

镍矿的处理工艺现状及进展

李长玖, 陈玉明, 黄旭日, 余洪

(昆明理工大学 国土与资源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要:镍矿是国民经济中一种重要的金属矿产资源,随着经济的发展,人们对镍矿资源的消耗呈逐年上升趋势。目前所查明的镍矿资源中,有近70%的镍矿资源都是硫化镍矿,近30%的镍矿资源属于红土镍矿。随着镍矿资源查明储量的下降,其镍矿资源的综合利用受到越来越多国家的重视。在查阅大量文献的基础上,简要的论述了镍矿资源的总体情况,概述了硫化镍矿常规的处理方法,以及近年来浮选法的一些实际应用及发展。最后,介绍了当前状况下红土镍矿的火法和湿法处理工艺现状及进展,以及一些其他处理镍矿石的方法。为以后镍矿石资源的综合利用和处理工艺的研究提供了一定的参考价值。

关键词:硫化镍矿;红土镍矿;浮选;浮选药剂;火法冶金;湿法冶金

中图分类号:TD952 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2012)06-0008-04

镍是社会生活中一种不可缺少的原料,特别是在军事工业和民用工业中占有极其重要的地位。预计今后5~10年内,全球的镍消费量每年增长率将维持在3.5%~4%。当前,近70%的镍产于硫化镍矿石中,因此对硫化镍矿选矿日益受到国内外选矿技术人员的关注。但是,随着硫化镍矿产资源的急剧减少,红土镍矿资源的利用已受到重视^[1-3]。

1 镍矿资源

目前,全球已探明的镍矿资源储量约为1.6亿t,其中硫化镍矿约占30%,红土镍矿约占70%^[4]。我国已探明的镍矿点有70余处,储量为800万t,基础储量为1000万t,在世界上占第八位。其中硫化镍矿占总储量的达87%,氧化镍矿13%。主要分布在甘肃、四川、云南、青海、新疆、陕西等15个省、自治区,其中甘肃金川镍矿已探明镍储量为548万t,占全国总储量的68.5%,由于其镍金属储量集中、有价稀贵元素多等伴生的特点,是世界同类矿床中罕见的、高品级的硫化镍矿床^[5]。

2 硫化镍矿的选矿现状

镍与硫元素的亲和力很强,因此,镍在成矿阶段主要构成镍的硫化物,由于砷、碲元素与硫元素有相

近的化学性质,也会形成镍的砷碲化合物,镍还可以取代脉石矿物的铁或镁,形成类质同象分散在脉石中。硫化镍矿床大都伴生有铜、钴、金、银、铂、钯、钨、钼、铋、锑等多种元素^[3],而硫化镍矿物的可浮性比红土镍矿好,通常大都采用浮选工艺流程处理。

2.1 硫化镍矿的选矿工艺流程

在自然界中,铜矿物经常与镍矿物共生,形成硫化型铜镍矿床。原生的铜镍矿床中主要的矿物有黄铜矿、镍黄铁矿、磁黄铁矿等;次生的硫化铜镍矿床中主要的矿物有黄铜矿、黄铁矿以及紫硫镍铁矿等。

硫化铜镍矿石中的矿物组成、性质以及有用成分的不同,决定了硫化镍的提取工艺流程。在生产实践中,镍的回收工艺主要有以下几种:阶段磨选、磁浮联合、泥砂分选和分离浮选等。

金川镍矿是我国最大的硫化镍矿床,其选矿工艺是“阶段磨浮”。刘广龙在研究处理某地的碳酸盐硫化镍矿石时,提出了采用“两段磨矿两段浮选分段精选”流程,该流程选别效果好,浮选作业次数少、药剂制度简单^[6]。廖乾采用“浮选+磁选”联合选矿工艺,可以得到镍品位为5.49%总回收率可达56.68%^[7]的指标。

