

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.04.002

低品位褐铁矿型红土镍矿资源化 利用与新技术研发现状

党晓娥¹, 谭金滔¹, 卢苏君², 张婷¹, 边道超³

(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 西安 710055;

2. 金川集团股份有限公司 镍钴资源综合利用国家重点实验室, 甘肃 金昌 737100;

3. 金川集团股份有限公司 选矿厂, 甘肃 金昌 737100)

摘要: 在分析新能源车发展现状以及对镍钴需求现状的基础上, 详细分析了褐铁矿型红土镍矿资源化利用技术原理、重要技术指标及技术特点, 探讨了现有方法的缺点及褐铁矿型红土镍矿资源化利用急需解决的关键技术难题, 指出了其未来资源化利用新方向, 同时给出了镍铁分离新技术研发现状以及存在的主要问题。

关键词: 褐铁矿型红土镍矿; 资源化利用; 镍铁分离; 局限性; 现状

中图分类号: TF816

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2022)04-0012-09

Resource Utilization and New Technology Development of Low Grade Limonite Laterite Nickel Ore

DANG Xiao-e¹, TAN Jin-tao¹, LU Su-jun², ZHANG Ting¹, BIAN Dao-chao³

(1. College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. National Key Laboratory of Nickel and Cobalt Resources Comprehensive Utilization,

Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737100, Gansu, China;

3. Dressing Plant, Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737100, Gansu, China)

Abstract: Based on analysis of new energy vehicle development status and the current demand for nickel and cobalt resource, the principle, technical indexes and technical feature of the process of limonite laterite nickel ore resource utilization were analyzed. Limitations of current methods and key technical problems to be solved in resource utilization of limonite laterite nickel ore were discussed. New trend of its resource utilization was pointed out, and research status and main problems of new technology for separation nickel from iron were given.

Key words: limonite laterite nickel ore; resource utilization; nickel-iron separation; limitation; current situation

目前, 全球石化能源短缺问题以及石化能源使用过程对环境与气候的影响日益受到全球各界的关

注。欧洲多国先后发布禁售燃油汽车时间表, 国内外众多车企加入电动汽车产业布局, 推动了其快速

收稿日期: 2021-11-09

基金项目: 镍钴资源综合利用国家重点实验室 2019-2020 年度开放基金(GZYS-KY-2020-015)

作者简介: 党晓娥(1971-), 女, 博士, 副教授

发展。目前,作为新能源汽车心脏的动力电池商用锂电池正极材料主要有磷酸铁锂和三元材料镍钴锰酸锂,三元动力电池的高镍低钴化是破解钴价高位运行局面和新能源汽车里程焦虑难题的利器之一,但高镍锂电池量产的痛点在于如何控制高镍配比下的安全问题。磷酸铁锂在续航里程上虽不及镍钴锰酸锂,但其高的安全性与低的成本优势使其在2020年“东山再起”。磷酸铁锂的“惊蛰”不仅仅是政策的推动和盲目的跟从,而是市场的驱动和时间作出的选择,未来很长一段时间内,电动汽车技术路线可能是高镍低钴三元材料与磷酸铁锂并驾齐驱的局面。

近年来,由于三元动力电池用量的迅猛增长,作为电池的血液级原材料镍将导致全球镍资源供应告急。有专家预计,到2030年,全球电池对镍的需求有望达到16万t,占比达31%。随着硫化镍资源的日益耗竭以及不锈钢和新能源车对镍需求量的增加,全球镍行业将资源开发重心瞄准储量丰富的红土镍矿。特斯拉作为新能源汽车的领导者,关注重点是镍而非钴,其正计划在全球镍矿基地—印尼爪哇中部巴塘地区建立新工厂处理红土镍矿。我国是镍资源稀缺国家,镍储量仅占世界储量的3%,且以硫化镍资源为主,红土镍矿资源稀少。为了支撑国防军工和战略新兴等产业对镍的大量需求,国内各大有色金属企业积极布局国外红土镍矿资源,2019年,我国96%红土镍矿从印尼和菲律宾进口。由于对国外红土镍矿布局较迟,目前能采用成熟火法冶炼工艺处理的高品质红土镍矿大部分被日本、欧美等国外公司所控制或被所属国限制出口,我国进口的红土镍矿一般以低品位矿为主。

