。与其他封存方法相比,该法避免了二氧化碳泄漏监测,并生成了增值的碳酸盐产品,因此具有大规模工业应用潜力。

蛇纹石(Mg₃Si₂O₅(OH)₄)是一种储量丰富的水合镁硅酸盐矿物,从中提取镁后溶液已广泛应用于矿化封存二氧化碳^[9-11]。该工艺具有反应条件简单、转化率高等优点,但存在分解蛇纹石的酸碱试剂消耗量大,成本较高等缺点^[12-14]。因此,进一步探索廉价高效的矿物提取和碳酸化试剂尤为重要。另外,若能在矿物提取和二氧化碳矿化封存的过程中,同时实现镍等有价值元素的回收,将有利于提升该工艺的经济性和可持续性,从而为其在实际应用中的推广奠定坚实基础。

绿矾(主要成分为 FeSO₄ · 7H₂O)是硫酸法生产二氧化钛过程中排放的固废之一,每生产 1 t 二氧化钛会产生 3.5 t 左右的绿矾^[15-16]。2023 年,我国排放的绿矾超过 1 000 万 t。如能对将这

收稿日期:2024-07-10

第一作者简介:陈升国(1984—),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为燃气运营安全管理和能源利用。

通信作者简介:曹雯(2001—),女,硕士研究生,主要研究方向为资源循环及综合利用。E-mail:CaoW@stu.cqu.edu.cn。

些绿矾进行合理利用,不仅能避免资源浪费,还能为企业创造一定经济效益。因此,试验以工业固废绿矾作为硫酸化焙烧试剂,研究了采用焙烧—水浸—碳酸铵沉淀工艺从低品位蛇纹石中提取并分离镁和镍,同时实现 CO₂ 矿化封存。考察了不同焙烧工艺参数对金属浸出率的影响,探究了浸出液矿化过程中不同金属离子的沉淀行为,以期通过利用绿矾硫酸化焙烧蛇纹石提取有价金属,实现以废治废的目的,在利用蛇纹石中的镁矿化封存 CO₂ 的同时,力求将镍损失降至最低,以确保资源的高效利用。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂及设备

蛇纹石:来自中国四川省攀枝花市某公司,矿石样品经过破碎机破碎,筛分为不同粒径的颗粒。

绿矾:来自中国四川省攀枝花市某公司,为硫酸法生产钛白的副产物。

蛇纹石和工业绿矾主要化学成分见表 1, XRD 分析结果如图 1、2 所示。蛇纹石的矿物组成主要为 Mg₃Si₂O₅(OH)₄, 工业绿矾的主要物相为 FeSO₄·7H₂O, 还可能存在少量 FeSO₄·H₂O。

表 1 蛇纹石和工业绿矾的主要化学组成

原料	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NiO	Cr ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂	其他
蛇纹石	50.27	34.35	6.31	1.86	0.83	0.50	—	—	5.88
工业绿矾	—	2.00	48.70	—	—	—	47.28	1.43	0.59

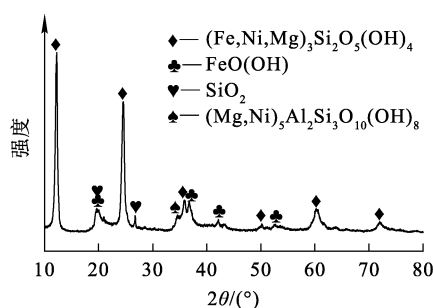


图 1 蛇纹石的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of serpentine

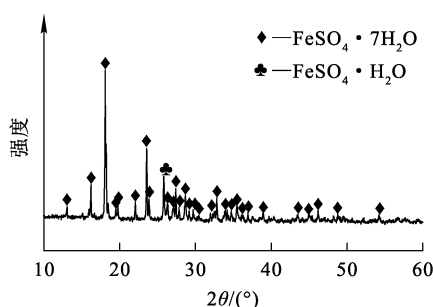


图 2 工业绿矾的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of green vitriol

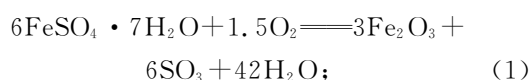
主要试剂:碳酸铵((NH₄)₂CO₃),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;纯水(H₂O),实验室自制。

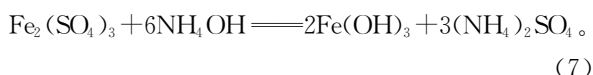
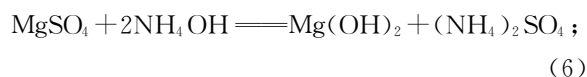
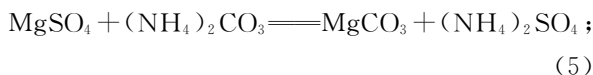
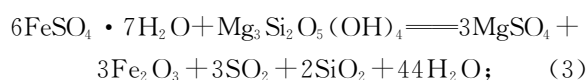
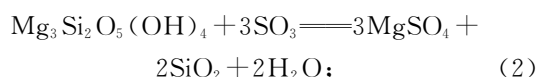
主要分析仪器:电感耦合等离子体发射光谱

