

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.11.022

镍钴资源及冶炼技术现状

王海北,刘三平,郑朝振,苏立峰

(矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

摘要:分析了全球镍钴资源分布状况,归纳总结了镍钴冶炼技术现状。近年来,新发现的大型硫化镍钴矿较少,红土镍矿冶炼技术进步比硫化镍矿要快,特别是回转窑—电炉(RKEF)生产镍铁技术和高温高压浸出技术(HPAL)得到推广应用以来,红土镍矿获得大规模开发利用。钴产量主要来源于铜钴矿和红土镍矿湿法冶炼副产的钴,铜钴分离和镍钴富集技术也已得到广泛应用。最后对我国镍钴冶炼技术未来发展趋势进行了预测。

关键词:镍钴资源;高温高压浸出;镍钴精炼;镍钴分离;铜钴分离

中图分类号:TF815;TF816

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2024)11-0258-07

Resources and Technologies Status of Nickel and Cobalt

WANG Haibei, LIU Sanping, ZHENG Chaozhen, SU Lifeng

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: The status of nickel and cobalt resources and extraction technologies were summarized. In recent years, there are few newly discovered large nickel and cobalt sulfide deposits. The development of technologies for extraction of nickel laterite ore is much faster than that of nickel sulfide ore, especially with the application of rotary kiln-electric furnace (RKEF) technology and high temperature and high pressure leaching technology (HPAL), nickel laterite ore has been widely exploited. The production of cobalt mainly comes from Cu-Co ore and nickel laterite hydrometallurgy byproduct. Technologies for separation of Cu/Co and Ni/Co have been widely used in the world. Finally, the future development trend of nickel and cobalt smelting technology in China was forecasted.

Key words: nickel and cobalt resources; high temperature and high pressure acid leaching; refinery of Ni and Co; separation of Ni and Co

1 全球镍钴资源现状

根据美国地质调查局(USGS)统计数据,全球镍资源储量 11 429 万 t,资源量超过 3.5 亿 t。主要分布在印尼、澳大利亚、菲律宾、新喀里多尼亚、俄罗斯、巴西等国家。其中,印度尼西亚镍资源量最大,占全球总资源量的 42%,占全球镍储量的 21%。其

次是澳大利亚和巴西,分别占全球资源总量的 18% 和 12%。我国已探明镍资源储量 280 万 t,只占全球镍储量的 2.45%,90%以上的镍依赖从印尼等国家进口^[1]。近期,我国在青海格尔木发现了国内第二大硫化镍钴矿床,镍、钴、铜资源量分别达到 118.3 万 t、4.3 万 t 和 23.8 万 t。根据 USGS 统计,2023 年全球矿产镍产量约 360 万 t,较 2022 年增长

收稿日期:2024-10-09

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFC2902503)

作者简介:王海北(1972-),男,博士,正高级工程师

了10.09%。全球大型镍生产企业包括中国的青山集团、金川集团、浙江华友钴业、格林美、力勤矿业、德龙镍业等,国外企业包括俄镍、淡水河谷、嘉能可、必和必拓等。

根据美国地址调查局(USGS)统计数据,全球探明钴储量830万t,其中刚果金钴储量最大,占全球总储量的51%,其次是澳大利亚,占全球总储量的17.97%,排第三位的是印度尼西亚,占比7.19%。中国已探明钴资源储量只有14万t,占全球的1.69%^[2]。我国是一个严重缺钴的国家,绝大部分钴资源与镍、铜、铁矿伴生,其中金川铜镍矿伴生钴资源量最大,其它如新疆喀拉通克、吉林磐石等镍矿伴生有少量钴,还有从选矿副产的硫铁矿精矿中回收少量钴。根据USGS统计数据,2023年全球钴产量22.93万t,同比增长16%。其中,刚果(金)产量约17万t,占全球总产量的74%,其次是印尼和俄罗斯,分别占全球总产量的7%和4%。全球大型钴生产企业包括中国的洛钼、华友钴业、中色集团、中铁资源、安胜矿业等,国外企业包括嘉能可、ERG、舍利特等。

2 镍冶炼技术现状

镍资源主要分为硫化镍矿和氧化镍矿,储量占比分别约为28%和72%,目前产量占比硫化镍矿约为36%,氧化镍矿约为64%。

2.1 硫化镍矿冶炼技术现状

由于全球硫化镍矿选冶技术相对较为成熟,且已得到推广应用,近年来主体工艺变革性发展不明显,冶炼方面技术进步主要体现在以下几点:

1)随着资源不断消耗,矿石镍品位逐渐降低,在应对品位降低方面通过选冶联合提高资源利用效率。如金川集团通过高品位、低品位分质处理收到了良好的效果;

2)在抑制精矿含镁方面取得进步。精矿中镁含量高对后续冶炼温度、能耗和炉况控制都带来不利影响,在降低镁方面,通过工艺优化和药剂制度取得进展;

3)单位产品能耗显著降低,通过冶炼技术装备升级、规模化生产,吨镍能耗由4.5t标煤降低至3.5t标煤以下;

4)污染物减排显著,自动化控制水平显著提升。污染物排放均达到国家标准,全厂实现自动化减人,特别是劳动强度大的岗位基本实现自动化作业。

目前,金川公司镍冶炼主流程采用“闪速熔炼—

转炉吹炼—高铈磨浮—熔铸硫化镍阳极板—电解”工艺。熔炼分为闪速熔炼和Ausmelt顶吹熔炼,分别处理高品位和中低品位镍精矿,渣含镍可达到0.15%以下^[3]。在高铈磨浮过程中分选出镍精矿、铜精矿和一次合金。一次合金送二次硫化、磨浮,产出含铂族金属较高的二次合金;镍精矿经熔化后浇铸成硫化镍阳极进行电解,阳极液经除铁、脱铜、沉钴净化后循环^[4]。2006年,金川公司3万t/a镍精矿硫酸选择性浸出生产线建成投产,采用金川公司自产的高铈磨浮获得的镍精矿,利用常压-加压联合选择性浸出工艺技术,C272萃取镍钴分离—镍电积生产电解镍和硫酸钴。随着国内新能源汽车行业快速发展,镍消费结构发生了较大变化,电池级硫酸镍用量逐年增加,2023年,经过技术升级改造,打造成为年产10万t电池级硫酸镍的生产线。

经过“六五”和“七五”的攻关,北京矿冶研究总院开发出了“金属化高冰镍硫酸选择性浸出—黑镍除钴—不溶阳极电解”湿法精炼新工艺,1993年3~5月在北京矿冶研究总院完成了日处理600kg金属化高冰镍的半工业试验,并于当年10月在新疆阜康建成了中国第一座高冰镍硫酸选择性浸出工厂^[4]。该工艺具有金属回收率高、无污染、能耗低等特点,可实现镍、钴、铜的综合回收。目前,新疆喀拉通克铜镍矿采用侧吹熔炼—吹炼生产铜镍混合精矿,然后送新疆阜康冶炼厂进行湿法精炼,将新疆喀拉通克等矿山产出的铜镍混合精矿经过球磨和旋流器分级后送常压-加压浸出系统,常压浸出控制pH在6.2左右,产出合格的镍钴溶液,然后采用黑镍除钴得到纯净的镍溶液送电解生产电解镍,除钴工序现已改为C272萃取分离。常压浸出渣采用一段加压浸出,通过控制氧分压、温度等参数,实现铜、镍选择性浸出,90%以上的镍进入溶液,铜进入加压浸出渣。加压浸出渣采用沸腾焙烧—浸出—电积生产电铜。吉林镍业采用Ausmelt顶吹熔炼和吹炼生产高冰镍,然后球磨后进入硫酸选择性浸出工艺,首先萃取除铜,中和除杂后C272萃取镍钴分离,部分生产电池级硫酸镍,部分生产电解镍。

1979年吉林镍业公司建设了年产3500t/a镍的高冰镍冶炼厂,冶炼工艺为精矿“回转窑干燥—制球—竖炉焙烧—电炉熔炼—转炉吹炼”。20世纪90年代,吉林镍业公司与北京矿冶研究总院合作开发了高冰镍硫酸选择性浸出工艺,浸出液经蒸发、结晶间歇式生产电子级硫酸镍产品,产品含钙、镁杂质均在0.01%~0.02%,达不到电池级硫酸镍产品的要

求。2000年,吉林镍业公司又与北京矿冶研究总院合作进行了“吉林镍业公司10 000 t/a电子级硫酸镍”研究,以普通高冰镍为原料,采用硫酸选择性浸出、蒸发、结晶工艺生产电子级硫酸镍,年产硫酸镍6 000 t,优等品硫酸镍4 000 t^[5]。该工程2000年7月动工建设,2001年12月投料试车,半年后达到设计规模,产品质量达到了设计要求^[6]。

