

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.09.001

重金属加压浸出技术现状及展望

王海北¹, 蒋开喜², 王玉芳¹, 刘三平¹

(1. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160; 2. 福州大学 紫金矿业学院, 福州 350108)

摘要: 加压浸出作为一种高效的湿法冶金手段, 迄今为止已在铜、锌、镍、钴等重金属行业, 以及铀、钼、黄金和铂族等稀贵金属行业得到推广应用。总结了重有色金属铜、铅、锌、镍、钴行业和冶炼过程副产物加压浸出技术研究和工业化应用现状, 包括复杂硫化铜矿、铜钴矿、硫化砷渣、黑铜泥、铜阳极泥、白烟尘和铜钴冶炼转炉渣加压浸出, 复杂硫化锌矿、锌浸出渣、赤铁矿除铁、镓锗富集物、铜渣等加压浸出, 硫化镍矿、红土镍矿、白合金、铜渣和钴冰铜加压浸出等。最后, 对加压浸出技术在重有色金属行业未来发展趋势进行了展望。

关键词: 重金属; 加压浸出; 铜; 铅; 锌; 镍; 钴

中图分类号: TF803.2

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2021)09-0001-11

Status and Prospect on Pressure Leaching Technologies for Heavy Metals

WANG Hai-bei¹, JIANG Kai-xi², WANG Yu-fang¹, LIU San-ping¹

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China; 2. College of Zijin Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Pressure leaching technology, a hydrometallurgical process with high efficiency, has been widely used in heavy metal industry of Cu, Zn, Ni and Co, and also in rare and precious metal industry of U, Mo, Au and PGMs. Application and research status of pressure leaching technology in heavy metal industry of Cu, Zn, Ni, Co and their by-products were summarized, including primary minerals such as Cu, Zn, Ni and Co sulfides, nickel laterite, as well as by products in metallurgical processes such as copper anode mud, arsenic residue, copper mud, waste dusts, smelting slag bearing copper and cobalt, zinc leaching residue, enrichment containing Ga and Ge, lead matte, copper residue, cobalt matte etc. On the basis of summarization, future development trend of pressure leaching technology in heavy metal industry is prospected.

Key words: heavy metals; pressure leaching; copper; lead; zinc; nickel; cobalt

火法冶金在铜、铅等行业占据绝对主导地位, 而湿法冶金广泛应用于铝、锌、镍、钴等行业。在重金属冶炼方面, 我国 95% 以上的铜都是通过火法冶炼生产的, 湿法炼铜占比很小, 超过 1 万 t 规模的湿法炼铜厂只有西藏玉龙铜矿和紫金山铜矿。而全球湿法炼铜占比在 21% 左右, 主要集中在智利、刚果

(金)、美国等国家。铅几乎是由火法冶炼产出的, 我国只有云南祥云飞龙建成投产了年处理 10 万 t 含铅渣的全湿法生产线。95% 的锌是通过传统沸腾焙烧—浸出—净化—电积—熔铸和锌精矿直接加压浸出全湿法炼锌产出的, 只有 30 万 t 约 5% 的锌是通过 ISP 工艺产出的。我国镍产量的 10% 左右来自

收稿日期: 2021-07-19

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1903100)

作者简介: 王海北(1972-), 男, 山东郓城人, 正高级工程师, 博士生导师

于硫化镍矿,通常采用选矿产出镍精矿—熔炼—吹炼产出高冰镍,高冰镍进一步采用湿法生产电解镍或硫酸镍,金川目前仍然以高硫磨浮—分选—镍精矿熔铸阳极板—硫化镍阳极电解生产电解镍。其它 90% 主要来自于红土镍矿采用回转窑—电炉(RKEF)生产镍铁和高温高压湿法生产镍钴氢氧化物(MHP)。我国钴原料 95% 以上依赖进口,50% 左右来自于刚果(金)铜钴矿湿法提取产出的钴富集物,其余来自进口其它钴产品或钴中间富集物。

加压湿法冶金是在一定压力和温度条件下发生溶解或氧化还原反应的过程,通常处理在常温或常压下难以分解的复杂矿产资源^[1]。国外从 19 世纪 60 年代开始研究加压浸出技术,1887 年首次在铝土矿加压碱浸溶出方面得到产业化应用,目前已成为处理铝土矿的主要生产工艺,并研制出了管道化反应器,使得生产规模和效率得到大幅度提升。之后,为了从低品位的铀矿中高效浸出和浓缩铀,加压浸出在该领域得到应用,但主要集中在美国等西方国家,我国主要采用地下原地浸出等技术获得含铀溶液。进入 20 世纪后叶以后,加压浸出技术开始得到快速发展,在难处理金矿预氧化,锌精矿直接浸出,黄铜矿直接氧化,铂族金属浸出等重、稀、贵金属领域都有工程应用案例。我国在复杂硫化铜矿、锌精矿、高冰镍、钼精矿等领域开展了大量研究和工程转化工作,已在铝、锌、镍、钴、钼、锑等行业得到产业化推广^[1]。王海北等^[2]对钼冶金、黄金冶金及铂族金属冶金方面的加压浸出技术进行了阐述,本文主要介绍铜、铅、锌、镍、钴原生矿及其冶炼过程副产物的加压浸出处理技术。

1 铜加压湿法冶金

1.1 复杂硫化铜矿加压浸出技术

针对复杂硫化铜矿加压浸出,国内外开展了大量研究,取得了一定的进展,部分技术得到了工业化应用,但加压浸出在硫化铜矿领域的应用并不普遍,与闪速熔炼和熔池熔炼快速发展有很大关系。表 1 为迄今为止研究形成的主要湿法炼铜技术^[3-4]。

已有的研究根据反应温度不同,可分为以下几类技术:

1) 超细磨低温浸出

代表性的工艺有 Albion 和 FLSMIDTH,该方法是将铜精矿球磨至 80% 小于 10 μm,然后在 80~90 °C 条件下浸出 8~24 h,铜浸出率超过 90%。该工艺不仅可处理辉铜矿,还可以处理黄铜矿。