红土镍矿资源虽丰富,但低品位褐铁矿型红土镍矿约占红土镍矿总储量的约70%。随着下层高品质镁质氧化镍矿资源的逐步耗竭,含0.8%~1.5%Ni、0.07%~0.2%Co、2%~5%Cr₂O₃、0.5%~5.0%MgO、10%~30%SiO₂和40%~50%Fe^[1]的褐铁矿型红土镍矿的经济和生态提取日益为人们所关注,该类红土矿不但含有生产三元电池材料所需的镍、钴、锰、铝元素,而且还可为生产磷酸铁锂阳极材料提供丰富的铁源。褐铁矿型红土镍矿中镍含量低,铁含量高,如何在铁含量高达40%以上的红土镍矿中把含量低于1.5%左右的镍提取出来,实现镍与铁的有效分离,并实现铁的高值化利用,以及伴生元素铬、钴等金属的生态提取是世界技术和产业难题。我国也将褐铁矿型红土镍矿的清洁开发与利

用作为“十三五国家科技创新专项规划专项”提出。褐铁矿型红土镍矿勘查和采矿成本低,可供综合利用的元素种类较多,将其用于生产氧化镍、硫镍、镍钴以及磷酸铁和草酸亚铁中间产品,可弥补我国硫化镍资源的不足,改变镍钴的供需结构,同时还可解决现行无机酸高压酸浸产出的铁渣无法综合利用、对环境造成的污染问题。因此,低品位褐铁矿型红土镍矿资源的开发对缓解我国镍资源供需矛盾、保障国家经济安全具有重大战略意义,积极研究与开发褐铁矿型红土镍矿资源化利用新理论、新技术与新工艺具有重要的现实和社会意义。

1 低品位褐铁矿型红土镍矿资源化利用及工业化应用现状

褐铁矿型红土镍矿是含镍的岩石经长期风化淋滤变质而成,位于矿床上部,铁高、镍及硅镁较低,但钴含量较高,镍钴与褐铁矿、蛇纹矿等矿物相互镶嵌,结合紧密,直接提取比较困难。因其镍品位低,采用火法工艺生产镍铁合金或者生产镍铈都不经济,对其宜采用湿法工艺处理。目前其工业化湿法处理方法主要有硫酸高压酸浸、常压酸浸和还原焙烧—氨浸,盐酸和硝酸高压酸浸目前还处于工业化试验和推广应用阶段。

1.1 工业化褐铁矿型红土镍矿处理方法

1.1.1 还原焙烧—氨浸法

还原焙烧—氨浸法又称Caron法,最早应用于古巴尼加罗冶炼厂。其工艺流程主要包括红土镍矿还原焙烧—焙砂氨+碳酸氢铵溶液浸出—浸出液回收镍钴。浸出液中的镍钴有三种回收方法:一是浸出液经蒸氨得到碱式碳酸镍钴盐浆状物,浆状物再经干燥、煅烧得到镍钴氧化物MeO,MeO经H₂还原生产镍粉和钴粉;第二种是酸溶浆状碱式碳酸镍钴后,采用萃取法分离回收浸出液中的镍钴;第三种是直接采用萃取法从焙砂氨+碳酸铵浸出液直接萃取分离回收镍和钴。Caron法虽可实现镍、钴与铁等杂质的初步分离,但镍钴回收率分别仅有70%~80%和40%~60%。该工艺适合处理MgO大于10%、镍1%左右,且镍赋存状态不复杂的红土镍矿^[2]。

目前,国内采用回转窑选择性还原焙烧—氨浸工艺处理红土镍矿的企业是青海元石山镍铁矿,其工艺由北京矿冶研究总院^[3]研究设计,年处理镍和铁平均含量分别为0.80%和34.21%的镍铁矿30万t,2010年7月实现稳定生产,吨矿平均煤耗112.5kg,

吨矿液氨、碳酸氢铵和平均消耗分别为 15.25、14.29、9.34 kg。磁选产出国标(GB/T 26524—2011)一级精制铁产品,平均铁和镍含量分别为 53.80%和 0.31%,镍钴回收率分别达到 70.70%和 58.85%,磁选尾矿可销售给水泥厂或者火法炼镍厂,废水在系统内循环利用,废气经过净化回收后排放,基本实现污染物的“零排放”,既减轻了环境污染的压力,又降低了生产成本。

该工艺存在的最大问题是红土镍矿还原焙烧过程易形成镍铁合金,导致氨浸工序镍钴浸出率较低。针对此问题,生产上可采用控制焙烧条件、采取两段焙烧^[4]、无氧氨溶液预先处理焙砂、以及焙烧过程加入添加剂等措施加以解决,一定程度上可提高镍钴的回收率。