脉石矿物蛇纹石、滑石和绿泥石等都是在磨矿过程中容易泥化的矿物,需要采用预先脱泥再浮选

的流程。在浮选时,矿泥会影响硫化镍矿物与药剂作用,最终影响产品的回收率和品位,并且会导致药剂的大量消耗。金川一矿区贫矿经两段磨选,尾矿脱泥,泥砂分别再选均获得了较好的效果。

2.2 硫化镍矿的浮选药剂^[3]

硫化镍矿的可浮性较好,常与硫化镍矿伴生的矿物有磁黄铁矿、黄铁矿以及一些脉石矿物,为了提高镍精矿的品位,在浮选过程中加入抑制剂,减少磁黄铁矿、黄铁矿和脉石矿物进入泡沫产品中。通常所用的抑制剂有羧甲基纤维素、淀粉、古尔胶、AT-1、AT-2 及 0 号油等,以及这些药剂的组合使用。

硫化镍矿浮选所采用的捕收剂有:黄药、黑药、硫氮类等捕收剂。白银公司研制开发的硫化矿类新捕收剂 BF 系列,其中 BF-4 在金川公司选矿试验中对硫化镍矿有良好的捕收效果^[8-9]。近来金川试用胺醇黄药和 J-622,均具有捕收与起泡性能,不同程度地改善选别指标。李松春等人用 J-622 作捕收剂,AT-1、AT-2 及 0 号油组合使用作抑制剂对国外一硫化镍矿进行的选矿研究,表明这种组合药剂不但使易粉碎、可浮性好的含镁脉石矿物被有效抑制,而且还能活化镍黄铁矿、黄铁矿和含镍磁黄铁矿。组合药剂具有很高的选择性,镍回收率提高了 5.43%,精矿中氧化镁含量降低了 2.98%^[10]。中南大学研制了新的硫化镍矿浮选高效药剂和药剂制度,强化了含镍磁黄铁矿的浮选回收,还开发了脱泥—浮选、分步浮选两种新工艺,形成了难选低品位硫化镍矿强化浮选技术。开发出分步丢尾的脱泥浮选流程和分步浮选流程,使得金平镍矿工业生产镍平均回收率从 63.65% 提高到 74.83%。廖乾用碳酸钠作 pH 调整剂、YBX 与 Z-200 作组合捕收剂添加在磨矿作业,CMC 作抑制剂,该药剂制度对金川低品位镍矿选矿具有较好的适应性^[7]。

2.3 硫化镍矿的选矿设备

在矿山企业总能耗中,选矿能耗占 2/3,而选矿厂中,磨矿能耗又占选厂的 50%,即占矿山采选的 1/3^[11]。由于在生产上效率化越来越得到提倡和重视,促使设备的大型化、简单化、自动化。王云峰等人针对磨矿过程半经验模型,对磨矿整个过程从数据采集处理和软件测量技术、多变量动态过程模型辨识技术及先进控制策略等方面进行了一些探索和研究^[12]。变频节能技术、电化学调控法等自动化技术的应用使镍矿的浮选效率更高。

另外,在细粒镍矿物的浮选上还采用了浮选柱,采用机械浮选机-浮选柱联合工艺强化了微细粒镍黄铁矿的富集与回收,有效控制含镁硅酸盐类脉石的上浮,明显提高了金川镍矿的选矿效率。细粒难选镍矿的柱式分选设备和工艺克服了常规浮选设备矿化方式单一、缺乏细粒强化分选机制等弊端,在提高矿物浮选效率的同时,简化浮选工艺配置、节约生产成本,为细粒难选矿的高效开发利用提供了有利的支撑^[13]。陈国庆等人还通过重选,采用螺旋溜槽对吉林吉恩镍业股份有限公司选矿厂的硫化镍矿进行了回收研究,最终取得了良好的效果^[14]。