仪(ICP-OES, Optima 8300DV, PE 公司,美国),用于分析溶液中金属离子浓度;扫描电子显微镜(SEM-EDS, JSM-IT500HR, 日本),用于观察原料和矿化产物的微观形貌;X 射线衍射仪(D2-Phaser, 布鲁克,德国),用于测定原料和矿化产物的矿物学组成,测试电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, Cu Kα 为辐射源,散度狭缝固定为 0.38 mm,扫描速度为 0.02°/s, 2θ 范围为 5°~80°;X 射线荧光光谱仪(S8 Tiger, Bruker, 德国),用于分析原料的化学成分,电压为 50 kV,管电流为 40 mA,照射孔直径为 20 mm;热重分析仪(Pyris1, PerkinElmer, 美国),用于测定原料和矿化产物的热失重特性,坩埚为 Al₂O₃ 锅,吹扫气体为 N₂,测试温度范围为 20~1 000 °C,加热速率为 10 °C/min。

1.2 试验原理与方法

利用绿矾受热分解释放的 SO₃ 破坏蛇纹石中的硅酸盐结构,将蛇纹石中镁、镍元素转变成硫酸盐。焙烧后蛇纹石进行水浸,易溶于水的镁、镍硫酸盐会进入溶液,与固体残渣分离。利用配制的 (NH₄)₂CO₃ 溶液与蛇纹石水浸液反应,既可封存 CO₂,还能实现镍的分离提纯。所涉及的化学反应式如下:





在焙烧试验中,首先将工业绿矾在烘箱中于 80 °C 下烘干 48 h,然后研磨至粒径小于 150 μm;按一定质量比混合蛇纹石和绿矾,放入带盖的 50 mL 陶瓷坩埚中;样品在烘箱(合肥科晶材料技术有限公司的 KSL-1200 型马弗炉)中以 10 °C/min 的速率升温至目标温度,恒温反应一段时间;待冷却后取出,在固液质量体积比为 1:10、浸出温度 80 °C、浸出时间 60 min 条件下加入纯水浸出焙烧渣;浸出结束后用真空过滤泵抽滤,得到主要成分为 Fe₂O₃ 的滤渣和含硫酸镁和硫酸镍的滤液。通过 ICP-OES(Optima 8000)测定滤液中金属离子浓度,用式(8)计算蛇纹石中金属元素浸出率 x ,用式(9)计算绿矾分解率 y 。

$$x = \frac{\rho_B V}{m_1 \omega_{B1}} \times 100\%. \quad (8)$$

式中: m_1 —蛇纹石质量,g; ω_{B1} —蛇纹石中金属元素质量分数,%; ρ_B —浸出液中金属离子质量浓度,g/L; V —浸出液体积,L。

$$y = \left(1 - \frac{\rho(\text{Fe}^{3+})V}{m_2 \omega_2}\right) \times 100\%. \quad (9)$$

式中: $\rho(\text{Fe}^{3+})$ —浸出液中 Fe³⁺ 质量浓度,g/L; m_2 —绿矾质量,g; ω_2 —绿矾中铁元素质量分数,%。

工业上常用冷氨溶液捕集烟气中的 CO₂,得到含有 NH₄⁺、[NH₃]、CO₃²⁻、HCO₃⁻ 的捕集溶液。用 CO₂ 捕集液作为矿化反应碳源,与含有 MgSO₄、NiSO₄、Fe₂(SO₄)₃ 的滤液进行碳酸化反应。碳酸化试验在三颈圆底烧瓶中进行,将烧瓶固定在恒温水浴锅中,并利用转子电磁搅拌。将 100 mL 蛇纹石水浸液倒入反应器中。将碳酸铵溶解在 4% 的氨溶液中,模拟不同浓度的 CO₂ 捕集溶液。抽取 100 mL (NH₄)₂CO₃ 溶液倒入三颈

烧瓶,与水浸液充分混合,在不同温度下反应 120 min。然后利用真空抽滤分离滤液和沉淀物。沉淀物在 30 °C 下干燥 100 h 后进行表征。用式(10)计算金属沉淀率 z :

$$z = \left(1 - \frac{\rho_{B1} V_1}{\rho_B V}\right) \times 100\%. \quad (10)$$

式中: ρ_{B1} —矿化反应后液中金属离子质量浓度,g/L; V_1 —矿化后液体积,L。

2 试验结果与讨论

2.1 焙烧工艺条件对镁、镍浸出率的影响

2.1.1 焙烧温度

通过热力学计算和探索试验可知,绿矾发生分解的焙烧温度区间为 550~700 °C^[16]。在蛇纹石与绿矾质量比 1:6、焙烧时间 90 min 条件下焙烧,再将焙烧渣在固液质量体积比 1:10、浸出温度 80 °C、浸出时间 60 min 条件下水浸,考察焙烧温度对镁、镍浸出率的影响,试验结果如图 3 所示。