还原焙烧—氨浸工艺虽是常压操作,但矿石还原前需经干燥与焙烧,能耗高。另外,该技术存在经济性较差以及金属回收率低等缺点,限制了其进一步推广应用。到目前为止,仅有阿尔巴尼亚爱尔巴桑联合企业^[4]、古巴的尼加罗厂^[3]、澳大利亚的雅布鲁精炼厂、加拿大 INCO 的铜崖铁矿回收厂^[2]以及我国青海元石山镍铁矿等工厂采用该工艺处理红土镍矿。

1.1.2 硫酸高压酸浸法

硫酸高压酸浸(HPAL)是目前褐铁矿型红土镍矿湿法提镍最成熟的工艺。此法以硫酸作为浸出剂,在高温(230~260 ℃)、高压(4~5 MPa)^[3]且连续通氧的条件下浸出红土矿,使镍钴生成可溶硫酸盐进入浸出液,大部分铁以赤铁矿 Fe_2O_3 形式进入浸出渣,镍钴浸出率一般在 90%~95%^[5],铁浸出率一般不超过 2%,浸出末期通过控制浸出终点 pH,使铁、铝、硅等杂质水解成赤铁矿和水合明矾进入浸出渣,实现镍钴与铁的基本分离。浸出液再分步中和得到氢氧化镍钴中间产品,也可用 H_2S 沉淀产出硫化镍钴,或者采取萃取法从浸出液中分离镍和钴。该法镍钴的回收率高达 90%~95%,吨矿硫酸酸耗在 250~520 kg。目前已在古巴、澳大利亚、新喀里多尼亚、巴布亚新几内亚、菲律宾和土耳其等国获得应用,其中由我国恩菲自主研发设计、运行的中冶瑞木巴布亚新几内亚红土镍矿高压酸浸项目,经过多年的生产实践,产出中间产品氢氧化镍钴运行平稳,连续多年产率超过 100%^[6-7]。近两三年来,我国在印尼投资建设的红土镍矿湿法项目均采用硫酸高压酸浸法。

硫酸高压酸浸法虽实现了商业化应用,但也存

在诸多问题需要解决,例如,酸浸过程需要高温高压釜,设备安装及维护运营费用高;浸出过程硫酸钙/铝矾盐/铁矾盐导致高压釜结垢严重,需定期除垢;酸耗大,技术经济性较差;仅限于处理褐铁矿型红土镍矿;浸出渣因含硫难以作为炼铁原料得到资源化利用,大量堆存或者深海填埋均存在潜在危害和环境污染。2019 年 10 月 24 日,新几内亚中冶瑞木的镍钴湿法项目因泥浆泄漏导致废弃物进入巴萨穆克湾造成污染,曾一度被要求关闭,印尼 Morowali 工业园正处于建设的硫酸高压酸浸项目建设地所属国也反对尾矿深海排放。因此,新建的高压酸浸项目后期要保证顺利投产,必须解决含硫铁渣对环境的污染问题。

1.1.3 硫酸常压浸出、硫酸常压浸出一加压联合浸出工艺

由于硫酸高压酸浸操作要求高、设备磨损严重,因此研究者开发出高效、易操作的硫酸常压浸出红土镍矿工艺(PAL)。通过控制浸出温度和酸度,抑制铁、铝等杂质的大量浸出,而使镍钴等有价金属进入浸出液,浸出液再经两步除铁,中和、除杂、浓缩、压滤产出氢氧化镍钴,氢氧化镍钴硫酸溶解,浸出液萃取分离回收镍钴。KURSUNOGLU 等^[8]用 2 mol/L H_2SO_4 在 $L/S=10/1$ (mL/g) 时,于 90 ℃ 浸出卡尔达格红土镍矿 6 h, Ni、Co、Fe 浸出率分别高达 91.9%、93.5%和 80.5%。为了提高硫酸常压浸出镍钴的浸出率,BASTURKCU 等^[9]采用机械活化处理红土矿后再硫酸浸出,一定程度上可减少酸耗,提高 Ni、Co 的浸出率。KURSUNOGLU 等^[10]用抗坏血酸还原强化硫酸浸出红土矿,钴镍浸出率高达 98%。伍耀明^[11]采用大液固比、高浓度、高温度的硫酸强化浸出红土镍矿中 Ni 和 Co,二者浸出率分别高达 99%和 96.5%以上。浸出液采用活性 MgO 两段除 Fe、Al 得到铁渣;控制较高 pH 沉淀镍、锰获得纯净的 MgSO_4 溶液, MgSO_4 溶液再经浓缩、结晶、脱水制取无水 MgSO_4 。最后采用硫磺作还原剂,在真空回转窑内于 800 ℃ 常压热分解无水 MgSO_4 得到 SO_2 和活性 MgO, SO_2 制酸后用于浸出红土镍矿。硫酸强化法缺点是浸出液中残酸多,中和剂 MgO 用量大, MgSO_4 再生过程能耗与设备投资大。我国的广西银亿科技矿业有限公司采用此工艺处理低品位褐铁矿型红土矿,年产 5 000 t 吨电积镍和 300 t 碳酸钴。