硫化镍精矿硫酸选择性浸出是国内外发展比较快的一种工艺,国外已有奥特昆普哈贾瓦尔塔厂等多家工厂采用。除以上工艺外,国外加拿大鹰桥公司采用镍精矿氯气浸出法、加拿大Sherrite-Gordon公司采用加压氨浸法进行生产。2000—2001年,北京矿冶研究总院曾与金川公司开展了镍精矿加压全浸工艺^[7],完成了年产5 000 t镍工业试验研究,为电池级硫酸镍规模化生产奠定了基础。该工艺将两段常压—两段加压简化为一段加压全浸出,镍、钴、铜等有价值金属全部进入浸出液,浸出率分别可达到99.7%、99.2%和98%,浸出液采用萃取或中和沉淀脱铜,萃取镍钴分离制备纯净的硫酸镍溶液。奥特昆普针对含镁高的硫化镍矿曾开发出一种镍钴提取新工艺。该工艺不需要转炉吹炼,把精矿在闪速炉中直接氧化成品位高于须经转炉吹炼的冰镍,把闪速炉炉渣送往电炉贫化,电炉产出的冰镍经加压浸出沉淀铁,铁沉淀物返回闪速炉,这样就避免了把铁沉淀物作为有害废料来处理,把闪速熔炼产出的冰镍加压浸出,浸出液采用硫化沉铜。钴用溶剂萃取法从镍溶液中提取,反萃液回收钴。萃余液采用不溶阳极电积生产电镍^[4]。

2.2 氧化镍矿冶炼技术现状

2.2.1 氧化镍矿火法冶炼工艺

2.2.1.1 回转窑-电炉(RKEF)还原熔炼镍铁工艺

自21世纪初以来,氧化镍矿开发利用得到了广泛关注,且经历了技术变革和更迭,目前已形成了回转窑-电炉(RKEF)生产镍铁和高温高压浸出(HPAL)生产镍钴富集物为代表的两种主流工艺。在红土镍矿石禁止出口之前,国内出现了一批粗加工企业,包括采用小高炉熔炼含镍生铁^[8],鼓风炉生产低冰镍,回转窑直接还原—选矿生产镍铁和RKEF镍铁生产工艺等,湿法工艺包括还原焙烧—氨浸、常压浸出、加压浸出等。2014年之后,由于印尼禁止红土镍矿原矿石出口,国内氧化镍矿冶炼厂受到很大制约,相继停产或转产其它产品。

RKEF工艺是目前世界上镍产量最大的红土镍矿冶炼工艺,主要生产高品位镍铁(Ni>20%),用

于生产多系列不锈钢产品^[9]。该工艺主要处理镍品位较高的氧化镍矿,特别是Ni>1.8%的矿石,其优点是镍回收率高,环境友好,工艺成熟,适合大规模生产,可以生产高品位镍铁直接用于生产系列不锈钢,不足之处是能耗高,钴不能回收^[5]。

国内外采用RKEF工艺生产镍铁的主要工厂见表1。

表1 国内外采用RKEF工艺主要生产企业
Table 1 Main production enterprises applying RKEF process at home and abroad

序号	国别	工厂名称	年生产能力/kt
1	多米尼加共和国	Falcondo	28.5
2	哥伦比亚	Cerro Matoso	49
3	委内瑞拉	Loma de Niguel	17
4	巴西	Codemim	6.5
5	日本	Hvuga	22
6	日本	Hachinohe	41
7	日本	Nippon Yakin	15
8	新喀里多尼亚	Eramet	60
9	印度尼西亚	P. T. Inco	72
10	印度尼西亚	Aneka Tambang	11
11	乌克兰	Pobuzhie	16
12	乌克兰	FENI	7
13	希腊	Larymna	19.2
14	马其顿	费尼马克冶炼厂	15
15	南斯拉夫	科索沃镍铁厂	12
16	巴西	Onca Puma(新建)	52
17	巴西	Barro Alto(新建)	40
19	缅甸	Tagung(新建)	22
20	新喀里多尼亚	Koniambo(新建)	60
21	中国	青山集团印尼苏拉威西岛	320

2.2.1.2 侧吹熔炼生产冰镍工艺

除RKEF工艺外,国内外机构曾研究过采用转底炉处理红土镍矿生产镍铁等工艺,但未得到工业化应用。我国中伟科技在印尼已建成投产10 000 t/a红土镍矿侧吹熔炼低冰镍工业生产线,正在进行稳定性调试。该工艺开辟了一种红土镍矿生产冰镍的新路径,与原有鼓风炉生产冰镍相比,能耗降低,原料适应性增强。接下来在硫化剂的来源与添加、冶炼指标优化等方面尚需开展进一步调试。该工艺将为硫酸镍生产提供一条除高温高压浸出外的第二种技术方案选择,对红土镍矿的进一步高效开发利用提供了更多可能性。未来大规模生产时,该工艺在吨镍投资方面经过优化后将会略有优势,从红土镍矿到电池级硫酸镍生产成本或与高温高压浸出和后续镍钴富集物精炼全成本相当。从冶炼渣性质来说,渣堆存等环保方面应具有一定优势。