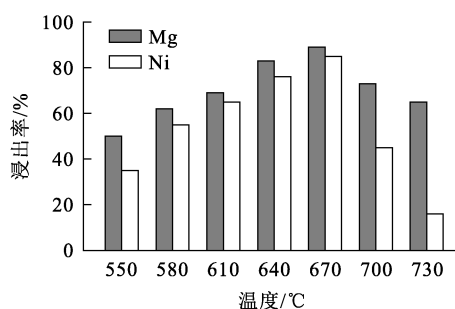


图 3 焙烧温度对镁、镍浸出率的影响

Fig. 3 Effect of roasting temperature on leaching rates of magnesium and nickel

由图 3 看出:焙烧温度较低时,镁、镍硫酸盐化转变程度低,浸出率也较低,这是因为温度较低时,绿矾受热分解缓慢且不完全,导致与蛇纹石进行硫酸化反应的 SO₂ 不足,从而影响浸出率;焙烧温度升至 670 °C 时,镁、镍浸出率达最高,分别为 90% 和 85%;但焙烧温度超过 670 °C 时,镁、镍浸出率反而下降,特别是镍浸出率下降比镁更为迅速,这主要是因为温度过高时,绿矾会快速分解,大量 SO₂ 在短时间内释放,未与蛇纹石反应充分就逸出,导致浸出率下降。因此,确定 670 °C 为最佳焙烧温度。

不同焙烧温度下焙烧渣的 XRD 图谱如图 4 所示。可以看出:不同焙烧温度下焙烧渣的 XRD 图谱中均未出现蛇纹石的特征峰,说明蛇纹石硅酸盐骨架结构被完全破坏;焙烧渣主要物相均为赤铁矿(Fe_2O_3)和硫酸镁(MgSO_4),由于硫酸镍含量过低,因此没有检测到对应的特征峰;550 °C 焙烧渣的图谱中出现了 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的特征峰,表明绿矾在低温下分解不完全,部分 FeSO_4 转变为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,导致 SO_2 释放量减少,这与低温下镁、镍浸出率较低相吻合;随焙烧温度升高, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的特征峰强度逐渐减弱,并在 730 °C 时完全消失,此时绿矾热分解率约为 100%。值得注意的是,温度高于 670 °C 时,镁、镍浸出率降低,这可能是由于从蛇纹石中提取的硫酸盐(MgSO_4 、 NiSO_4)与 SiO_2 和 Fe_2O_3 在高温下反应形成了不溶性尖晶石 MgFe_2O_4 或 NiFe_2O_4 ,造成金属浸出率降低。

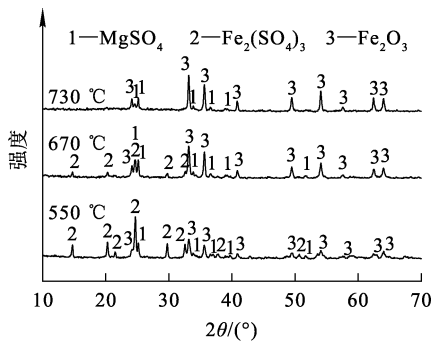


图 4 不同焙烧温度下焙烧渣的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of calcine obtained at different roasting temperatures

为了确认尖晶石是否形成,用分析纯 MgSO_4 、 NiSO_4 、 FeSO_4 设计了一组试验,控制三者质量比为 1 : 1 : 2,在 850 °C 下保温 120 min,再用去离子水浸出。所得浸出残渣及 670 °C 焙烧水浸渣的 XRD 图谱如图 5、6 所示。可以看出: MgSO_4 - NiSO_4 - FeSO_4 体系的图谱中检测到了 MgFe_2O_4 的特征峰,说明焙烧温度过高时会生成不溶性尖晶石。虽然有文献提到该温度下能生成 NiFe_2O_4 ^[17-18],但由于 NiFe_2O_4 的特征峰和 MgFe_2O_4 重合度很高,且镍含量很少,所以无法确定是否存在 NiFe_2O_4 。另外,文献[19]提到, NiSO_4 在 650~700 °C 时会分解为 NiO ,因此推断,当焙烧温度高于 650 °C 时, NiSO_4 也可能分解形成 NiO ,导致镍浸出率下降。但由图 6 看出:在 670 °C 焙烧水浸渣的主要矿物相是赤铁矿,未发现与

NiO 和尖晶石的特征峰,这主要是因为浸出残渣中赤铁矿含量太高,影响了其他相的检测。因此,后续试验选择 670 °C 为最佳焙烧温度。

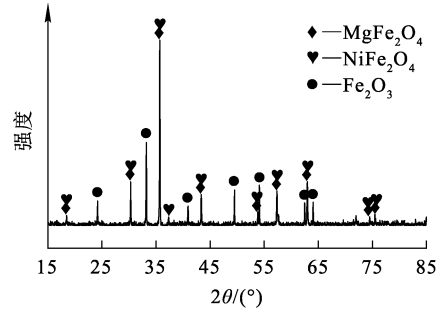


图 5 浸出残渣的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD pattern of leaching residue

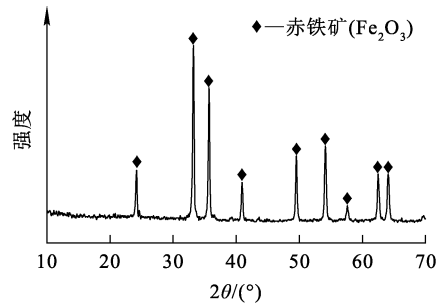


图 6 670 °C 焙烧水浸渣的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of water leaching residue of calcine obtained at 670 °C

2.1.2 绿矾/蛇纹石质量比

在焙烧温度 670 °C、焙烧时间 90 min 条件下焙烧,再将焙烧渣在固液质量体积比 1 : 10、浸出温度 80 °C、浸出时间 60 min 条件下水浸,考察绿矾/蛇纹石质量比对镁、镍浸出率的影响,试验结果如图 7 所示。