硫酸常压浸出工艺简单,操作过程易于控制,能耗与生产投资成本也较低,也可避免加压酸浸工艺

存在的诸多问题。该工艺适合处理褐铁矿层或过渡层红土镍矿,但存在Ni、Co浸出率低,Fe、Al等杂质浸出率高,除铁铝过程中和剂用量大,浸出过程和浸出液中和过程产出含硫浸渣和含硫铁铝渣,不但占用大量土地资源,而且还存在潜在的环境污染,现在鲜有企业再选择硫酸常压浸出工艺建设新厂。

针对硫酸常压浸出工艺铁浸出率较高的问题,北京矿冶研究总院^[12]和金川集团有限公司^[13-14]开发出常压—加压联合浸出工艺,两段浸出工艺在常压浸出阶段处理的是褐铁矿型红土镍矿,前者在加压浸出阶段处理的是蛇纹石矿,而后者在加压阶段处理的是褐铁矿红土镍矿。加压浸出阶段,矿浆中 Fe^{3+} 在高温高酸条件下水解成赤铁矿进入渣相,并同时再生部分酸,再生产出的新酸和常压浸出矿浆中的残酸作为浸出剂再浸出蛇纹石矿或者褐铁矿型红土镍矿。北京矿冶研究总院开发的常压—加压两段浸出工艺与常压硫酸工艺相比,镍、钴回收率由75%~80%提高到90%~92%,吨矿酸耗由850~950 kg降到600~650 kg,浸出液铁含量低至1.8 g/L。与传统硫酸加压工艺相比,浸出温度由250℃降至150℃,反应压力由5 MPa降低到0.5 MPa,能耗也显著降低。常压—加压联合浸出工艺可处理褐铁矿型红土镍矿、蛇纹石型红土镍矿以及腐植土型红土镍矿,具有金属回收率高,能耗低,介质循环再生、环境友好等特点。

1.2 处于工业化阶段的技术

1.2.1 盐酸常压浸出、盐酸近常压浸出—水解耦合工艺

盐酸常压浸出红土镍矿过程,镍、钴及大量锰、铁、镁等杂质进入浸出液,该法浸出选择性差,浸出液中杂质和HCl浓度高。早期浸出液采用NaOH中和分步沉淀回收镍钴等金属。但NaOH中和过程产出大量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,其过滤性能差、渣含镍较高,且产出大量NaCl废水需要处理。现在用MgO作为中和剂梯级沉淀铁、铝、锰、镍、钴,产出的 MgCl_2 溶液可通过水解、喷雾热解方式再生盐酸。

Harris在盐酸浸出过程添加氯盐来控制浸出液中的 Cl^- 浓度,避免 FeCl_4^- 络合物的形成,抑制 Fe^{3+} 的浸出,镍钴浸出率分别达到95%和93%^[15]。浸出液再经MgO梯级除杂沉镍钴,得到氢氧化镍钴混合物沉淀。沉淀后液中的 MgCl_2 喷雾热解再生和中和剂MgO,并释放HCl。 MgCl_2 喷雾热解再生MgO过程能耗大,喷雾、热解装置体积庞大,设备投资费用也相对较高,热解过程产生的HCl气体腐蚀

性强,难于处理。李金辉等^[16]在盐酸常压浸出过程中添加氯化铵来抑制铁的浸出,用2 mol/L的盐酸和3 mol/L的 NH_4Cl 在固液比为1:5~1:6时于90℃浸出90 min,镍、钴、锰的浸出率在90%左右,而铁的浸出率一般在19%左右,相比盐酸常压浸出,铁的浸出率减少近40%。