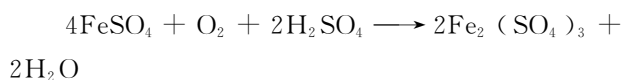
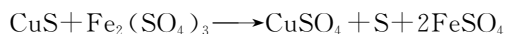
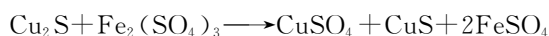
表 1 复杂硫化铜矿加压浸出技术

Table 1 Pressure leaching technology of complex copper sulfide ore

序号	工艺	温度/ °C	压力/ MPa	工艺现状	备注
1	Activox	110	0.8	工业试验	停产
2	AAC-UBC	150	1.2	半工业试验	处理黄铜矿
3	CESL	150	1.2	工业生产	氯离子辅助浸出
4	Dynatec	150	1.2	半工业试验	处理黄铜矿
5	Place Dome	225	3.2	停产	处理黄铜矿
6	Sepon	220	3.1	工业生产	处理黄铜矿
7	Mt Gordon	90	0.8	停产	处理辉铜矿
8	BGRIMM-LPT	115	0.5	半工业试验	处理黄铜矿
9	NSC	150	1.2	工业生产	硝酸辅助浸出回收银

该技术 20 世纪 90 年代在澳大利亚实现了工业化应用,建成了年产 5 万 t 阴极铜的湿法炼铜厂,用于处理来自 Esperanza 露天采矿场的含铜 7.5% 的辉铜矿原矿,约三分之二的铜以辉铜矿形式存在,其余以黄铜矿形式存在。在 95 °C、氧气分压 600 kPa 条件下铜浸出率超过 92%,该工厂于 2003 年关闭,原因是资源已经枯竭。

发生的主要化学反应有:



2) 低温低压浸出

代表性工艺有 BGRIMM-LPT 和 Activox,该方法是在氯离子辅助情况下,在控制氯离子 30~50 g/L、110~115 °C 条件下浸出以黄铜矿为主的精矿,铜浸出率超过 95%。

矿冶科技集团有限公司(原北京矿冶研究总院)针对含砷高的铜锌混合精矿,开发了低温低压加压浸出技术(BGRIMM-LPT),精矿含 Cu 13%、Zn 6%、As 0.71%、S 32%,在 110~115 °C 添加氯离子浓度 20~30 g/L,铜、锌浸出率分别超过 95% 和 99%,同时抑制了黄铁矿的氧化浸出,分解率低于 12%,砷以砷酸铁形式固定在渣中,实现了黄铜矿的选择性浸出和砷的直接固化。

3) 中温中压浸出

加拿大 Sherritt 公司在锌精矿加压浸出技术基础上,开发了 CESL 工艺用于浸出黄铜矿精矿,该工艺特点是在 150 °C 中温加压浸出条件下,通过加入 15~20 g/L 氯离子作为助浸剂,铜浸出率可达到 95% 以上。除此之外,加拿大英属哥伦比亚大学

(UBC)和之后的 Dynatec 公司也开发了中温加压浸出工艺,处理黄铜矿方面取得了不错的效果。

采用该工艺在美国建成了用于处理铜银混合精矿的加压浸出厂,以硝酸作为催化剂来提高银的回收率,铜银回收率均可大于 95%。

2007 年,采用 CESL 中温中压浸出工艺分别在巴西和赞比亚建成了两座工业试验厂,用于处理黄铜矿精矿,控制温度 150 ℃,铜浸出率超过 95%。

4) 高温高压浸出

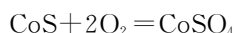
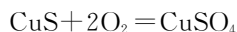
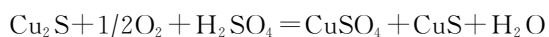
该工艺典型代表是 Place Dome 和 Sepon,在温度超过 220 ℃,压力 3.2 MPa 条件下,黄铜矿等硫化物被彻底氧化分解,硫完全转为硫酸盐,铜浸出率大于 99%。

Phelps Dodge 采用该工艺在美国阿里桑拿州 Bagdad 项目上建成年产 1.6 万 t 阴极铜的加压浸出厂,在 220 ℃下氧化分解黄铜矿精矿,然后矿浆直接喷淋到氧化铜矿堆浸厂,省去了液固分离工序,并充分利用了加压浸出液中的残酸。

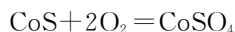
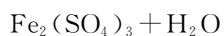
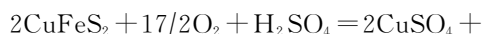
1.2 铜钴矿加压浸出

随着刚果(金)铜钴矿资源的大量开发,上部高品位氧化铜钴矿已经越来越少,低品位氧硫混合矿和深部硫化铜钴矿资源开始逐渐增多。对于硫化铜钴矿,常用的方案为沸腾焙烧,可同时回收铜钴。火法熔炼方案钴难以回收,因此不适合处理含钴高的铜钴硫化矿。但沸腾焙烧过程中温度控制不好,容易形成铁酸铜和铁酸钴,导致铜钴回收率偏低,另外在处理以辉铜矿为主的铜高硫低的精矿时,热平衡需要考虑。此时,加压浸出工艺就显示出了一定的优势。

国内北京矿冶研究总院对铜钴硫化矿加压浸出技术开展了研究,对于以辉铜矿为主的精矿,在 180 ℃即可达到 99%以上铜浸出率,硫几乎全部氧化成硫酸盐。发生的主要反应如下:



对于以黄铜矿为主的精矿,在 220 ℃铜浸出率大于 99%,硫全部氧化成硫酸盐。发生的主要反应如下:



虽然该工艺在刚果(金)尚未实现工业化应用,但随着上部氧化矿资源越来越少,氧硫和硫化矿资源越来越复杂,加压浸出技术将具有一定的推广应用价值。

1.3 铜冶炼过程副产物加压浸出技术

1.3.1 硫化砷渣加压浸出

铜冶炼污酸处理通常采用硫化法回收铜铼等有价金属,同时脱除砷、锌等杂质元素,因此一般铜冶炼厂会产出硫化砷渣副产物。根据铜精矿含砷量不同,一座 10 万 t 铜冶炼厂硫化砷渣量在 1 000 ~ 2 000 t。硫化砷渣处理路径主要有两种:一是固化后填埋;二是资源化利用。固化填埋可解决短期内砷无出路的问题,但存在固化填埋量大、成本高、潜在污染风险大等问题。从长远来说,硫化砷渣资源化利用是最有效的途径。

