·冶 金·

世界红土镍矿资源开发及湿法冶金技术的进展

李启厚,王 娟,刘志宏

(中南大学冶金科学与工程学院,湖南 长沙 410083)

摘 要:随着硫化镍矿资源日趋枯竭,高效开发占全球镍资源72%的红土镍矿日益迫切。文章介绍了世界红土镍矿资源特点、国内外的开发现状,并阐述了其传统湿法生产工艺及进展。认为常压浸出和细菌浸出等新湿法流程具有工艺简单、能耗低、操作易于控制、投资少等优点,将会有很好的发展前景。

关键词:红土镍矿;湿法冶金技术;开发现状

中图分类号:TF111.3 **文献标识码**:A **文章编号**:1003-5540(2009)02-0021-04

按照地质成因来划分,镍矿床主要有两类:岩浆型硫化镍矿和风化型红土镍矿,其中红土镍矿资源储量占全球镍资源的72%。近年来,由于不锈钢行业的带动,全世界镍需求量在不断上升,2008年,我国不锈钢产能达到1000万t,而实际产量仅为535万t,镍供应不足是重要原因之一。

目前约有60%的镍从硫化矿中提取,而硫化矿资源急剧减少,品位下降,开采深度增加,开采难度加大,成本升高。红土镍矿资源具有勘查、采矿成本低,可以直接生产氧化镍、镍锍、镍铁等产品的优点,因此,高效开发红土镍矿资源十分迫切。在20世纪50年代,从红土镍矿中提取镍金属仅占世界镍量的10%;而到2008年,该比例则达到45%,约51万t。预计到2012年,该比例将增长到51%。

红土镍矿生产镍工艺可以简单地分为火法和湿法。火法工艺由于冶炼过程中能耗高、成本高等原因,所以目前主要用于处理高品位的红土镍矿。湿法工艺虽然存在着工艺复杂、流程长、对设备要求高等问题,但它与火法相比,具有能耗低、金属回收率高等优势。特别是湿法工艺发展的几十年来,加压浸出技术的进步和新的湿法流程的出现,使红土镍矿开发利用重心由火法转为湿法。

资助项目:国家产业化工程示范项目(2008fgw003)

作者简介:李启厚(1972-),男,教授,主要从事湿法冶金与超细粉体制备技术研究工作。

1 世界红土镍矿资源分类和特点

氧化镍矿床的上部为褐铁型红土矿,适合于湿法工艺处理;下部为镁质硅酸镍矿(蛇纹岩为主),适合用火法工艺处理。中间过渡段同时适于两种方法。据估计,适合用湿法处理的红土镍矿储量(褐铁矿、绿脱石、蒙脱石)是适合火法(硅镁镍矿、腐植矿)的两倍多。

随着红土镍矿资源的不断开发利用,人们对其利用性能和类型又有了新的认识:一类称为"湿型",主要分布于近赤道地区,如新喀里多尼亚、印尼、菲律宾、巴布亚新几内亚和加勒比海地区,其品位较高,粘土少,易于处理;一类称为"干型",主要分布于距赤道较远的南半球大陆,其成分复杂,粘土含量高,不易处理。

虽然红土镍矿有不同类型之分,但从总体上来看,它们都具有以下特点:

1. 含镍1.0%~3%,品位较低且组成比硫化镍矿复杂得多,很难通过选矿获得较高(6%以上)的镍精矿,同时含镍太低也难以直接用简单的冶金工艺富集。

2. 成分含量波动大,不仅镍等有价元素的含量变化大,而且脉石成分如SiO_2、MgO、Fe_2O_3、Al_2O_3和水分波动也很大,即使是在同一矿床,红土矿成分(Ni,Co,Fe和MgO等)也随着不同的矿层的深度而不断变化。

3. 矿石中仅伴生有少量的钴,无硫,无热值。

4. 矿石储量大，而且赋存于地表，易采，可露天操作，具有开发的优越条件。

2 世界红土镍矿的开发现状

以新喀里多尼亚红土矿开发为标志，从红土矿中生产金属镍迄今已经有100多年的历史了。近年来，由于不锈钢行业对镍的巨大需求，很多产镍大国都积极加大对红土矿的开发利用。较有影响的有菲律宾住友/三井公司2005年开始的Coral Bay项目；2007年Inco在新喀里多尼亚正式启动的Goro镍项目，预计年产镍5.4万t；此外，在澳大利亚、印度尼西亚、巴西等国的一些镍矿资源的开发也在实施和研究中，详情列于表1。