2.2.2 氧化镍矿湿法冶炼工艺

2.2.2.1 高温高压浸出工艺(HPAL)

HPAL 是目前唯一处理褐铁矿型红土镍矿得到推广应用的湿法冶炼工艺,其原理是在高温(240~260 ℃)和高酸(初始酸度 100~120 g/L)条件下,将稳定的褐铁矿结构完全打开,镍浸出进入溶液。随着硫酸的消耗,酸度降低,在高温下铁开始水解再次释放硫酸,最终浸出达到平衡,终点酸度在 20~30 g/L,98%左右的镍和钴溶解进入溶液,溶液含铁 3~5 g/L。实现了在同一个反应器中既高效浸出镍钴又高效除铁的双重目标。

HPAL 工艺最早是在古巴毛阿湾实现工业应用,采用立式高压釜进行操作。之后在西澳大利亚卡尔古利建成投产三座 HPAL 工厂(Murrin Murrin, Cawse 和 Bulong),三者所不同的是 Cawse 采用中和沉淀法从高压浸出液中沉淀镍钴氢氧化物,然后氨浸—萃取—电积生产电解镍。Bulong 采用硫化氢从高压浸出液中沉淀镍钴混合硫化物,然后在有氧条件下浸出硫化物,再采用萃取分离—氢还原生产镍粉。Murrin Murrin 直接采用萃取法从高压浸出液中分离提取镍钴,然后电积生产电解镍。之后,日本住友公司在菲律宾巴拉望岛建成全球第五座红土镍矿 HPAL 工厂 Coral Bay 项目,规模为年产 2 万 t 镍,用于处理历史堆存的低品位褐铁矿型红土镍矿^[10]。

我国设计建成的第一座 HPAL 工厂是位于巴布亚新几内亚 RAMU 项目,年产镍金属量 3.3 万 t,由三条平行的生产线组成。该项目还包括从矿山到高温高压浸出厂 158 km 管道化运输,克服了诸多技术和工程上的困难,目前已达产达标,并在酸耗、浸出率、沉淀镍钴等工序进行了优化提升。目前,该工艺在印尼已得到推广应用,浙江华友钴业、力勤矿业、格林美等建成了多条大规模生产线,生产指标和成本得到进一步优化提升,大大缓解了硫酸镍产品的供应^[11]。该工艺适合处理低镍低镁高铁褐铁矿型红土镍矿,已在全球得到推广应用。其优点是技术装备成熟度高、操作稳定,镍钴回收率高,浸出率可达 98%,回收率 88%~90%。其不足在于吨镍投资成本偏高,浸出渣资源综合利用难度大。但随着技术成熟度越来越高,以及中国企业在印尼大规模生产,吨镍投资已从原来的每磅镍 20 美元降低到了 9 美元。

加压浸出液经过 CCD 浓密洗涤后进入中和除杂工序,通常采用两段中和除铁铝和部分锰,然后采用两段沉淀镍钴氢氧化物,富集物含 Ni 38%~42%、Co 3%~5%,主要杂质是镁、锰、铁、锌、铜等,

需经过进一步精炼生产硫酸镍或电解镍。

国内外采用 HPAL 工艺主要企业见表 2。

表 2 国内外采用 HPAL 工艺主要企业

Table 2 Major enterprises applying HPAL process at home and abroad

序号	国别	工厂名称	年生产能力/kt
1	古巴	毛阿冶炼厂	Ni 27, Co 2
2	澳大利亚	穆林穆林厂	Ni 45
3	澳大利亚	考斯冶炼厂	Ni 10
4	澳大利亚	布隆冶炼厂	Ni 9
5	澳大利亚	Ravensthorpe 冶炼厂	Ni 50
6	巴布亚新几内亚	RAMU 冶炼厂	Ni 33, Co 3
7	新喀里多尼亚	GORO 冶炼厂	Ni 60
8	马达加斯加	Ambatovy 冶炼厂	Ni 60
9	菲律宾	Coral bay 冶炼厂	Ni 20
10	印尼	华越	Ni 60
11	印尼	青美邦	Ni 60
12	印尼	力勤资源	Ni60