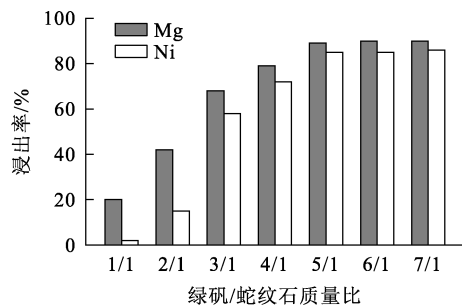


图 7 不同绿矾/蛇纹石质量比对镁、镍浸出率的影响
Fig. 7 Effect of different mass ratio of green vitriol and serpentine on leaching rates of magnesium and nickel

由图 7 看出:绿矾/蛇纹石质量比从 1/1 增至 5/1,镁、镍浸出率显著提高;但二者质量比大于 5/1 后,镁、镍浸出率基本保持稳定,没有明显变化。综合考虑金属浸出率和绿矾热分解率 2 个因素,确定最佳质量比为 5/1,此时镁和镍浸出率分别为 89%和 85%。

不同绿矾与蛇纹石质量比下焙烧渣的 XRD 图谱如图 8 所示。可以看出:绿矾/蛇纹石质量比为 1/1 时,焙烧渣的 XRD 图谱中出现了蛇纹石的弱峰;质量比增至 5/1 时,蛇纹石特征峰消失,焙烧渣主要物相为 MgSO₄ 和 Fe₂O₃;质量比进一步增至 7/1 时,焙烧渣中出现了 Fe₂(SO₄)₃ 特征峰,说明绿矾添加量过多,导致蛇纹石分解不完全,此外还会增加浸出液中杂质 Fe³⁺。

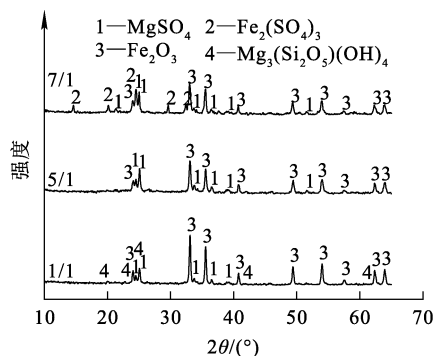


图 8 不同绿矾/蛇纹石质量比下焙烧渣的 XRD 图谱
Fig. 8 XRD patterns of calcine obtained at different mass ratio of green vitriol and serpentine

2.1.3 焙烧时间

在焙烧温度 670 °C、绿矾/蛇纹石质量比 5/1 条件下焙烧,再将焙烧渣在固液质量体积比 1:10、浸出温度 80 °C、浸出时间 60 min 条件下水浸,考察焙烧时间对镁、镍浸出率的影响,试验结果如图 9 所示。可以看出,随焙烧时间延长,镁、镍浸出率先升高后降低:焙烧 90 min 时,镁、镍浸出率达最高,分别为 89%和 85%;随焙烧继续进行,镁、镍浸出率反而下降,这是因为提取的硫酸盐 MgSO₄、NiSO₄ 与 Fe₂O₃ 反应形成了不溶性尖晶石 MgFe₂O₄ 或 NiFe₂O₄,因此,确定 90 min 为最佳焙烧时间。

综上,确定最佳焙烧工艺条件为:焙烧温度 670 °C,绿矾/蛇纹石质量比 5/1,焙烧时间 90 min。在最佳焙烧条件下焙烧蛇纹石,之后再

进行水浸,所得浸出渣的 XRD 图谱如图 10 所示。可以看出:图谱中仅出现了 Fe₂O₃ 的特征峰,说明浸出渣中的主要物相为 Fe₂O₃;图谱中并未出现 MgSO₄、NiSO₄ 和 SiO₂ 的特征峰,这是因为易溶的 MgSO₄ 和 NiSO₄ 在水浸过程中进入溶液中,而 SiO₂ 可能是因为含量较少被 Fe₂O₃ 覆盖,或因硅酸镁硫酸化焙烧后结构被破坏,导致 SiO₂ 结晶度低未被检测到;同时浸出渣中也未检测到不溶尖晶石相 MgFe₂O₄ 或 NiFe₂O₄,说明在最佳焙烧条件下不会生成尖晶石。

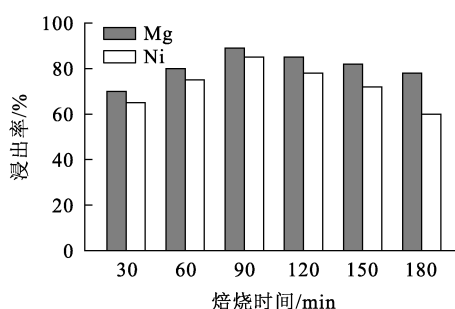


图 9 焙烧时间对镁、镍浸出率的影响
Fig. 9 Effect of roasting time on leaching rates of magnesium and nickel