硫化砷渣处理工艺包括氧化焙烧、硫酸高铁氧化浸出、硫酸铜置换和加压浸出等^[5-6]。北京矿冶研究总院自 1997 年开始与江铜集团贵溪冶炼厂合作研究硫化砷渣加压浸出技术^[7],2000 年完成小型试验研究,2008 年建成投产年产三氧化二砷 2 800 t 的加压浸出生产线,在控制反应温度 105 ℃,压力 800 kPa 条件下,95%以上的砷溶解进入浸出液,硫以单质硫形式进入渣中。浸出液中砷主要以 As^{5+} 形式存在,采用 SO_2 将 As^{5+} 还原成 As^{3+} ,冷却结晶获得粗三氧化二砷,经再次结晶后制备精制三氧化二砷产品。

在以上基础上,北京矿冶研究总院针对铜冶炼过程含砷物料,以硫化砷渣加压浸出技术为核心,相继开发出多种工艺,第二代技术基于以铜冶炼过程含砷物料协同处置为特征的工艺,开发了常压浸出、加压浸出和火法熔炼相结合的湿法—火法联合处理技术。第三代以污酸、硫化砷渣、白烟尘三者耦合反应的处理技术,实现了以废治废、变废为宝的目标。第四代以污酸直接沉淀固化为特征的技术,生成稳定的臭葱石(砷酸铁)结构。

北京矿冶研究总院正在开发第五代含砷物料直接高温转化技术,有望近期形成含砷物料的短流程资源化新方法。

1.3.2 铜阳极泥加压浸出

铜冶炼贵金属主要从阳极泥中回收,处理技术有全湿法工艺和火法—湿法联合工艺。以江铜贵溪冶炼厂为代表的铜冶炼企业采用全湿法处理技术,阳极泥硫酸化焙烧蒸硒,稀硫酸浸出脱铜,然后用氯化法分离提纯金、银。进入 21 世纪后,加压浸出一卡尔多炉熔炼已逐渐成为铜阳极泥处理的主要工艺^[8-10]。

在阳极泥中,铜主要以硫酸盐和硫化物形式存在,约占铜含量的 60%~70%,其余为金属铜和结

合铜。加压浸出的目的是要将阳极泥中的铜脱除,达到卡尔多炉生产金银合金的要求,首先采用预浸将稀硫酸介质中可溶性的铜浸出进入溶液,为了增加铜的浸出率,预浸过程中通入空气,约50%~60%的铜进入溶液,预浸渣送入加压浸出工序,在140~160℃浸出1.5~3.0 h,同时通入氧气,90%~95%的铜溶解进入溶液,约50%~60%的碲也被浸出,硒和金、银几乎不被溶解留在浸出渣中。

加压浸出液采用分步沉淀法回收银、硒和碲,产出银硒渣和碲化铜,碲化铜再进行精炼生产6N级高纯碲。加压浸出渣采用卡尔多炉产出金银合金,然后送银电解生产银锭,银电解过程产出的阳极泥采用氯化法生产金锭,同时铂钯等金属也得到回收,产出铂钯精矿再进行精炼生产铂、钯盐类或金属粉末。

该工艺具有原料适应性强、处理能力大、效率高、金银等贵金属回收率高等特点,已经在山东祥光铜业、铜陵有色、紫金铜业等大型铜冶炼企业得到推广应用。除此之外,还有人研究了铜冶炼白烟尘^[11-13]、黑铜泥加压浸出^[14],铅冶炼过程中铅冰铜^[15-16]、铅阳极泥^[17]、富铜渣加压浸出^[18]。

2 锌加压浸出

2.1 硫化锌精矿加压浸出

硫化锌精矿加压浸出研究始于1957年,加拿大舍利特公司(Sheritt Gordon)研究发现,硫化锌精矿在控制一定条件下,硫可以转化为单质硫磺,从而摆脱了锌冶炼对SO₂制酸的依赖,同时降低了SO₂的排放和治理成本,在偏远地区或生态脆弱区具有一定的技术优势。该技术于1981年在加拿大Trail冶炼厂首次实现工业化应用,该厂采用一段加压浸出处理锌精矿,与沸腾焙烧传统工艺结合使用,但锌

浸出渣未进行处理,长期堆存。之后,Trail冶炼厂开始寻求铅锌联合冶炼的技术方案,1989年12月,QSL工艺投产运行,但并不顺利,不到3个月就出现了氧化区与还原区底部的通道堵塞、氧枪寿命只有2~4 d、QSL炉内腐蚀严重等问题,被迫停产,至今未恢复生产^[19]。1996年,Trail冶炼厂又建成投产吉普赛特(Kivcet)法进行铅锌联合冶炼,取得了成功,该工艺沿用至今。之后,该工艺在Kidd Creek(基德·克里克)矿冶公司^[19]和德国Ruhr Zink(鲁尔锌)厂进行了推广应用^[20],1993年世界上第一座锌精矿两段逆流加压浸出工厂在哈德逊湾矿业公司建成投产^[21]。2003年,哈萨克斯坦Kazakhmys公司采用两段加压浸出技术处理高锌精矿,规模为年产10万t电锌,2008年停产。