由于我国红土镍矿资源较少，国内的一些大型企业看准时机，加大对国外红土镍矿项目的投资。目前已经或正在进行的国外红土镍矿项目有：(1)宝钢集团同金川集团联手，投资10亿美元用于菲律宾诺诺克岛镍矿资源的开发，菲方的合作伙伴是该矿的业主Philnico公司；(2)中国五矿集团与古巴合作在Moa建设年产2.25万t镍的生产工厂，其中中国公司持股49%；(3)中国有色矿业集团开发缅甸达贡山镍矿，该矿的镍平均品位为2%，约含镍金属量70万t；(4)中国冶金建设集团同吉林镍业公司合作在开发位于巴布亚新几内亚的瑞木镍矿，该矿的镍平均品位约1%；(5)中国金宝矿业公司与缅甸矿业部所属公司签署了缅甸莫苇塘镍矿的合作勘探及可行性研究协议等等。在未来的红土矿项目中，湿法项目会占据很大的比例，预计到2012年，以湿法生产镍的量占总镍产量的比例将由目前的62%增长到80%。

表1 国外在建的主要红土镍矿项目

项目名称	所在国	投资方	规模/万 $t\cdot a^{-1}$	工艺
Ravensthorp	澳大利亚	BHPBiliton	5	湿法
Onca Puma	巴西	CVRD	5.2	火法
Ramu	巴布亚新几内亚	CMCC	3.3	湿法
Vermelho	巴西	CVRD	4.5	湿法
Barro Alto	巴西	Anglo American	3.6	火法

3 红土镍矿的湿法冶金技术的现状

3.1 还原焙烧－氨浸工艺(RRAL)

还原焙烧－氨浸工艺是Caron教授发明的，所以又叫做Caron流程。古巴尼加罗镍厂用还原焙烧－氨浸法处理高氧化镁红土镍矿已达半个多世纪，适合采用这种氨碱浸出方法处理的矿典型成分为1.4%Ni，8% MgO，14% SiO_2。基本流程为：将90%粒度小于74 μm的矿石放在多膛炉内进行还原焙烧。红土矿中的镍和钴基本上呈铁酸盐形式存在，经还原焙烧后，镍、钴转变为金属或合金。焙砂用氨－碳酸铵混合溶液浸出，经浓密机处理，溢流为富液，净化、蒸氨后产出碳酸镍浆料，经回转窑干燥和煅烧后，得到氧化镍产品，并用磁选法从浸出渣中选出铁精矿。为此，还原焙烧时既要使与铁结合的镍和钴充分还原，又要防止铁过分还原。我国在20世纪70年代援助阿尔巴尼亚爱尔巴桑钢铁联合企业项目中，首先在世界上完成从红土矿还原焙烧－氨浸提取镍钴－浸出渣磁选－铁精矿炼钢铁的研究，并成功地应用于工业生产。

为了提高镍钴浸出率，美国矿物局发展了还原焙烧－氨浸法处理红土矿的新流程，简称USBM法。该法的要点在于还原焙烧前加入了黄铁矿(FeS_2)进行制粒，还原时用的是纯一氧化碳。浸出液用LIX64－N作为萃取剂实现钴镍的分离，整个系统为闭路循环，有效地利用了资源。据报道，用该法处理含镍1%、钴0.2%的红土矿时，镍、钴的回收率分别为90%和85%。若处理含镍0.53%和钴0.06%的低品位红土矿时，钴的回收率亦能达到76%。与原来的氨浸工艺相比较，大大提高了镍钴的回收率，降低了过程的能耗。

奥托昆普－鲁奇公司(Outokumpu－Lurgi)正在开发处理工艺为：焙烧和流化床预还原褐铁矿或腐殖土矿，还原后矿石分别用于后一步的Caron法处理。

在产品工艺方面，还原焙烧－氨浸法可产出烧结氧化镍(99%)、电镍、镍粉或镍块。典型生产厂家的工艺流程和产品列于表2。

表2 还原焙烧－氨浸法生产工艺典型厂家和产品

厂名	生产能力/万 $t\cdot a^{-1}$	矿石品位/%	简要工艺流程	产品
澳大利亚雅布鲁厂	2.5Ni	1.57 Ni 0.12 Co	还原焙烧→碳酸铵浸出→通 H_2S 沉淀硫化物→碳酸镍沉淀→还原煅烧	氧化亚镍(90% Ni)、硫化物(39% Ni、13% Co)
斯洛伐克谢列德镍厂	0.2Ni 0.01Co	1.3 Ni 51.3 Fe	还原焙烧→氨浸→净化→分离钴→蒸氨沉碳酸镍→硫酸溶解→电解	电解镍、电解钴、镍粉等
菲律宾苏里高镍厂	3.1Ni	1.2 Ni 38.5 Fe	还原焙烧→氨浸→蒸氨沉碳酸镍→碳酸镍溶于硫铵中→净化→氢还原	镍粉或镍块