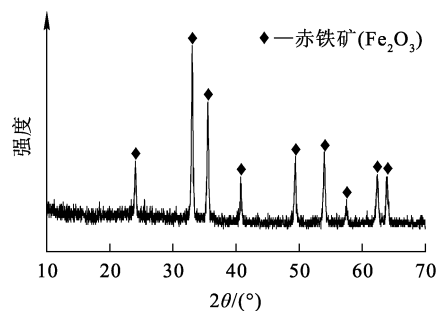


图 10 最佳条件下焙烧—水浸渣的 XRD 图谱
Fig. 10 XRD pattern of roasting—water leaching residue obtained at optimal conditions

2.2 CO₂ 的矿化封存

用绿矾在最佳焙烧条件下硫酸盐化蛇纹石,其中的镁和镍被转化为硫酸盐 (MgSO₄, NiSO₄),焙烧渣再经水浸,得到含 20 g/L Mg²⁺、1.8 g/L Ni²⁺ 和 5 g/L Fe³⁺ 的浸出液,pH=1.4。用(NH₄)₂CO₃ 作为 CO₂ 矿化反应的碳源,对蛇纹石水浸液进行碳酸化,矿化封存 CO₂,考察(NH₄)₂CO₃ 浓度和反应温度对浸出液矿化行为的影响。

在碳酸化过程中,金属离子通常以碳酸盐、氢氧化物及其混合物的形式沉淀,如 $Mg(OH)_2$ 、 $MgCO_3$ 、 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Fe(OH)_3$ 、 $NiCO_3$ 、 $Ni(OH)_2$ ^[20]。但由于溶液中 NH_4^+ 浓度较高, Ni^{2+} 会与其反应形成可溶性的镍铵离子 $[Ni(NH_3)_x]^{2+}$ ^[21],因此,镁和铁会被选择性地从水浸液中沉淀分离出来,而镍则留在溶液中。

2.2.1 $(NH_4)_2CO_3$ 质量浓度对水浸液中金属离子沉淀率的影响

矿化温度为 $30^\circ C$ 条件下, $(NH_4)_2CO_3$ 质量浓度对水浸液中金属离子沉淀率的影响试验结果如图 11 所示。可以看出:随 $(NH_4)_2CO_3$ 质量浓度增大, Fe^{3+} 沉淀率始终接近 100%,几乎不变,主要原因是溶液 pH 超过 3 后, Fe^{3+} 很易水解沉淀(式(7))。当 $(NH_4)_2CO_3$ 质量浓度为 0 时,4% 的氨溶液也可以将 Fe^{3+} 完全沉淀。由图 11 还可看出: $(NH_4)_2CO_3$ 质量浓度对 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 沉淀率影响均较为显著:随 $(NH_4)_2CO_3$ 质量浓度增大, Mg^{2+} 沉淀率升高,而 Ni^{2+} 的沉淀率降低; $(NH_4)_2CO_3$ 质量浓度增至 150 g/L 时, Mg^{2+} 沉淀率为 86%, Ni^{2+} 不会沉淀。这主要是由于 $Mg(OH)_2$ 完全沉淀(式(6))要求溶液 pH 超过 12,氨溶液虽很难达到,但 $MgCO_3$ 的沉淀 pH 却极易达到(式(5)),增大 $(NH_4)_2CO_3$ 质量浓度可促进 $MgCO_3$ 生成促进 Mg^{2+} 沉淀率提升;溶液中的 NH_4^+ 与 Ni^{2+} 会配合成 $Ni[(NH_3)_x]^{2+}$,因此,只有少量 Ni^{2+} 沉淀,随着 $(NH_4)_2CO_3$ 浓度增大,会有更多的 NH_4^+ 引入,有利于镍配合反应(式(4)),减少 Ni^{2+} 沉淀。

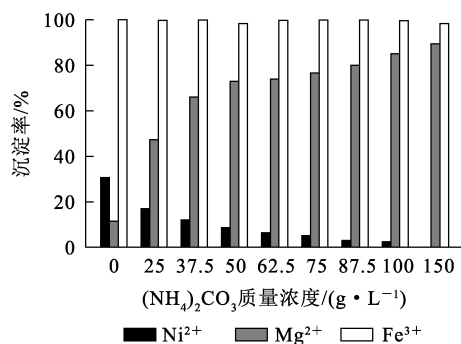


图 11 $(NH_4)_2CO_3$ 质量浓度对浸出液中金属离子沉淀率的影响

Fig. 11 Effect of mass concentration of $(NH_4)_2CO_3$ on precipitation rates of metal ions in leaching solution

图 12 是不同 $(NH_4)_2CO_3$ 质量浓度下矿化产物的 XRD 图谱。可以看出: $(NH_4)_2CO_3$ 质量浓度为 0 时,沉淀物主要是一种由 $Fe(OH)_3$ 和 $Ni(OH)_2$ 构成的复合盐;随 $(NH_4)_2CO_3$ 质量浓度增大,沉淀物先转变成 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$,之后又再转变成 $(NH_4)_2Mg(CO_3)_2 \cdot 3H_2O$,这是因为 $(NH_4)_2CO_3$ 质量浓度过高,导致其与碳酸镁发生了共沉淀。