我国锌精矿加压浸出技术的研究始于20世纪80年代。1983年,北京矿冶研究总院与株洲冶炼厂合作,开展了实验室小型试验和300 L加压釜连续浸出试验研究,当时由于核心装备无法国产化制造和传统沸腾焙烧工艺的快速发展,在相当长一段时间内未能实现产业化。2004年,云冶集团在云南永昌县建成我国第一座锌精矿加压浸出工业试验厂,规模为年产1万t电锌。之后,在云南澜沧铅矿有限公司、大兴安岭云冶矿业开发有限公司又建成年产2万t电锌的加压浸出厂^[22]。我国第一座规模化锌加压浸出厂是在2009年投产的丹霞冶炼厂,设计年产10万t电锌,同时副产镓锗稀散金属,也是世界上第一座采用“一段低温低压浸出—二段中温中压浸出”的锌加压浸出厂,取得了良好的效果。之后,该工艺在国内西部矿业、云南驰宏锌锗呼伦贝尔锌业、四川会理会理锌铅冶炼有限责任公司等企业得到推广应用^[23-24]。

国内外锌加压浸出工厂情况见表2。

表2 国内外锌精矿加压浸出工厂情况

Table 2 Status of zinc concentrate pressure leaching plants at home and abroad

序号	企业名称	年产能/万 t	运转情况
1	加拿大 Trail 冶炼厂	8	良好
2	加拿大奇德·克里克矿业公司(Kidd Creek)	2.5	2010年关闭
3	德国鲁尔锌厂(Ruhr Zink)	5	已停产
4	加拿大哈得逊湾矿业公司(HBMS)	11.5	良好
5	哈萨克斯坦哈锌公司(Kazakhmys)	10	2008年关闭
6	云南永昌铅锌股份有限公司	1	良好
7	云南澜沧铅锌矿	2	良好
8	黑龙江加格达奇驰宏	2	已停产
9	深圳市中金岭南有限公司丹霞冶炼厂	10	良好
10	新疆华源通盛矿冶有限公司	2	良好
11	西部锌业股份有限公司	10	良好
12	呼伦贝尔驰宏矿业公司	14	良好
13	四川会理会理锌铅冶炼有限责任公司	10	在建

2.1.1 锌精矿一段加压浸出

以 Trail 为代表的一段加压浸出属于第一代锌加压浸出技术,Kidd Creek 矿业公司及德国鲁尔锌厂也是典型的一段加压与焙烧工艺联合。控制浸出温度 150 ℃,浸出时间 1.5 h 后,锌浸出率达到 98%。加压浸出溶液并入焙砂浸出工序,充分利用残酸并沉淀铁,加压浸出渣热滤生产硫磺,提取硫后的残渣送沸腾焙烧系统,实现了加压浸出与焙烧工艺的有机结合(图 1)。该工艺的优点是工艺简单,只有一段加压浸出,与焙烧工艺实现了有机衔接;不足之处在于一段加压浸出金属浸出率与酸平衡等控制难度大,渣含锌偏高,加压浸出液杂质含量高,难以实现加压浸出工厂的独立运转。

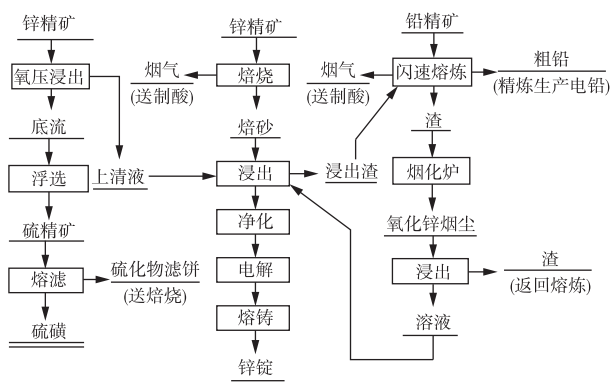


图 1 锌精矿一段加压浸出工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of one-stage pressure leaching of zinc concentrate

2.1.2 锌精矿两段中温加压浸出

自哈德逊湾矿业公司锌精矿加压浸出工厂开始,均采用两段中温加压浸出(图 2),可称之为第二代技术,实现了加压浸出工艺的独立运行。两段浸出均控制温度 150 ℃左右,所不同的是通过控制终点酸度、通氧量等条件,实现锌和酸在两段之间的平衡,大大改善了系统酸平衡,获得了含杂质较低的一段浸出液,减轻了净液的压力。该工艺优点是改善了金属和酸平衡,实现了加压浸出工厂独立运行,不足之处是工艺略复杂。

2.1.3 锌精矿一段低温—二段中温加压浸出

根据锌精矿特点不同,中金岭南丹霞冶炼厂、北京矿冶研究总院与加拿大 Dynatec 公司在大量试验基础上,开发了一段低温—二段中温第三代锌加压浸出技术(图 3)^[25]。一段浸出控制温度 105 ℃,通

过控制氧气量,实现控制电位浸出,溶液中铁以 Fe^{2+} 存在,有利于稀散金属镓锗与锌铁分离。一段加压浸出液采用锌粉置换富集镓锗^[26],加压浸出渣经球磨后送入二段中温浸出^[27],控制温度 150 ℃和一定量终点酸度,保证锌和镓锗的浸出率都达到较高水平。该方法适合处理含稀贵金属较高的锌精矿,特别是含稀散金属镓锗钢较高的精矿,可获得很好的回收率,但针铁矿除铁过程需要进一步完善,实现铁资源的综合利用。

2.2 赤铁矿除铁

目前,从锌溶液中除铁主要有三种方法:铁矾法、针铁矿法和赤铁矿法^[28]。我国在过去 10~20 年建成投产的锌冶炼厂,采用热酸浸出一铁矾法的占锌产量的 40%~45%,但随着环保要求的日益严格,铁矾渣已被列入危险固废名录,铁矾法逐渐被 Walez 回转窑挥发、烟化、侧吹熔炼和顶吹熔炼等技术替代。针铁矿法只有丹霞冶炼厂和温州冶炼厂使用,原因是条件控制要求比较高,产出的针铁矿含铁 35%~40%,后续铁渣综合利用难度较大。赤铁矿法最早在德国鲁尔锌厂和日本饭岛冶炼厂使用,均是为了回收锌精矿中的钢和镓锗。2017 年,云南文山锌钢建成投产我国第一套赤铁矿法除铁系统,可获得含铁 58%~62%的三氧化二铁渣,可作为炼铁原料进行综合利用^[29-31]。