针对盐酸常压浸出铁浸出率较高的问题,过程工程研究所开发出盐酸近常压浸出—水解耦合工艺同时处理褐铁矿型和蛇纹石型红土矿^[17]。该工艺浸出温度为105~120℃,镍、钴浸出率高达98%和95%以上,浸出液经MgO梯级除杂后,铁、铬、铝分别降低至0.2、0.001、0.001 g/L,铁、铬、铝去除率均大于99%,除杂液再用MgO中和沉镍钴,得到氢氧化镍钴混合沉淀。镍钴沉淀后的 MgCl_2 溶液经喷雾热解再生MgO和盐酸,MgO含量为95%,再生盐酸浓度>30%。浸出铁渣可制备优质铁精粉或氧化铁红。过程工程研究所也研究了用萃取法直接从浸出液共萃镍钴锰,盐酸反萃液制取镍钴锰NCM三元材料的工艺,该工艺为红土镍矿中Ni、Co、Mn、Fe、Mg等资源的高效综合利用提供了一条新途径。过程工程研究所与衡水市高新区合作,于2018年5月份开工建设3 000 t/a的中试线,2019年4月投料试车并打通生产工艺,产出的金属镍板、钴板、NCM三元材料等已得到国家权威检测机构认证,达到相关国家标准。该项目的运行实现了我国高镍三元锂电前驱体材料的短流程、低成本、绿色化制备,实现了冶金与材料制备的一体化。中试运行成功后,目前着手启动年处理50万t红土镍矿制备镍基新材料项目的建设计划。

1.2.2 硝酸常压、加压浸出工艺

国外对硝酸浸出红土镍矿研究较少,AGACAYAK等^[18]采用2 mol/L硝酸常压浸出红土镍矿,镍浸出率高达100%;澳大利亚Direct Nickel公司开发出硝酸常压浸出工艺(DNi工艺)^[19],大部分可溶金属在浸出过程进入浸出液,不溶性金属进入浸出渣,逆流倾析与浸出母液分离,母液加热,通过热水解使其中99%以上的铁以赤铁矿形式除去,蒸馏出来的硝酸被送至酸回收工序。除铁后,用MgO再梯级分步中和沉淀铝、镍和钴。镍钴沉淀后贫液主要成分为 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液蒸发、热解产出MgO和含有 NO_2 、 NO 、 H_2O 和 O_2 的气流,生产的MgO部分作为中和剂再循环,气流送入硝酸再生回路,但未见有工业化应用报道。

在我国研究红土矿硝酸加压浸出较多的是北京

矿冶研究总院^[20-22],该工艺类似于 DNi 工艺,不同点在于红土矿加压浸出过程是在 180~190 ℃, <2 MPa 条件下进行,浸镍的同时完成铁的水解和部分硝酸的再生,除铁过程不需液固分离,铁浸出率低至 1.08%,Ni、Co 浸出率高达 95%。浸出液在 MgO 梯级均相沉淀分离铁、铝过程,钪也进入铝渣中,实现了钪的分离与回收。该工艺第一次实现镍、钴、钪、铁、镁、铝资源化高效利用以及硝酸再生循环。由于浸出剂采用硝酸,避免了硫酸加压浸出处理红土矿时高压釜需定期除垢的问题。

王成彦教授团队与眉山顺应动力电池材料有限公司合作,于 2020 年 9 月建成了年处理 10 kt 干基矿的硝酸浸出工业试验线,连续稳定运行 4 个多月,产品质量达标。该技术浸出条件较温和(180~190 ℃、<2 MPa),Ni、Co 浸出率≥95%、回收率>92%,浸渣铁品位>60%,全流程硝酸回收率>97%,适用于褐铁矿和腐泥土两种矿石。“褐铁型红土镍矿硝酸加压浸出技术”目前已实现全部装备的国产化,大幅提高了我国镍冶炼技术和装备水平,尤其是伴生铁以铁精矿(S<0.04%)形式产出,该新工艺的开发将对镍、铁产业格局产生重大影响。