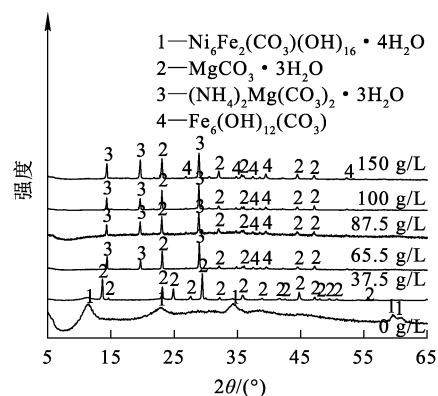


图 12 不同 $(NH_4)_2CO_3$ 质量浓度下沉淀物的 XRD 图谱

Fig. 12 XRD patterns of precipitates obtained at different mass concentrations of $(NH_4)_2CO_3$

2.2.2 矿化温度对水浸液中金属离子沉淀率的影响

$(NH_4)_2CO_3$ 质量浓度为 150 g/L 条件下,矿化反应温度对金属离子沉淀率的影响试验结果如图 13 所示。可以看出: Mg^{2+} 沉淀率随矿化温度升高而升高,由 $30^\circ C$ 的 86% 提升至 $80^\circ C$ 的 97%;而 Ni^{2+} 沉淀率随温度升高幅度较小,在考察范围内仅升高 5%,主要是因为温度升高, $Ni[(NH_3)_x]^{2+}$ 易脱附生成 $NiCO_3$; Fe^{3+} 沉淀率始终接近 100%,说明温度对其影响极小。

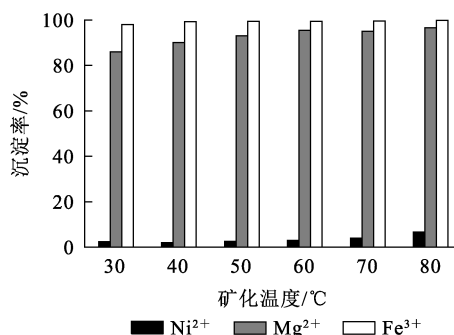


图 13 矿化温度对浸出液中金属离子沉淀率的影响

Fig. 13 Effect of mineralization temperature on precipitation rates of metal ions in leaching solution

不同矿化温度下沉淀物的 XRD 图谱如图 14 所示。可以看出:矿化温度为 30 °C 时,沉淀物的主要物相为 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_7(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$;温度升至 50 °C 时,主要物相变为 $\text{Mg}_7(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,这是由于随矿化温度升高, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶解度增加,与 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 共结晶概率减小,使得 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 向 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 转变;矿化温度升至 80 °C 时,沉淀物中只检测到 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的单一相。综上可知,不同的矿化温度下,沉淀物形态也存在差异。

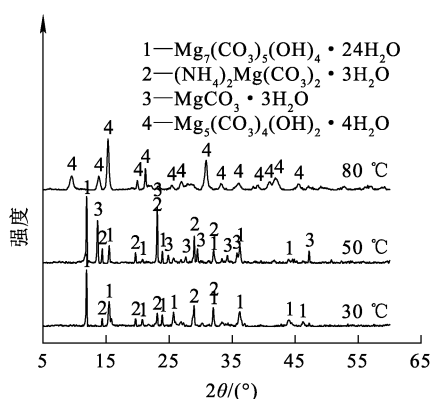


图 14 不同矿化温度下沉淀物的 XRD 图谱

Fig. 14 XRD patterns of precipitates obtained at different mineralization temperatures

不同矿化温度下沉淀物的微观形貌如图 15 所示。

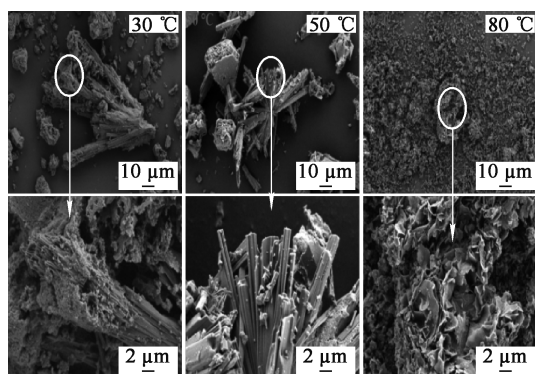


图 15 不同矿化温度下沉淀物的微观形貌

Fig. 15 Micromorphologies of precipitates obtained at different mineralization temperatures

由图 15 看出:温度为 30 °C 时,沉淀物为整齐聚集的棒状碳酸镁,且上面粘附多孔疏松的块状

碳沉淀;温度升至 50 °C 时,原本聚集的棒状碳酸镁向四面分散开来,同样观察到多孔疏松的块状碳酸镁沉淀;继续升温至 80 °C,沉淀物转变为聚合片状的碳酸镁。说明温度的变化对沉淀物微观形貌有显著影响。

3 结论

采用绿矾焙烧—水浸—碳酸铵沉淀工艺可以提取蛇纹石中的镁、镍,并将其分离,镁可将 CO₂ 矿化封存于沉淀物中,而镍则以 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ 形式留在溶液中。在焙烧温度 670 °C、绿矾/蛇纹石质量比 5/1、焙烧时间 90 min 条件下用绿矾焙烧蛇纹石,焙烧渣再在适宜条件下水浸,镁、镍浸出率分别为 89% 和 85%。在温度 80 °C 下,用 150 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作为 CO₂ 矿化反应的碳源,对蛇纹石水浸液进行碳酸化,矿化封存 CO₂ 时,水浸液中 Fe³⁺ 沉淀率最高可达 100%、Mg²⁺ 沉淀率最高可达 97%、Ni²⁺ 沉淀率 < 5%。该工艺能高效提取蛇纹石中镁、镍,并在 CO₂ 矿化过程中沉淀铁、镁,而镍留在溶液中,实现镍的高效分离回收。