赤铁矿法根据铁还原技术不同又分为锌精矿还原和 SO_2 还原两种工艺,日本饭岛冶炼厂采用 SO_2 还原可将溶液中 Fe^{3+} 浓度控制在 0.5 g/L 以下,北京矿冶研究总院针对华锡集团高钢锌精矿,于 2007 年开发了“锌精矿还原—赤铁矿除铁”工艺,完成了 500 L 加压釜连续半工业试验研究,还原段控制温度 90~95 ℃,锌精矿为理论量 1.1~1.2 倍条件下,铁还原率在 95%左右,溶液中 Fe^{3+} 浓度也可控制在 0.5 g/L 左右。研究发现,在温度超过 170 ℃后,随着温度的升高,赤铁矿转化越来越完全,赤铁矿法温度控制主要与溶液中铁浓度有关,因为 Fe^{3+} 水解与溶液中酸度属于可逆反应,通过提高温度,可实现反应向铁氧化水解方向进行。北京矿冶研究总院针对中金岭南丹霞冶炼厂锌浸出渣,2003—2004 年开发了“ SO_2 还原—赤铁矿除铁”工艺,完成了 500 L 加压釜连续半工业试验研究,还原段控制温度 105~110 ℃,锌、镓、锗浸出率分别达到 90%、90%、83%以上,溶液中 Fe^{3+} 浓度低于 0.2 g/L。

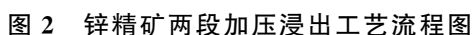


Fig. 2 Flow chart of two-stage pressure leaching of zinc concentrate

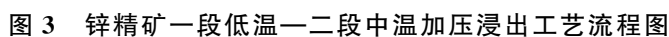


Fig.3 Flow chart of one-stage low temperature pressure leaching and two-stage middle temperature pressure leaching of zinc concentrate

该方法优点是除铁比较彻底,得到的铁渣含铁高,有利于后续资源综合利用,不足之处是投资大、运营成本较高,适合于应用于处理含稀贵金属较高的锌精矿。

2.3 锌冶炼中间物料加压浸出

针对锌浸出渣、镓锗富集物^[32-33]、铜镉渣等冶炼过程中间物料,国内开展了加压浸出技术研究。

2001年,北京矿冶研究总院开发了锌浸出渣、锌精矿联合处理流程^[23],利用热酸浸出液中的铁,有效氧化锌精矿,控制反应温度170℃以上,随着硫化锌氧化分解消耗溶液中的酸,铁开始水解进入浸出渣,实现了除铁与锌溶解的双重目标。该联合流程可用于现有热酸浸出一铁矾除铁工艺的优化升级改造,不仅可提高热酸浸出控制条件,产出含银较高的铅银渣,而且经过加压浸出后,渣中铁以赤铁矿形式存在,含铁高,有利于后续资源化利用,是目前传统流程的一种有效补充。

中金岭南丹霞冶炼厂开发了镓锗富集物加压浸出技术,并实现了工业化生产。锌粉置换得到的镓锗富集物中还含有铜、镉、钴、镍等其它有价金属,各种元素赋存状态较为复杂,特别是锗与硅、铁结合紧密,钴、镍易形成合金类物质等,采用加压浸出可显著提高有价金属回收率,提高企业经济效益。

云南驰宏锌锗开发了铜渣加压浸出技术,并实现了工业化生产。净化得到的铜镉渣首先选择性浸出镉,剩余的渣主要含有铜,且以金属态存在,常压氧化浸出效果一般,在加压条件下通入氧气,可显著提高铜浸出率,达到98%以上,实现了资源的高效利用。

3 镍加压浸出

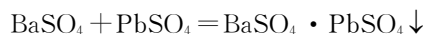
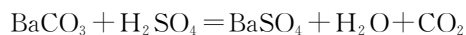
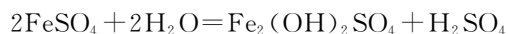
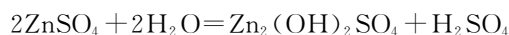
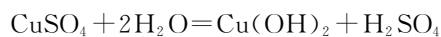
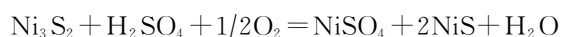
镍资源主要分为硫化镍矿和氧化镍矿,占比分别为38%和62%。20年前全球以开发硫化镍矿为主,随着不锈钢产业和新能源汽车发展,镍需求越来越旺盛,自2005年以来红土镍矿的开发利用成为热点,现在镍产量已经超过硫化镍产量,而且比例会越来越高。

3.1 硫化镍矿加压浸出

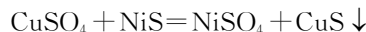
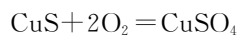
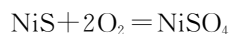
经过选矿和冶炼产出的高冰镍或镍精矿,镍铜等金属主要以硫化物和金属态存在,20世纪90年代初,北京矿冶研究总院研究开发了硫酸选择性浸出技术,1995年在新疆阜康冶炼厂实现产业化应用,2002年在吉林镍业建成高冰镍硫酸选择性浸出生产1万t电子级硫酸镍工厂,2006年金川公司建

成年产3万t金属镍的硫酸选择性浸出厂。

高冰镍特别是金属化高冰镍,镍主要以 Ni_3S_2 形态存在,无论是高冰镍还是镍精矿选择性浸出,首先都要进行常压预浸出并通入空气或氧气,目的一是完成金属镍的溶解,确保加压浸出过程安全,不产生氢气,同时减少加压釜内化学反应量;二是常压浸出通常控制pH在6.0~6.2,可获得含重金属杂质Cu、Fe、Zn很低的溶液,为了脱除溶液中的铅,还向溶液中加入 BaCO_3 或 BaSO_4 ,形成铅共沉淀,从而达到深度脱除。根据高冰镍金属化率和杂质含量高低,通常设置1~2段常压浸出。



常压浸出液送镍钴分离工序,采用C272萃取或黑镍除钴等方法实现深度除钴,获得纯净的硫酸镍溶液。常压浸出渣送入加压釜进行选择性的浸出。其原理是根据硫化铜和硫化镍溶度积的不同,实现选择性浸出镍,而铜以硫化物形式被抑制在渣中。