3 红土镍矿的选矿工艺现状

随着硫化物型镍矿床开采量的大量增加和储量快速减少,以及后备开采基地的严重不足,人们将开发的重点瞄准了红土型镍矿床的勘探和开发。因此,红土镍矿的选矿研究也得到了各国的重视,并得到了较大的发展。目前,红土镍矿的主要选矿方法为火法和湿法冶金。

3.1 红土镍矿的火法工艺

处理含镍红土矿的火法冶金有两种熔炼方法:一种是用鼓风炉或电炉还原熔炼得到镍铁;一种是硅镁镍矿外加硫化剂硫化熔炼得到镍硫^[15]。

3.1.1 镍铁工艺

该工艺一般分四个步骤:干燥(矿石准备)、煅烧与预还原、熔炼和精炼。在回转窑内,将氧化镍矿预热或部分预还原,然后加入焦炭粉,在电炉内还原熔炼产出粗镍铁,吹炼产出含镍、钴约 29% 的精制镍铁,或用氧气吹炼得含镍、钴 90% 的镍铁^[16]。还原焙烧主要是将镍、铁等有价金属的氧化物还原成高磁性的金属相,之后通过磁选分离的方法将磁性物与脉石等杂质成分分离,达到富集镍铁的目的。生产镍铁原理为^[17-19]:



在焙烧过程中,固体碳和 CO_2 反应,吸收大量热能,生成 CO ,进行碳的气化反应(布多尔反应),产生的 CO 参与镍矿石的间接还原,从总的结果看消

耗的不是 CO_2 , 而是碳, 这就是固体碳还原氧化物的两步还原机理。用镍铁法处理氧化镍矿, 镍回收率高, 钴在精炼过程中部分回收, 该法适合于处理硅镁镍矿。处理含铁高的镍红土矿时, 铁的回收率较低, 且电能消耗大。梁威等^[17]人采用镍铁法研究了从低品位红土镍矿中高效回收镍铁。

镍铁工艺易于处理含钴、铬元素比较少的矿石, 并且该类矿石含有碳、硅、硫、磷等杂质较少。这样才能生产出高质量的镍铁合金, 产品才能用于炼钢和铸铁的工艺。但是此法在实际生产中, 大都采用电炉熔炼, 工艺比较简单, 耗能较高, 对环境污染大, 与当前提倡的低碳经济不相适应。

3.1.2 镍钨工艺

镍钨生产工艺是在 $1500 \sim 1600^\circ\text{C}$ 熔炼过程中, 加入硫化剂。造钨熔炼一般在鼓风炉或电炉中进行, 镍钨的成分可以通过还原剂(焦炭粉)和硫化剂(石膏)的加入量加以调整。得到的低镍钨(通常含 $\text{Ni}+\text{Co}=20\% \sim 30\%$), 再送到转炉中吹炼成高镍钨, 使用的硫化剂主要是黄铁矿(FeS_2)、石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫磺(S)和含硫的镍原料等^[20]。

造钨熔炼的基本原理为: 加入炉料中的焦炭被鼓入的空气氧化成 CO 和 CO_2 , 氧化产生的热量使炉料熔化。矿石中的镍、钴和铁被 CO 还原, 又被炉料中的硫化剂(石膏、黄铁矿)硫化成硫化镍、硫化钴和硫化铁的混合熔体, 即低镍钨。炉料中的其他氧化物与熔剂 SiO_2 反应形成炉渣, 与低镍钨分离。

镍钨工艺在火法处理镍矿时常用, 镍、钴的回收率和品位都比较高。并且高镍钨产品对后续的精炼工艺的适应性比较灵活, 可以直接生产镍粉和镍丸以及不锈钢等。此法最适合处理镁质硅酸镍矿, 但能耗也比较高, 对环境也有污染。

3.2 红土镍矿的湿法工艺

湿法冶金方法不仅可使镍和钴进入单独产品内, 还可减少环境污染, 改善劳动条件, 使工艺作业达到机械化与自动化^[21]。湿法冶金主要形成了两种工艺: 还原焙烧-氨浸工艺(简称为 RRAL), 和硫酸加压酸浸工艺(简称为 HPAL)。