SGS Lakefield 研究出一种直接往高压釜中加入液态硫磺和氧的新方案,直接在高压釜中氧化产生硫酸并释放大量热量,可取消三级预热系统,从而降低设备投资。但由于液态硫和氧气进入高压釜后局部反应温度难以控制,以及安全风险等原因并未在以后的工业生产中得到应用。

2.2.2.2 镍钴富集物(MHP)精炼工艺

目前采用高温高压浸出工艺生产的镍钴富集物以氢氧化物(MHP)为主,大部分运回国内进行后续精炼,力勤矿业在印尼建成一条 MHP 精炼生产电池级硫酸镍生产线。

镍钴富集物通常采用两段逆流浸出,以控制终点 pH 和酸耗,99%以上的镍钴被浸出进入溶液,部分锰也进入溶液。浸出液采用中和除铁铝后进入萃取分离系统,经过三段萃取后除镍钴外的其它重金属杂质、钙镁都被脱除,镍钴得到分离,萃余液经过深度脱油后最后得到纯净硫酸镍溶液。镍钴富集物湿法精炼工艺较为成熟,但与高冰镍精炼相比更加复杂和难以控制,在此过程中铬、硅、镁、钙的控制和脱除非常关键。

2.2.2.3 常压浸出工艺

国内曾开发了红土镍矿常压浸出工艺,进口的含 Ni 1.7%~1.8%的矿石经过洗矿—球磨—常压酸浸后,镍钴等有色金属进入浸出液,部分铁和大部分镁也进入溶液中,镍钴浸出率在 83%~87%,铁浸出率 20%~60%,80%以上的镁将会溶解进入溶液。矿浆经压滤机或 CCD 浓密洗涤后液固分离,浸出液经中和除铁铝—中和沉镍钴—酸溶—萃取进一

步生产硫酸镍或电解镍。尾渣干排堆存或湿排进入尾渣库。在江西、广西等地曾有两三家工厂投入规模化生产,后由于印尼红土镍矿禁止原矿出口等原因,停产或转产处理其它原料。该工艺优点是技术成熟度高、设备可靠、投资低,缺点是镍钴回收率低,总回收率在78%~82%,溶液含铁、镁等杂质高,吨矿酸耗在650~850 kg,生产成本和高盐废水产出量大,尾渣堆存环境压力大。

2.2.2.4 其它湿法冶炼工艺

1)还原焙烧—氨浸

还原焙烧—氨浸工艺适合处理硅镁镍矿,矿石经破碎混料后在回转窑内加入焦炭等还原剂进行还原焙烧,硅酸镍等矿相结构被破坏,焙砂经过氨浸约75%~85%的镍和50%~60%的钴溶解进入溶液,后经硫化沉钴、萃取等工艺分离提取镍钴。该工艺优点是可处理含镍1.2%~1.5%高硅高镁氧化镍矿石,能够避免硅、镁等杂质对提取镍钴的影响。缺点是镍钴回收率低、氨浸操作环境差等。国内外曾经共有8家还原—焙烧氨浸工厂,但均已停产。我国曾在青海元石山建成了年产2 000 t镍还原焙烧—氨浸工厂,处理含Ni 0.9%~1.0%的硅镁镍矿石,后停产后转为处理镍钴富集物等原料。

2)逆向浸出工艺

矿冶科技集团有限公司针对红土镍矿不同深度赋存状态不同的特点,开发了逆向浸出工艺^[11],将原料通过分级,分成低镍低镁高铁型矿石和高镍高镁低铁型矿石两种原料,前者在常压高酸条件下浸出,镍钴铁全部进入溶液,矿浆不经液固分离直接与后者混合后送入加压釜在中温中压条件下浸出,随着在加压釜内酸度逐渐降低,常压浸出的铁开始水解成赤铁矿并进一步释放硫酸浸出有价金属,最终达到平衡。该工艺优点是可处理红土镍矿山的全部矿石,无需将褐铁矿和蛇纹石两类原料采用不同工艺处理,加压浸出温度可降至150~160℃,一级余热和一级闪蒸即可满足工艺要求,加压釜属于中温压力容器,整体投资大大降低。该过程由于95%的铁水解成赤铁矿,铁不耗酸,降低了吨镍的酸耗。该工艺已完成扩大连续试验研究和可行性研究,经过技术经济测算,与高温高压浸出相比投资降低30%~35%,成本降低20%~25%。