在硫酸选择性浸出过程中,Cu、Ni、Fe硫化物之间会形成一种平衡关系,在电解镍生产系统中,尽可能减少硫的氧化是加压浸出过程的关键,因此,维持一定量的初始铜浓度是有必要的。

2001—2002年,北京矿冶研究总院针对金川公司镍精矿中镍高铜低的特点,开发了一步加压全浸新工艺^[34-35],完成了年产5000t镍工业试验研究。由于镍精矿中镍高铜低,要实现高选择性的浸出镍而不浸出铜,且能够维持酸平衡是有难度的。控制温度160~170℃,镍、钴、铜浸出率分别达到99.72%、98%和96%。浸出液采用萃取或 NiCO_3 除铜,萃取镍钴分离的工艺生产电池级硫酸镍产品。

3.2 红土镍矿加压浸出

红土镍矿冶炼方法主要分为火法和湿法,经过长期的工业实践和技术进步,目前已形成了回转窑—电炉(RKEF)生产镍铁和高温高压浸出(HPAL)生产镍钴氢氧化物(MHP)为主的格局。

红土镍矿根据成矿地质条件、镍含量和镍赋存状态可划分为褐铁矿型和蛇纹石型两大类,还有部

分中间过渡层。褐铁矿型特点是镍镁高铁钴高,镍主要与褐铁矿结合紧密,要想较好地浸出镍,就必须将褐铁矿结构破坏。蛇纹石型特点镍镁高铁钴低,镍主要与镁和硅结合紧密,与褐铁矿相比较易浸出,但含镁很高,废水处理量大,所以一般蛇纹石型的红土镍矿用于生产镍铁产品。

20世纪50年代,红土镍矿高温高压浸出在古巴毛阿湾实现工业化生产,采用立式加压釜处理红土镍矿获得了成功。20世纪90年代,澳大利亚相继投产了3座红土镍矿加压浸出工厂,分别是 Muri Muri、Cawse 和 Bulong,首次采用大型卧式加压釜进行连续化生产,但由于澳大利亚西部卡尔古利红土镍矿普遍含镍较低,加上投产后出现了一些工程化的问题尚未完全解决,因此这三个厂运转并不是特别理想。

日本住友公司在菲律宾巴拉望岛建成投产年产2万t金属镍量的镍钴富集物,采用高温高压浸出处理剥离出来的上层低镍红土矿,该项目是迄今为止全球最成功的红土镍矿高温高压浸出项目之一。

中冶集团在巴布亚新几内亚建成了年产3.3万t金属镍量的镍钴富集物高温高压浸出工厂,经过几年的调试后,目前运转良好,实现了达产达标。

印尼是全球红土镍矿储量最丰富的国家之一,占全球总储量的40%,镍产量占到了全球总产量的1/3,这说明印尼已成为镍项目的投资热点。印尼红土镍矿资源主要集中在苏拉威西岛上,占整个印尼红土镍矿资源的80%,其余还有巴布亚岛等有少量分布。中国企业青山集团、力勤矿业、浙江华友钴业、格林美、万向集团,国外企业如淡水河谷、嘉能可、日本住友等都已经或计划在印尼投资建厂。

红土镍矿高温高压浸出是在240~260℃条件下浸出60min,镍钴浸出率可达到98%以上,控制终点酸度在20~30g/L,大部分铁水解进入渣中,溶液中含铁2~3g/L,加压浸出渣送尾矿库堆存,浸出液采用中和除铁铝—镍钴中和沉淀—中和沉锰镁工艺获得镍钴氢氧化物,含镍和钴可分别达到38%~40%、2%~4%。该工艺优点是技术成熟可靠、镍钴回收率高,不足之处是投资大、项目周期长。随着技术的不断进步,在投资和运营成本上有了很大进步,投资由原来的每磅镍20美元降低到9~10美元,生产成本由每磅镍超过4.5美元降低到了3~3.6美元(1磅=0.4536千克)。

除红土镍矿高温高压浸出技术之外,国内还开展了大量其它工艺研究。北京矿冶研究总院开发的

红土镍矿逆向加压浸出技术,既可以处理褐铁矿型也可以同时处理蛇纹石型红土镍矿,可将褐铁矿型加压浸出温度由240~260℃降低到150~170℃,镍钴综合回收率在90%~92%,投资降低20%~25%,生产成本降低15%~20%,特别适合处理含Ni1.3%~1.5%过渡层红土镍矿。该工艺已完成半工业试验和银行级可研研究(国际上是指满足银行融资要求的、高精度的可行性研究,相当于我国初步设计阶段的精度要求),未来具有工程化应用的潜力。除此之外,国内还开发了非常规介质如硝酸、盐酸体系的浸出工艺^[36-37],完成了扩大试验研究,具备工程化应用的潜力。表3为国内外红土镍矿高温高压浸出工厂情况。

表3 国内外红土镍矿高温高压浸出工厂情况
Table 3 Status of high temperature and high pressure leaching plants of laterite nickel ore at home and abroad

序号	国别	工厂名称	年产能/万t
1	古巴	毛阿冶炼厂	Ni 2.7, Co 0.2
2	澳大利亚	穆林穆林厂	Ni 4.5
3	澳大利亚	考斯冶炼厂	Ni 1.0
4	澳大利亚	布隆冶炼厂	Ni 0.9
5	澳大利亚	Ravensthorpe 冶炼厂	Ni 5.0
6	菲律宾	日本珊瑚湾冶炼厂	Ni 2.0
7	巴布亚新几内亚	RAMU 冶炼厂	Ni 3.2, Co 0.3
8	新喀里多尼亚	GORO 冶炼厂	Ni 6.0
9	马达加斯加	Ambatovy 冶炼厂	Ni 6.0
10	菲律宾	Coral bay 冶炼厂	Ni 2.0
11	印尼	华越	Ni 6.0
12	印尼	青美邦	Ni 5.0
13	印尼	力勤资源	Ni 2.0
14	印尼	ACM	Ni 3.0
15	印尼	SNI(PT. Smelter Nikel)	Ni 2.0
16	印尼	淡水河谷(PT. Vale)	Ni 6.0