3.2 硫酸加压酸浸工艺(HPAL)

硫酸加压酸浸工艺适合处理含氧化镁低的褐铁矿型红土矿,加压酸浸原则流程如图 1 所示,此流程最大的优势在于金属的回收率都能达到 90%以上,加压酸浸法的原则工艺流程如图 1 所示。该技术始于 20 世纪 50 年代,首次用于古巴 Moa Bay 矿,称 A-MAX – PAL 技术。此后,70 年代澳洲 QNI 公司建成 Yabula 镍厂,酸浸处理新喀里多尼亚、印尼及澳州昆士兰州的红土型镍矿。1998 年下半年澳大利亚的莫林莫林(Murrin Murrin)、科斯(Cawse)和布隆(Bulong)三个公司采用加压酸浸新工艺的红土矿开发项目陆续投入生产运营,引起很大的关注。这三个工艺中的酸性加压浸出技术与古巴莫奥公司生产中应用的工艺相近,只不过用卧式高压釜取代了莫奥公司的立式高压釜而已。然而,回收步骤却有以下区别:

1. 在 Cawse 工艺中,混合氢氧化物是从高压浸出液中沉淀出来的,然后用氨浸出它们,接着再进行溶剂萃取和电积。

2. 在 Bulong 工艺中,用 H_2S 从高压浸出液中沉淀出混合硫化物,然后在有氧条件下浸出硫化物,接着再进行溶剂萃取、氢还原、压片等作业。

3. 在 Murrin 工艺中,直接对高压浸出液进行溶剂萃取和电积。

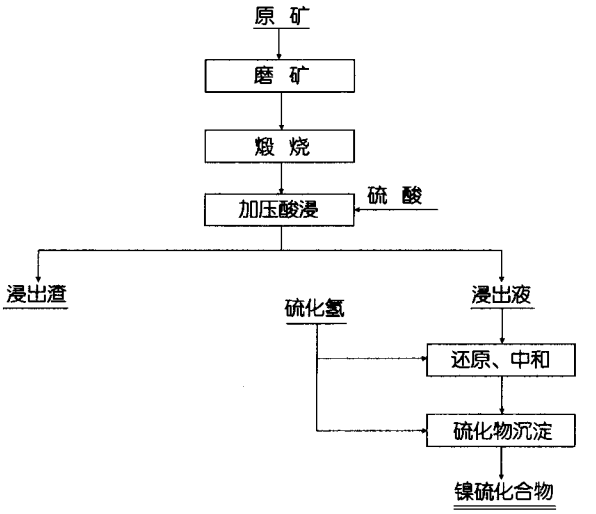


图 1　加压酸浸原则流程图

这三个红土型镍厂的资源、年产量、达产率以及设计产能列于表 3。从表 3 可以看出,澳大利亚这三个红土矿 HPAL 项目的进程并不十分令人满意。仅 Cawse 达到设计产能的 74%,生产成本从 4.10 美元/磅镍降至 1.54 美元/磅镍;Murrin Murrin 仅为设计的 1/3,并且是在原计划一推再推的情况下达到的,Bulong 厂就因为技术和资金问题而被迫在 2004 年进入破产清算。

表 3　西澳的三家 HPAL 镍厂的简况

项目	经营公司	资源/亿 t	品位/%		设计年产量/万 t	2000 年的产量/t	达产率/%
			Ni	Co			
科斯	centaur	4.37	0.78	0.04	Ⅰ期 0.9 Ⅱ期 4.1	7 636	74
布隆	Preston	1.40	1.00	0.08	Ⅰ期 0.9 Ⅱ期 2.0	5 580	
莫林莫林	Anaconda	3.33	0.99	0.065	Ⅰ期 1.0 Ⅱ期 4.5	13 931	37