参考文献:

- [1] 王浩,陶从喜,梁乾,等. 二氧化碳的捕集与矿化利用研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2024, 53(7): 82-90.
WANG Hao, TAO Congxi, LIANG Qian, et al. Research progress on carbon dioxide capture and mineralization utilization [J]. Industrial Minerals & Processing, 2024, 53(7): 82-90.
- [2] 周绪忠,李水娥,崔同明,等. 乙醇胺改性活性炭及其对二氧化碳的吸附性能[J]. 湿法冶金, 2016, 35(3): 248-250.
ZHOU Xuzhong, LI Shui'e, CUI Tongming, et al. Modification of activated carbon using ethanolamine and its performance of adsorption for CO₂ [J]. Hydrometallurgy of China, 2016, 35(3): 248-250.
- [3] LIU W, TENG L, ROHANI S, et al. CO₂ mineral carbonation using industrial solid wastes: a review of recent developments [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 416. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129093.
- [4] 戈畅,曹芳,谢锋,等. 南京夏季大气 CO₂ 浓度及其稳定碳同位素组成特征:人为排放变化的影响研究[J]. 大气科学学报, 2024. DOI:10.13878/j.cnki.dqkxxb.20240301003.
GE Chang, CAO Fang, XIE Feng, et al. Characteristics of atmospheric CO₂ concentration and stable carbon isotopic composition in Nanjing in summer: effects of anthropogenic emission changes [J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2024. DOI: 10.13878/j.cnki.dqkxxb.20240301003.

- [5] 胡智伟,刘硕,臧昆鹏,等.长三角地区背景大气 CO₂ 浓度变化特征[J].环境科学学报,2024,44(6):236-248.
HU Zhiwei, LIU Shuo, ZANG Kunpeng, et al. Characterization of background atmospheric CO₂ mole fractions in Yangtze River Delta, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2024,44(6):236-248.
- [6] 韦诗慧,郑璇,王燕,等.富 CO₂ 氨水溶液的生物质灰矿化解吸特性[J].化工进展,2024. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.
WEI Shihui, ZHENG Xuan, WANG Yan, et al. Decomposition and absorption characteristics of biomass ash ore in CO₂ rich ammonia solution[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.
- [7] 居宇龙,李子鹏,万翔,等.磷石膏矿化封存 CO₂ 技术进展及固碳潜力评估:以湖北省宜昌市为例[J].资源环境与工程,2023,37(6):689-696.
JU Yulong, LI Zipeng, WAN Xiang, et al. Technology progress for mineralization and CO₂ storage of phosphogypsum and assessment of its carbon sequestration potential: take Yichang in Hubei Province as an example[J]. Resources Environment & Engineering, 2023,37(6):689-696.
- [8] 朱磊,古文哲,宋天奇,等.煤基固废矿化封存 CO₂ 技术研究进展[J].煤炭科学技术,2024,52(2):309-328.
ZHU Lei, GU Wenzhe, SONG Tianqi, et al. Research progress of CO₂ storage technology by mineralization of coal-based solid waste [J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(2):309-328.
- [9] 张建树,张荣,毕继诚. CO₂ 矿化反应基础研究: I 镁橄榄石和蛇纹石盐酸浸出动力学研究[J].燃料化学学报,2011,39(9):706-711.
ZHANG Jianshu, ZHANG Rong, BI Jicheng. Fundamental research on CO₂ mineralization: I leaching kinetics of forsterite and serpentine with hydrochloric acid[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011,39(9):706-711.
- [10] 李文志,李文,李保庆,等.电解法用于促进蛇纹石矿物固定 CO₂ 的研究[J].中国矿业大学学报,2007(6):817-821.
LI Wenzhi, LI Wen, LI Baoqing, et al. Using electrolytic method to promote CO₂ sequestration in serpentine by mineral carbonation[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007(6):817-821.
- [11] 符剑刚,王晖,陈立,等.从镍蛇纹石矿石中浸出 Ni, Mg 的试验研究[J].湿法冶金,2008,27(2):92-95.
FU Jiangan, WANG Hui, CHEN Li, et al. Leaching of Ni and Mg from garnierite[J]. Hydrometallurgy of China, 2008,27(2):92-95.
- [12] 王洋洋,王硕,崔伟勇,等.褐铁矿型和蛇纹石型红土镍矿氯化浸出-选择性水解耦合提镍工艺研究[J].矿冶工程,2023,43(3):115-118.
WANG Yangyang, WANG Shuo, CUI Weiyong, et al. A coupled process of chloridizing leaching and selective hydrolysis for extracting nickel and cobalt from limonite-type and serpentine-type nickel laterite ores[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(3):115-118.
- [13] 符剑刚,王晖,陈立,等.蛇纹石矿的开发利用现状及发展趋势[J].湿法冶金,2007,26(3):132-135.
FU Jiangan, WANG Hui, CHEN Li, et al. Development status and trends of serpentine ore[J]. Hydrometallurgy of China, 2007,26(3):132-135.
- [14] 郭欢,付海阔,靖青秀,等.用硫酸从红土镍矿中常压浸出镍钴铁试验研究[J].湿法冶金,2020,39(3):190-193.
GUO Huan, FU Haikuo, JING Qingxiu, et al. Atmospheric leaching of Ni, Co and Fe in laterite nickel ore using sulfuric acid[J]. Hydrometallurgy of China, 2020,39(3):190-193.
- [15] 张旭杰.钛白粉副产硫酸亚铁的综合利用现状[J].云南化工,2024,51(6):14-17.
ZHANG Xujie. Comprehensive utilization of by-product iron(II) sulfate of titanium dioxide[J]. Yunnan Chemical Technology, 2024,51(6):14-17.
- [16] 张海平,郝建璋,黎建明,等.二步法氧化焙烧工业绿矾工艺[J].化工进展,2015,34(8):3202-3206.
ZHANG Haiping, HAO Jianzhang, LI Jianming, et al. Oxidizing calcination industry copperas by two-step method[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015,34(8):3202-3206.
- [17] 张志刚,姚广春,马佳,等.低温固相反应合成 NiFe₂O₄ 尖晶石纳米粉[J].东北大学学报(自然科学版),2010,31(6):868-872.
ZHANG Zhigang, YAO Guangchun, MA Jia, et al. Synthesis of NiFe₂O₄ spinel nanopowder via low-temperature solid-state reactions[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2010,31(6):868-872.
- [18] 何茜,徐文迪,张东,等.不同反应物制备 NiFe₂O₄ 类芬顿催化剂催化性能比较[J].环境科学与技术,2023,46(2):95-101.
HE Qian, XU Wendi, ZHANG Dong, et al. Comparison of catalytic performance of NiFe₂O₄ fenton-like catalysts prepared by different reactants[J]. Environmental Science & Technology, 2023,46(2):95-101.
- [19] SIRIWARDANE R V, POSTON JR J A, FISHER E P, et al. Decomposition of the sulfates of copper, iron(II), iron(III), nickel, and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study[J]. Applied Surface Science, 1999,152(3/4):219-236.
- [20] LI Q, SU A, GAO X. Preparation of durable magnesium oxysulfate cement with the incorporation of mineral admixtures and sequestration of carbon dioxide[J]. Science of the Total Environment, 2022,809. DOI:10.1016/j.scitotenv.2021.152127.
- [21] GUAN W, TIAN S, CAO D, et al. Electrooxidation of nickel-ammonia complexes and simultaneous electrodeposition recovery of nickel from practical nickel-electroplating rinse wastewater[J]. Electrochimica Acta, 2017,246:1230-1236.