4 展望

加压浸出作为一种过程强化的清洁冶金技术,在铝、铀、黄金、锌、镍、铜、钴和稀贵金属等行业得到普遍应用,该工艺既可以独立建厂运营也可以作为已有冶炼厂的优化补充,具有较大的发展潜力和推广应用前景。

1)我国矿产资源禀赋性差,低品位、共伴生资源居多,加压浸出适合处理复杂共伴生的资源,未来在此类资源的清洁高效利用方面应用前景广阔。

2)加压浸出可作为现有工艺的有效补充,为流程优化升级改造提供一种可能,如高砷铜精矿处理、锌冶炼流程优化等。

3)加压浸出在处理冶炼中间物料方面逐渐显示了优势,如阳极泥、硫化砷渣、铜镍渣、镓锗富集渣等已得到产业化应用,未来在冶炼过程资源综合利用方面加压浸出技术将会发挥更大的作用。

4)红土镍矿高温高压浸出技术在未来将进一步得到优化提升,浸出温度和压力显著降低,浸出渣中铁等资源的综合利用将会越来越重视,镁的问题将逐步得到解决。

参考文献

- [1] 蒋开喜. 加压湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2016.
JIANG K X. Pressure Hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2016.
- [2] 王海北, 李贺, 王玉芳. 稀贵金属加压浸出技术现状及展望[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(6): 1-9.
WANG H B, LI H, WANG Y F. Status and prospect on pressure leaching technologies for rare and precious metals[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2021(6): 1-9.
- [3] 王玉芳, 蒋开喜, 王海北, 等. 铜冶炼加压浸出研究进展[J]. 矿冶, 2017, 26(4): 52-58.
WANG Y F, JIANG K X, WANG H B, et al. The research development of pressure leaching in copper extraction[J]. Mining and Metallurgy, 2017, 26(4): 52-58.
- [4] 王海北, 蒋开喜, 邱定蕃. 国内外硫化铜矿湿法冶金发展现状[J]. 有色金属, 2003, 55(4): 101-103.
WANG H B, JIANG K X, QIU D F. Status of hydrometallurgical development on copper sulfide ores[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(4): 101-103.
- [5] 邓力能, 乔彦强. 浅述炼砷工艺的发展及实践[J]. 铜业工程, 2016(6): 48-51.
DENG L N, QIAO Y Q. The development and practice of arsenic refining process[J]. Copper Engineering, 2016(6): 48-51.
- [6] 张焕然, 刘晓英, 袁水平, 等. 富铋砷滤饼加压浸出工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2015, 44(5): 59-62.
ZHANG H R, LIU X Y, ZHONG S P, et al. Study on pressure leaching process of arsenic-rhenium filter cake[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2015, 44(5): 59-62.
- [7] JIANG K X, LI L, WANG H B, et al. Hydrometallurgical processes of arsenous sulfide residues [C]//ICHM '98, Kunming Proceedings, Kunming, China, 1998: 603-608.
- [8] 熊家春, 王瑞祥, 袁水平, 等. 铜阳极泥加压酸浸脱铜碲工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(2): 44-46.
- XIONG J C, WANG R X, ZHONG S P, et al. Study on separation of copper and tellurium from copper anode slime by pressure acid leaching[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(2): 44-46.
- [9] 刘志东, 林荔, 魏欣欣. 铜阳极泥直接酸浸脱铜的工艺研究[J]. 有色冶金设计与研究, 2018, 39(4): 37-39.
LIU Z D, LIN L, WEI X X. Study on the process of direct acid leaching copper from copper anode slime[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2018, 39(4): 37-39.
- [10] 蔡创开, 庄荣传, 林鸿汉. 从铜阳极泥中氧压浸出有价金属试验研究[J]. 湿法冶金, 2015, 34(5): 376-379.
CAI C K, ZHUANG R C, LIN H H. Leaching of valuable metals from copper anode slime by oxygen pressure-acid leaching process[J]. Hydrometallurgy of China, 2015, 34(5): 376-379.
- [11] 许冬. 炼铜烟灰氧压浸出铜、锌的试验研究[J]. 铜业工程, 2018(3): 95-98.
XU D. Experimental study on oxygen leaching of copper and zinc in smelting copper soot[J]. Copper Engineering, 2018(3): 95-98.
- [12] 范旷生, 何贵香, 刘平, 等. 铜烟尘加压浸出工艺研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(3): 108-110.
FAN K S, HE G X, LIU P, et al. Technique of pressure leaching of copper dust[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2018, 38(3): 108-110.
- [13] 刘飞, 洪育民, 赵磊. 铜转炉白烟尘加压浸出工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(4): 7-9.
LIU F, HONG Y M, ZHAO L. Study on pressure leaching of copper converter white dust[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2018(4): 7-9.
- [14] 刘永平. 黑铜泥氧压酸浸工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(12): 13-16.
LIU Y P. Technical study on oxygen pressure acid leaching of black copper mud[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(12): 13-16.
- [15] 蒋朝金, 谢兆凤, 蒋兆慧, 等. 从铅冰铜中高效选择性提取铜的工艺研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(2): 99-102.
JIANG C J, XIE Z F, JIANG Z H, et al. Technique for selective extraction of copper from lead matte[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(2): 99-102.
- [16] 刘井宝, 王留情, 欧亚晖, 等. 氧压浸出技术在处理含铜复杂物料中的应用[J]. 湖南有色金属, 2018, 34(4): 28-30.
LIU J B, WANG L Q, OU Y H, et al. Application of oxygen pressure leaching technology in treatment of