这三个项目在技术、机械设计以及成本计算上存在着不少的问题,如设备选材不当、配套脱节等等。尽管这三个项目没有达到所期望的目标,但它们的建立为今后的加压酸浸技术的发展提供了宝贵的经验。

由于约 70%的红土矿资源是褐铁矿型的,高压酸浸技术受到了最大的关注,在技术上得到了很多的改进。从 1998 年以来,几家大公司,包括 BHPB、巴西国有矿业公司(CVRD)、加拿大的鹰桥公司(Falconbridge)等都进行了技术开发项目。BHPB 公司和 CVRD 公司都倾向于用新流程生产混合硫化物或氢氧化物。Inco 公司采用了两步溶剂萃取法,镍从硫酸介质转入盐酸介质,然后将溶液高温水解,得到氧化镍产品和盐酸,盐酸可循环利用。

SGS Lakefileld 公司研究出一种高压酸浸方案,其特点为:在高压釜内加入元素硫和氧,就地产生硫酸。这可使矿浆进入高压釜前的预热变得没有必要,从而显著节约设备成本。

3.3 其他的湿法流程

常压浸出(AL):适合处理那些铁含量低和镁含量高的红土型镍矿石。目前 Skye 资源公司正在研究用于开发危地马拉红土矿矿床的常压浸出法,该法把褐铁矿浸出后的剩余酸和以针铁矿形式沉淀后释放的酸用于浸出大量的腐殖土组份。

堆浸:主要适合于腐植土矿。大量的研究结果表明,采用堆浸技术,3 个月内镍的浸出率可以达到

75%以上,钴的浸出率可达到60%以上。欧洲镍公司(European Nickel)目前正在土耳其进行大规模堆浸试验,有望建成世界上第一座采用堆浸技术提取镍和钴的工厂。

微波烧结-加压浸出法:将红土矿进行微波烧结以破坏矿物晶格,再在低温下加压浸出,使铁离子以赤铁矿的形式析出沉淀,达到强化浸出,降低高压酸浸温度和压力的目的。

氯化离析-氨浸:在矿石中加入一定量的碳质还原剂和氯化剂(氯化钠或氯化钙),在中性或弱还原性的气氛下加热,使有价金属从矿石中氯化挥发,并同时在碳粒表面还原成金属颗粒。随后焙砂直接氨浸。王成彦采用此法处理元江贫氧化镍矿,实验结果为:镍浸出率大于80%,钴浸出率大于50%。

生物浸出:通过微生物催化的氧化-还原作用能使金属从低品位矿石中有效溶解出来。Castro等研究了异养微生物从硅镁镍矿中浸出镍。矿样取自巴西Acesita矿业公司,化学成份为43.2% SiO_2,0.09% Ni。磨至粒度为147 μm以下,浸矿用了5种异养微生物。浸出条件为:矿样重5 g(事先在121 ℃下灭菌),含微生物的培养基1 000 mL,温度30 ℃,摇瓶速率200 r/min,Ni浸出率大于80%。

4 红土镍矿湿法冶金技术的展望

传统的加压酸浸工艺越来越受重视,在未来几年新建的红土镍矿项目中,此法占了很大的比例。这是由于与火法和氨浸法相比较,加压酸浸在技术和经济上都占有优势。但是该技术也存在很多的问题,如一次性设备投入大;只适合处理含镁低的褐铁型矿石,且对矿石的品位有要求;固液废料多,污染环境等等,这些难题一直限制着该工艺的发展。人们在完善加压酸浸技术的同时也在不断地开发新的红土镍矿湿法流程,如常压浸出、生物浸出等技术。近年来这些新流程备受关注,与加压酸浸工艺相比较,它们具有以下优点:

1. 常压浸出、生物浸出技术能处理含镁比较高的红土镍矿,都适合处理低品位的矿石。

2. 常压浸出、生物浸出可以在常温常压的条件下进行,对设备要求低、工艺简单、操作方便,因而投资少,生产成本低。

3. 加压酸浸法固液废料多,污染环境。而新的流程如生物浸出不会产生 SO_2 气体,产生的固液废弃物也能为环境所接受,十分环保。

但是这些新流程还不成熟,还存在一些技术难题,如常压浸出中浸出液分离困难,生物浸出也存在有机酸不能循环的问题,且从目前的报道可知,常压和生物浸出技术处理红土镍矿时镍、钴的浸出率一般都低于加压酸浸。虽然存在的难题多,但相信通过技术不断的改进,终将会被解决,常压浸出和生物浸出一定会有很好的发展前景。

参考文献:

[1] 刘庆成,李洪元. 红土型镍矿项目的经济性探讨[J]. 世界有色金属,2006,(6):68-69.