3)加压硝酸浸出工艺

国内及澳大利亚研究机构开展了加压硝酸浸出工艺研究,氧化镍矿石经过破碎—球磨后送加压釜在硝酸体系下进行浸出,镍钴等有价金属浸出进入溶

液,同时镁、铝等杂质也溶解进入溶液中。加压浸出渣含铁可达到55%以上,加压浸出液采用氧化镁梯级沉淀除铁、除铝、沉淀镍钴,获得镍钴富集物。最终的硝酸镁溶液经蒸发结晶和煅烧生产氧化镁,硝酸经再生后返回循环使用。该工艺已完成扩大试验研究,国内某公司正在进行建设规模化生产厂,其优点是红土镍矿全组份均实现了产品化,经济、社会和环保效益较好。不足之处在于该工艺尚未得到产业化验证,获得的各种产品质量和市场可接受程度有待进一步验证。

4)盐酸常压浸出工艺

国内外相关机构开展了红土镍矿盐酸常压浸出工艺研究,与硫酸常压浸出方案相比,盐酸侵蚀性更强,镍钴浸出率更高,可达到99%,浸出液中铁浓度在30~60 g/L,80%镁溶解进入溶液。浸出液首先中和除铁,获得的铁渣还原烧结制备球团。中和除铁后液继续中和沉淀镍钴富集物,最后的氯化镁溶液经过蒸发结晶煅烧制备氧化镁,盐酸吸收后循环使用。该工艺优点是可高效回收镍、钴、铁、镁等金属,不足是盐酸体系腐蚀性较大,尚需经过规模化工工业验证指标和设备运行稳定性。

5)堆浸工艺

土耳其Caldag氧化镍矿、澳大利亚Murrin Murrin曾尝试采用堆浸工艺处理红土镍矿,建成了年产300 t镍堆浸中试线,但由于渗透性差、镍钴浸出率低、生产周期长等问题,并未得到规模化应用。根据土耳其Caldag中试试验数据,在浸出周期6个月的情况下,镍钴浸出率分别可达到78%和59%,与其它方法相比明显偏低。

3 钴冶炼技术现状

钴主要从铜钴矿和红土镍矿中副产,分别占钴产量的74%和10%。铜镍矿和硫铁矿亦副产少量钴,分别占约10%和2%。因此,钴的提取主要是伴随着铜、镍湿法冶炼完成的。

3.1 铜钴矿提钴技术现状

随着刚果(金)铜钴矿大规模开发利用,从铜钴矿中副产的钴占比越来越高,技术迭代也不断出现。我国是严重缺钴的国家,因此从20世纪90年代就开始从非洲刚果(金)、赞比亚、摩洛哥等国家进口钴矿石,当时以处理高品位的钴矿为主,含钴高达20%以上,进口到国内的矿石最低也在6.5%左右。技术上采用直接还原酸浸,钴铜进入溶液,当时铜是副产品,采用萃取、硫化沉淀、铁粉置换等工艺首先从浸出液中回收铜,然后中和除铁后进入萃取工艺,

采用 P204 深度除杂—P507 萃钴传统工艺生产氯化钴、草酸钴、硫酸钴等产品^[12]。

由于刚果(金)雨季运输十分困难,到 21 世纪初,中国企业如浙江华友钴业、中铁资源、紫金矿业等相继在刚果(金)现场建设工厂,起初采用鼓风炉或电炉生产含钴阳极铜,或铜钴铁合金,阳极铜拉回国内再进行电解,然后从残极中回收钴。铜钴铁合金则经过雾化制粉浸出一萃取—电积生产阴极铜和钴产品。中铁资源等企业则采用浸出一萃取—电积湿法工艺处理氧化铜钴矿。之后湿法工艺在刚果(金)得到迅速推广应用,目前已经建成投产几十条铜钴矿湿法冶金生产线。

随着高品位铜钴矿特别是钴矿的逐渐枯竭,铜钴品位越来越低,近年来建成的湿法冶炼厂处理原料含铜在 2.0% 左右,含钴只有 0.1%~0.2%,经济性逐年下降。国内开始研究低品位铜钴矿选冶联合和深部硫化矿的开发利用。目前,采用选冶联合可处理含铜 1.0%~1.2% 的氧化矿和氧硫混合矿,分选富集后的氧化矿进入直接浸出工艺,硫化铜钴矿则采用焙烧—浸出一萃取—电积工艺生产电解铜。随着卡莫阿等大型硫化铜矿的发现和开发利用,在刚果(金)又相继出现了闪速熔炼和艾萨顶吹熔炼火法铜冶炼厂,可处理高铜低钴的硫化铜精矿,火法炼铜回收钴的难度较大。矿冶科技集团有限公司曾与中色赞比亚 CCS 合作开发了电炉还原—选矿富集钴冰铜,但由于钴品位低、熔炼和吹炼渣相对稳定等问题,迄今为止电炉稳定操作仍存在难度^[13]。