Separation and Recovery of Nickel from Serpentine and Co-mineralization of CO₂

CHEN Shengguo^{1,2}, FENG Xiaobo¹, MA Daiqiang¹, GAN Daifu¹, CHEN Yan¹,
YUAN Zeng^{1,3}, CAO Wen³, LIU Qingcai³

(1. *Chongqing Gas Field, Petro China Southwest Oil & Gasfield Company, Chongqing 400707, China;*

2. *Chongqing Gas Group Co., Ltd., Chongqing 400020, China;*

3. *College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)*

Abstract: The separation and recovery of magnesium and nickel from serpentine and the co-mineralization of CO₂ using green vitriol roasting—water leaching—ammonium carbonate precipitation process was investigated. The effects of roasting temperature, green vitriol to serpentine mass ratio and roasting time on the leaching rates of magnesium and nickel during sulfuric acid roasting were examined. Additionally, the influence of ammonium carbonate concentration and mineralization temperature on the precipitation rates of magnesium and nickel in the leachate during the mineralization reaction (resulting in the formation of magnesium carbonate precipitate) was evaluated. The effects of ammonium carbonate concentration and mineralization temperature on the precipitation behavior of metal ions and the microstructure of the precipitates were also explored. The results demonstrate that under the optimal roasting conditions of temperature of 670 °C, green vitriol to serpentine mass ratio of 5/1, and roasting time of 90 min, the leaching rates of magnesium and nickel can reach 89% and 85%, respectively. During the mineralization reaction, with an ammonium carbonate mass concentration of 150 g/L and mineralization temperature of 80 °C, the precipitation rate of Ni²⁺ is less than 5%, while Mg²⁺ and Fe³⁺ precipitate at rates of 97% and 100%, respectively. With the increase of the mass concentration of ammonium carbonate, the precipitate transforms from Ni₆Fe₂(CO₃)(OH)₁₆ · 4H₂O to MgCO₃ · 3H₂O, and then to (NH₄)₂Mg(CO₃)₂ · 3H₂O. With the increase of mineralization temperature, the precipitate gradually shifted from (NH₄)₂Mg(CO₃)₂ · 3H₂O to Mg₅(CO₃)₄(OH)₂ · 4H₂O. The morphology of the magnesium carbonate precipitate is rod-like at low temperatures and plate-like at high temperatures. The experimental results can provide a novel approach for nickel extraction from serpentine, CO₂ reduction processes, and the efficient utilization of waste ferrous sulfate.

Key words: serpentine; green vitriol; CO₂; co-mineralization; sequestration; magnesium; nickel; recovery