- copper containing complex materials [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2018, 34(4): 28-30.
- [17] 何云龙, 徐瑞东, 何世伟, 等. 铅阳极泥处理技术的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(5): 40-51.
HE Y L, XU R D, HE S W, et al. Research development of lead anode slime treatment technology[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(5): 40-51.
- [18] 翟忠标, 李俊, 李小英. 用富铜渣制备硫酸铜的试验研究[J]. 云南冶金, 2016, 45(6): 44-49.
ZHAI Z B, LI J, LI X Y. The experimental study on copper sulfate preparation by copper-rich slag [J]. Yunnan Metallurgy, 2016, 45(6): 44-49.
- [19] 张乐如. Kivcet 法与 QSL 法炼铅生产的比较[J]. 工程设计与研究, 1996(1): 25-31.
ZHANG L R. Comparison between Kivcet process and QSL process in lead smelting[J]. Engineering Design and Research, 1996(1): 25-31.
- [20] SVENS K. Direct leaching alternatives for zinc concentrates[C]//CHEN T T. Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization, Florida, USA, 2012: 191-206. DOI: 10.1002/9781118364833.ch17.
- [21] COLLINS M J, BARTH T R, HELBERG R G. Operation of the Sherritt Zinc Pressure Leach Process at the HBMS Refinery: The First Two Decades[C]//Pb-Zn 2010, Vancouver, Canada, 2010: 505-516.
- [22] 罗文波, 王吉坤, 甘胤. 加压酸浸过程中铜与铁的关系研究[J]. 矿产综合利用, 2016(3): 97-100.
LUO W B, WANG J K, GAN Y. Research on relationship between indium and iron in pressure acid leaching process [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2016(3): 97-100.
- [23] 陈锋. 中国氧压浸出炼锌工艺技术概论[J]. 中国有色冶金, 2015, 44(6): 21-25.
CHEN F. An outline of China oxygen pressure leaching zinc technology [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2015, 44(6): 21-25.
- [24] 王海北, 蒋开喜, 施友富, 等. 硫化锌精矿加压酸浸新工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2004(5): 2-4, 11.
WANG H B, JIANG K X, SHI Y F, et al. Study on new technology of acid pressure leaching for treating zinc sulphides [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2004(5): 2-4, 11.
- [25] 胡东风, 周东风. 锌精矿氧压浸出工业应用与研究[J]. 湖南有色金属, 2017, 33(6): 25-27.
HU D F, ZHOU D F. Industrial application and research on oxygen pressure leaching of zinc concentrate[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2017, 33(6): 25-27.
- [26] 全一喆. 硫化锌精矿加压氧浸炼锌工艺过程锗的强化富集[J]. 稀有金属与硬质合金, 2018, 46(3): 10-12, 48.
TONG Y Z. Enhanced enrichment of ge during zinc smelting by oxygen pressure leaching of zinc sulfide concentrate[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2018, 46(3): 10-12, 48.
- [27] 张国旺, 张武, 刘瑜, 等. 锌氧压浸出立式搅拌磨机的研制及工业应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(6): 53-57.
ZHANG G W, ZHANG W, LIU Y, et al. Development and industrial application of vertical agitating mill in feed preparation of zinc oxygen pressure leaching[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(6): 53-57.
- [28] 陈龙义. 硫化锌精矿氧压浸出过程中的沉铁机理[J]. 世界有色金属, 2018(2): 195-196.
CHEN L Y. Mechanism of iron-removal in the zinc pressure leaching[J]. World Nonferrous Metals, 2018(2): 195-196.
- [29] 俞凌飞, 朱北平, 陈钢. 湿法炼锌赤铁矿除铁工业实践的物理化学分析[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(9): 19-22.
YU L F, ZHU B P, CHEN G. Physicochemical analysis of iron removal by hematite process in zinc hydrometallurgical production[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(9): 19-22.
- [30] 黄孟阳, 邓志敢, 朱北平, 等. 湿法冶金工艺赤铁矿除铁技术原理与应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(6): 1-6.
HUANG M Y, DENG Z G, ZHU B P, et al. Theory and application of iron removal with hematite precipitation in hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(6): 1-6.
- [31] 张国华, 朱北平, 陈先友, 等. 湿法炼锌中锌铁分离方法与运用探讨[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(2): 20-26.
ZHANG G H, ZHU B P, CHEN X Y, et al. Discussion on separation method and application of zinc and iron in zinc hydrometallurgy [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(2): 20-26.
- [32] 阳伦庄, 黄光. 锌冶炼稀散金属富集渣综合回收的工艺设计[J]. 湖南有色金属, 2015, 31(4): 42-46.
YANG L Z, HUANG G. A process design of comprehensive recovery from enriched scattered metal slag from zinc smelt [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2015, 31(4): 42-46.
- [33] 陈阜东. 硫化锌精矿加压氧浸回收有价金属的工艺[J]. 铜业工程, 2015(4): 71-74.

- CHEN F D. Valuable metals recovery process from pressure leaching of sulfuric zinc concentrate [J]. Copper Engineering, 2015(4):71-74.
- [34] 蒋开喜,王玉芳,郑朝振,等. 硫化镍加压浸出研究进展与应用[J]. 矿冶, 2018, 27(3):45-50.
- JIANG K X, WANG Y F, ZHENG C Z, et al. Research development and utilization of pressure leaching on nickel sulfide[J]. Mining and Metallurgy, 2018, 27(3): 45-50.
- [35] 王海北,蒋开喜,张邦胜,等. 镍精矿加压酸浸新工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2004(4):2-3, 19.
- WANG H B, JIANG K X, ZHANG B S, et al. Study on new technology of nickel concentrates by acid pressure leaching[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2004(4):2-3, 19.
- [36] 王泽强. 红土镍矿硝酸浸出液中铝的净化与分离[J]. 世界有色金属, 2016(11):111, 113.
- WANG Z Q. Laterite nickel nitrate leaching liquid Chinalco's purification and separation [J]. World Nonferrous Metals, 2016(11):111, 113.
- [37] 马保中,杨玮娇,王硕,等. 硝酸根氧化高压硫酸浸出红土镍矿[J]. 稀有金属, 2016, 40(7):715-720.
- MA B Z, YANG W J, WANG S, et al. High-pressure sulfuric acid leaching of laterite ores using nitrate ion as an oxidant [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016, 40(7):715-720.