从湿法冶炼工艺中回收钴技术方案相对成熟,通常 CCD 浓密洗涤低铜溶液经过萃取铜后的萃余液,采用中和除铁,然后氧化镁沉钴,获得氢氧化钴粗产品,含钴可达到 28%~35%,然后运回国内进行精炼生产各种钴产品。随着新能源汽车正极材料向高镍低钴方向发展,且近两年磷酸铁锂占比越来越高,钴总体消费量增长缓慢,但全球钴产量随着铜钴矿的大规模开发利用迅速增加,导致钴产品过剩,价格低迷。部分企业开始转为生产电积钴产品,矿冶科技集团有限公司研制的密闭电解槽在国内外氯化体系钴电积得到推广应用。

3.2 红土镍矿提钴技术现状

在红土镍矿湿法冶炼过程中,钴与镍一起沉淀进入富集物中。在精炼过程中,通过硫酸浸出进入溶液,经过 P204 深度除杂后,采用 P507 萃钴,反萃生产硫酸钴。也有采用 C272 钴镁共萃,然后分步反萃生产硫酸钴产品。镍钴湿法精炼技术相对成熟,且

仍然在不断优化提升,经济技术指标不断改善。

3.3 硫化镍矿提钴技术现状

硫化镍矿提钴根据主流程的不同有所不同,如金川公司采用硫化镍阳极电解,钴则从阳极液净化过程中采用氯气氧化沉钴获得钴富集物,然后再通过还原浸出一净化—萃取等生产钴产品。在低冰镍吹炼过程中,部分钴进入转炉渣,采用电炉贫化生产富钴冰铜再进一步处理。

采用高冰镍硫酸选择性浸出工艺,则是通过黑镍除钴、C272 萃取钴镍分离等方法分离富集回收钴。

4 镍钴冶炼技术发展趋势

1) 随着我国硫化镍矿开采深度不断增加和镍铜品位不断降低,选冶联合进一步提高有价金属回收率是关键,建议加强工艺矿物学、选矿抑制镁研究,为冶炼提供更优质的原料。

2) 在有色金属冶炼中,硫化镍矿冶炼流程相对较为复杂,导致成本、能耗、三废排放居高不下,亟需开发变革性的短流程炼镍工艺,如碳化法炼镍、氢还原炼镍、选矿硫化镍精矿直接选择性浸出等新工艺。

3) 红土镍矿由于品位低,特别是高温高压浸出处理褐铁矿型的矿石,渣产出量超过 100%,大量的铁渣无法得到资源化利用,不仅造成资源浪费,同时增加了环保成本,亟需开发铁的资源化利用新技术。

4) 红土镍矿高温高压浸出液镍钴浓度低,CCD 浓密洗涤后镍浓度只有 2.0~2.5 g/L,如此大流量且有价金属浓度低的溶液需要从头到尾处理完才能部分返回,显著增加了操作成本和能耗。亟需研究循环浸出、镍钴快速分离等新技术。澳大利亚某公司曾尝试采用矿浆离子交换短流程直接分离镍钴工艺,已完成扩大连续试验。

5) 随着铜钴矿不断开发,伴生钴品位将越来越低,钴的回收成本将越来越高,在钴价格低迷的情况下,如何低成本回收钴成为企业关注的焦点。亟需开发从主流程中循环富集钴和短流程快速分离富集钴的新方法。国内已经有企业尝试采用离子交换等方法分离低浓度钴。未来,随着各种复合药剂的研制与生产,精准分离将成为可能。

5 结论

我国是镍钴资源紧缺的国家,镍钴资源对外依存度分别高达 91% 和 95% 以上,但我国又是镍钴产量大国,超过 40% 和 70% 的产量是在国内进行精炼生产的。

硫化镍矿由于开发利用历史较长,冶炼工艺已

经非常成熟,浮选产出的硫化镍精矿先进熔炼技术装备得到推广应用,高冰镍硫酸选择性浸出成为湿法精炼的主流工艺。

红土镍矿经过20多年的工艺探索和技术进步,已形成了RKEF火法熔炼镍铁和高温高压酸浸HPAL生产镍钴氢氧化物两种主导工艺。红土镍矿侧吹熔池熔炼生产低冰镍技术也已开始进行工业化尝试,未来有望成为红土镍矿冶炼工艺的第三种选择。