[2] 徐庆新. 红土矿的过去与未来[J]. 中国有色冶金,2005,(6):1-8.

[3] 朱景和. 世界红土镍矿开发与利用的技术分析[J]. 中国金属通报,2007,(35):22-25.

[4] 徐爱东,青峰. 澳大利亚三个采用PAL新工艺的红土矿开发项目进展状况[J]. 世界有色金属,2001,(4):62-64.

[5] 刘大星. 从镍红土矿中回收镍钴技术的进展[J]. 有色金属(冶炼部分),2002,(3):6-10.

[6] 兰兴华. 镍的高压湿法冶金[J]. 世界有色金属,2002,(1):25-26.

[7] 肖振民. 世界红土型镍矿开发和高压酸浸技术应用[J]. 中国矿业,2002,11(1):56-59.

[8] 周全雄. 氧化镍矿开发工艺技术现状及发展方向[J]. 云南冶金,2005,34(6):33-36.

[9] F·哈伯锡. 加压湿法冶金[J]. 国外金属矿选矿,2006,(11):10-15.

[10] 彭容秋,任鸿九,张训鹏,等. 镍冶金[M]. 长沙:中南大学出版社,2005.

[11] 李建华,程威,肖志海. 红土镍矿处理工艺综述[J]. 湿法冶金,2004,23(4):191-194.

[12] B.I.Whittington., R.G.Johnson, McDonald, et al. Pressure acid leaching of arid-region nickel laterite ore: PartI: Effect of water quality[J]. Hydrometallurgy, 2003, 70: 31-46.

[13] 王瑞江,聂凤军,严铁雄,等. 红土型镍矿床找矿勘查与开发利用新进展[J]. 地质论评,2008,54(2):215-223.

[14] 周晓文,张建春,罗仙平. 从红土镍矿中提取镍技术研究现状及展望[J]. 四川有色金属,2008,(1):18-22.

[15] 何焕华. 氧化镍矿处理工艺述评[J]. 中国有色冶金,2004,(6):12-15.

[16] 王成彦. 元江贫氧化镍矿的氯化离析[J]. 矿冶,1997,6(3):55-59.

[17] I.M.Castro, J.L.R.Fietto, R.X.Vieira, et al. Bioleaching of zinc and nickel form silicates using *Aspergillus niger cultures*[J]. Hydrometallurgy, 2000, 57(1): 39-49.

收稿日期:2009-03-09

(下转第48页)

the main – stage – structure product were investigated. From the characteristic of synthesis of $FeCl_3$ – $CoCl_2$ – GICs and the result analysis, it could be concluded as followed: The dynamic by which $FeCl_3$ and $CoCl_2$ intercalate into the graphite were the temperature and the partial pressure of Cl_2 in the system; The four conditions showed above, the molar ratio of $FeCl_3$ to $CoCl_2$ was the most important factors.

Key words: orthogonal experiment; graphite intercalation compounds; $FeCl_3$; $CoCl_2$

(上接第 24 页)

Development of Exploitation and Hydrometallurgical Processes of Nickel Laterite Resources in the World

LI Qi-hou, WANG Juan, LIU Zhi-hong

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

Abstract: As the nickel sulfide ore has beening exhausted, the efficient exploitation of nickel laterite ore, accounting for 72 percent of global nickel resources, becomes very urgent. The characteristics and exploitation status of nickel laterite resources are simply introduced in this article, and the traditional hydrometallurgical processes and development are also described. It is believed that the atmospheric leaching, heap leaching and Bioleaching etc, have the merits of simple process, low energy consumption, easy operation and low investment, and they will have good prospects for development.

Key words: nickel laterite; hydrometallurgical technology; exploitation status

(上接第 38 页)

Reseach on Surface Modification of Ferric Oxide from Pyritc Cinder

ZHOU Hu-qiang

(*Hunan Research Institute of Nonferrous Metals, Changsha* 410015, *China*)

Abstract: The article introduced the properties about ferric oxide from pyritc cinder and iron oxide red of wetting metahod. The ferric oxide properties, such as color and suspended, performance a better improvement by wetting mechanochemical surface modification craft.

Key words: pyritc cinde; ferric oxide; mechanochemical surface modification