3.2.1 加压酸浸工艺

传统的加压酸浸工艺是用稀硫酸将镍和钴等有价金属与铁、铝矿物一起溶解, 在随后的反应中, 控制一定的 pH 值等条件, 使铁、铝和硅等杂质元素水解进入渣中, 镍和钴选择性进入溶液。浸出液用硫

化氢还原中和、沉淀, 产出高质量的镍钴硫化物。镍钴硫化物通过传统的精炼工艺产出最终产品。

工艺改进方法, 一是降低酸消耗量, 将加压酸浸工艺(HPAL)与常压工艺(AL)进行结合, 形成 HPAL-AL 工艺或 EAPL 工艺。二是综合利用矿石中有价金属及浸出介质循环再生角度进行工艺改进。北京矿冶研究总院采用非常规介质工艺, 在合理利用镁资源的同时实现浸出介质循环再生, 从而提高工艺的经济性, 增加加压酸浸工艺的适用性^[22]。

该工艺适于处理含 MgO 比较低的褐铁矿型的镍红土矿, 最大优点是钴的浸出率比较高, 而且在能耗及药剂上的费用低于氨浸。但此工艺对含泥量、铝镁等杂质较高的镍矿效果不好, 会加大酸耗, 并且生成的铝铁和硅的沉淀会引起结垢现象, 浸出时使用的高盐度水腐蚀设备严重。

3.2.2 还原焙烧—氨浸工艺

还原焙烧的目的是使硅酸镍和氧化镍最大限度地被还原成金属, 同时控制还原的条件, 使大部分 Fe 还原成 Fe_3O_4 , 只有少部分 Fe 被还原成金属。焙烧矿再用 NH_3 及 CO_2 将金属镍和钴转为镍氨及钴氨络合物进入溶液, 金属铁先生成铁氨络合物进入溶液, 然后再氧化成 Fe^{3+} , 水解生成氢氧化铁沉淀, 氢氧化铁沉淀时会造成较大的钴损失, 大部分钴以沉淀物形式除去。因此这个流程的最大缺点就是钴的回收率比较低。

在常温常压下采用氨浸法可以有效地回收镍、铁, 而且浸出剂可以循环使用, 设备运行安全可靠, 可取得较好的经济效益。但此法不适合处理含铜和含钴高的氧化镍矿以及硅镁镍型(新喀里多尼亚)的氧化镍矿, 只适合于处理表层的红土镍矿, 这就极大地限制了氨浸工艺的发展。其次, 不能很好的回收钴, 经济价值上也不如火法和加压酸浸工艺。

3.2.3 其他处理工艺

火法工艺处理镍矿, 其能源消耗高, 而湿法工艺中 HPAL 法虽然已实现工业化和产业化, 但也存在工艺复杂、流程相对较长、对设备要求高的缺点。因而, 目前国内外对低品位红土镍矿的其他处理工艺也进行了广泛地研究。并且提出了一些方法, 比如: 微波加热- FeCl_3 氯化法、硫化焙烧—水浸法、常压酸浸处理红土镍矿工艺、生物法处理红土镍矿工艺、还原焙烧过程中添加新型添加剂处理红土镍矿工艺等

新的方法和技术。

4 结 语

镍是一种宝贵的金属资源,硫化镍矿选矿技术已经得到了很大的发展,在以后的研究中主要是进一步完善回收利用技术,提高镍的回收率和精矿质量。由于硫化镍矿资源的减少,红土镍矿的开发利用越来越受到人们的重视,处理红土镍矿的方法很多,但是许多工艺还存在缺点,需要继续改进和研究,以便能更好的利用红土镍矿资源。

参考文献:

- [1]金自目. 硫化镍矿选矿现状及其进展[J]. 甘肃有色冶金,1992(2):15-20.
- [2]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(2):215-224.
- [3]李学博. 镍矿选矿现状及其进展[J]. 西部探矿工程,1995,7(3):10-12.
- [4]司银奎. 红土镍矿小常识[J]. 山东国土资源,2011,27(7):72-72.
- [5]国内镍资源[J]. 金川科技,2010(4):71-71.
- [6]刘广龙. 碳酸盐化硫化镍矿石浮选工艺研究[J]. 广东有色金属学报,2006,16(2):75-79.
- [7]廖乾. 金川低品位镍矿矿物学特性及选矿工艺技术研究[D]. 长沙:中南大学,2010.
- [8]张文翰. BF 系列捕收剂在金川套司选矿厂的应用[J]. 甘肃冶金,2003,12(增刊):57-59.
- [9]徐凤平,周兴龙,尤腾胜等. 我国硫化铜镍矿石的选矿现

- 状[J]. 矿业快报,2007,462(10):1-3.
- [10]李松春. 国外某硫化镍矿选矿新药剂的研究[J]. 化工矿山技术,1997,26(1):23-25.
- [11]罗春梅. 球磨机节能降耗新途径机理及应用研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2009.
- [12]王云峰. 硫化镍矿选矿过程模型及优化策略研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2010.
- [13]马子龙. 金川镍矿柱式短流程分选研究[D]. 北京:中国矿业大学,2009.
- [14]陈国庆. 螺旋溜槽在硫化镍矿物选矿中的应用[J]. 有色矿冶,2010,26(5):52-53.
- [15]刘宝明,段理彬,高莹,等. 我国镍矿资源现状及利用技术研究[J]. 中国矿业,2011,20(11):98-102.
- [16]陈庆根. 氧化镍矿资源开发与利用现状[J]. 湿法冶金,2008,27(1):7-9.
- [17]梁威,王晖,符剑刚,等. 从低品位红土镍矿中高效回收镍铁[J]. 中南大学学报(自然科学版),2011,42(8):2173-2177.
- [18]阮书锋,江培海,王成彦,等. 低品位红土镍矿选择性还原焙烧实验研究[J]. 矿冶,2007,16(2):31-35.
- [19]刘岩,翟玉春,张纪谦,等. 从镍精矿中提取镍铁合金的还原工艺[J]. 过程工程学报,2005,5(6):626-630.
- [20]及亚娜,孙体昌,蒋曼,等. 红土镍矿提镍工艺进展[J]. 矿产保护与利用,2011(2):43-48.
- [21]王晓民. 湿法冶金处理氧化镍矿的现状[J]. 金川科技,2004(1):29-34.
- [22]杨玮娇,马保中,等. 红土镍矿加压酸浸工艺进展[J]. 2011,20(3):61-67.

The Present Situation and development of Nickel Ore Processing Technology

LI Chang-jiu, CHEN Yu-ming, HUANG Xun-ri, YU Hong

(Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University Of science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Nickel ore is an important metallic mineral resource of national economy. Along with economic development, the consumption of nickel ore resources is increased year by year. Among the identified resources of the nickel ore, nearly 70% of nickel resources are nickel sulfide ore and nearly 30% are laterite. Since the reserve of the identified nickel resource is declined, comprehensive utilization of nickel resource is given more and more attention by many countries. On the basis of reading large quantity of literature, this article discusses the general situation of nickel ore resources, then an overview of the conventional nickel sulfide ore processing-flotation, and some application and development of flotation methods in recent years; Finally, this paper introduces the current situation and development of pyrometallurgy and hydrometallurgy process of laterite, and some other nickel ore processing methods, which provides a certain reference to the future comprehensive utilization and processing technology study of nickel ores.

Key words: Sulfide nickel ore; Laterite nickel ore; Flotation; Flotation reagents; Pyrometallurgy; Hydrometallurgy