铜钴矿湿法冶炼工艺已在刚果(金)等国家得到推广应用,浸出一萃取—电积生产电铜和萃余液中回收钴技术日渐成熟。硫化铜钴矿沸腾焙烧规模越来越大,对含钴高的硫化矿是一种有效的工艺补充。高铜低钴精矿火法熔炼工艺已经在刚果(金)投入生产,在生产规模上与湿法冶炼相比具有明显优势。硫化铜钴矿加压浸出技术未来有望在刚果(金)得到应用。

未来,提高资源综合利用效率、快速短流程分离提取、节能降耗新技术等将是未来主要的发展方向。

参考文献

- [1] 唐菊芝,陈欣,王京.全球镍资源供需和产业结构分析[J].矿产勘查,2022,13(1):152-156.
TANG J Z, CHEN X, WANG J. Analysis of global nickel resource supply and demand and industrial structure[J]. Mineral Exploration, 2022, 13(1): 152-156.
- [2] 杨卉芃,王威.全球钴矿资源现状及开发利用趋势[J].矿产保护与利用,2019(5):41-49,55.
YANG H P, WANG W. Global cobalt resources status and exploitation trends[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019(5): 41-49, 55.
- [3] 郑正豪.镍矿资源火法冶炼技术现状与研究[J].世界有色金属,2023(13):4-6.
ZHENG Z H. Current status and research of nickel ore resources pyrosmelting technology[J]. World Nonferrous Metals, 2023(13): 4-6.
- [4] 佚名.奥托昆普新近开发的镍钴提取新工艺[J].新疆有色金属,2002,26(2):64.
Anonymous. New extraction process of nickel and cobalt developed by Outokumpu[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2002, 26(2): 64.
- [5] 张邦胜,蒋开喜,王海北.我国红土镍矿火法冶炼进展[J].有色冶金设计与研究,2012,35(5):16-19.
ZHANG B S, JIANG K X, WANG H B, et al. Progress of pyrometallurgical smelting technologies for laterite nickel ore in China[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2012, 35(5): 16-19.
- [6] 北京矿冶研究总院.吉林镍业公司10 000 t/a精制硫酸镍工业生产技术报告[R].北京:北京矿冶研究总院,2002.
Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy. Jilin Nickel Industry Company 10 000 t/a refined nickel sulfate industrial production technical report[R]. Beijing: Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, 2002.
- [7] 王海北,蒋开喜,张邦胜.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. Study on new technology of nickel concentrate by acid pressure leaching[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2004(4): 2-3, 19.
- [8] 吴超,陈雨,张祉倩,等.国内外红土镍矿高炉冶炼技术的现状与展望[J].冶金丛刊,2012(6):47-50.
WU C, CHEN Y, ZHANG Z Q, et al. Technical situation and prospect of lateritic ore smelting in blast furnace at home and abroad [J]. Metallurgical Collections, 2012(6): 47-50.
- [9] 田庆华,李中臣,王亲猛,等.红土镍矿资源现状及冶炼技术研究进展[J].中国有色金属学报,2023,33(9):229-251.
TIAN Q H, LI Z C, WANG Q M, et al. Present situation of laterite nickel ore resources and research progress of smelting technology [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2023, 33(9): 229-251.
- [10] 蒋开喜,王海北.加压湿法冶金:可持续发展的资源加工利用技术[J].中国创业投资与高科技,2004(12):73-75.
JIANG K X, WANG H B. Pressure hydrometallurgy: a sustainable resource processing and utilization technology[J]. China Venture Capital & High-Tech, 2004(12): 73-75.
- [11] 王海北,蒋开喜,刘三平,等.重金属加压浸出技术现状及展望[J].有色金属(冶炼部分),2021(9):1-11.
WANG H B, JIANG K X, LIU S P, et al. Present situation of laterite nickel ore resources and research progress of smelting technology[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(9): 1-11.
- [12] 董爱国,张阳.我国钴冶炼工艺技术发展现状[J].中国有色冶金,2022,51(4):16-24.
DONG A G, ZHANG Y. Current development of cobalt smelting processes and technologies in China[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(4): 16-24.
- [13] 文燕儒,熊家强,张鹏.富钴铜冶炼渣提钴工艺的研究现状及展望[J].有色冶金设计与研究,2022,43(2):14-17.
WEN Y R, XIONG J Q, ZHANG P. Research status and prospect of process of extracting cobalt from cobalt-rich copper smelting slag[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2022, 43(2): 14-17.