1.3 处于实验室阶段的研究方法

除以上方法外,还有一些处于实验室研究阶段的方法,如焙烧—浸出法与微生物法等。

焙烧—浸出法是在红土镍矿中添加 H_2SO_4 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 NH_4HSO_4 、 NH_4Cl 等试剂后进行焙烧,对原料中目标物质进行活化转型,焙烧料再酸浸或者水浸。马保中等^[23]按照每吨红土镍矿添加 500 kg H_2SO_4 后在 450 ℃焙烧 60 min,熟化料水浸,Ni、Co 和 Fe 的浸出率分别为 78.1%、91.1%和 9.6%。邱沙等^[24]在红土镍矿添加 30%的炭粉后于 700 ℃还原焙烧 30 min,还原料用 H_2SO_4 在 80 ℃浸出 2.0 h,镍、钴、铁的浸出率分别为 74.88%、93.83%、35.87%。胡宝磊等在红土镍矿添加硫酸铵后焙烧,焙烧料水浸,铁的浸出率小于 10%^[24]。李洁等^[25-26]将红土镍矿和 NH_4HSO_4 混合焙烧,将红土镍矿中的镁、铁、镍、铝等转化成可溶于水的硫酸盐。水浸液采用添加 NH_3 等碱性物质逐级分步沉淀镁、铁、镍、铝等, SO_4^{2-} 转化为 NH_4HSO_4 返回焙烧,实现循环利用。

焙烧—浸出法焙烧温度高,能耗大,焙烧过程存在铁化合物转型不彻底的情况,且需要配套烟气处理系统,设备投资较大。

国外 SIMATE^[27]等研究用细菌处理红土镍矿,

该法投资少、成本低、酸耗少,环境污染小。但浸出速度慢,需结合基因工程培育适合处理红土镍矿的优良菌种。

2 低品位褐铁矿型红土镍矿研究新动向

目前,采用成熟的火法工艺处理褐铁矿型红土镍矿生产镍铁合金或者生产镍硫,一是不经济,二是无法实现镍与铁的分离。但对于制备三元电池材料原料镍钴的硫酸盐和生产磷酸铁锂的原料磷酸铁来说,必须实现镍铁的分离。现行的硫酸、盐酸、硝酸高压酸浸工艺虽在浸出过程利用 Fe^{3+} 的水解实现镍铁的初步分离,同时可再生部分相应无机酸,但除盐酸介质中 Fe^{3+} 水解温度较低外, Fe^{3+} 在硝酸介质中水解温度为 160~190 ℃,而 Fe^{3+} 在硫酸介质中水解温度高达 240~260 ℃,所以无机酸高压酸浸法对设备、生产规模、投资、操作等要求都很高。另外,硫酸高压酸浸产出的含硫铁渣难以综合利用,环境污染大。硝酸高压浸出虽可实现浸出剂的再生,但 $Mg(NO_3)_2$ 热解温度高达 500 ℃,且热解过程产生的氮氧化物气体需经氧化才能再生成硝酸,再生工艺复杂,设备投资大,而且产出的铁渣以铁精粉形式外售,经济价值较低。盐酸浸出也存在类似问题。因此,传统的无机酸法无法实现常压、低温浸出有效分离镍铁和再生浸出剂,且盐酸、硝酸易挥发,运输、储存都不方便。另外,无机酸高压酸浸处理的都是红土镍矿原矿,其中镍含量仅有 0.8%~1.5%,导致浸出设备、液固分离设备数量多,设备投资大,生产成本低。

目前,随着新能源车行业的快速发展以及对镍钴需求量的增加,我国进口褐铁矿型红土镍矿的局面可能有所改变,未来红土镍矿产出国可能会限制镍矿出口。尤其是今年世界范围化石能源的短缺、化石能源价格的飙升及自然灾害的频繁发生,这就要求未来红土镍矿的冶炼过程不管是在国内生产还是走出去在国外投资建厂生产,都必须遵循节能减排、资源综合利用和清洁生产的原则,同时红土镍矿的资源化利用应由单纯金属提取向冶金材料制备功能方向转变。红土镍矿中不但含有镍、钴、锰、铝四种正极材料所需的元素,更含有丰富的铁资源,红土镍矿中高含量铁的高值化利用,例如生产原料磷酸铁或者草酸亚铁,可解决当前红土镍矿冶炼成本高、环境污染大以及浸出剂再生条件苛刻的问题。因此,必需摒弃传统的无机酸高压酸浸分离镍铁技术

路线,而应开发在常压下通过络合作用将褐铁矿高效浸出的镍铁分离的全固体盐类浸出剂,这类浸出剂不但能将镍、钴等有价金属富集于浸出渣,而且浸出液能通过简单处理,可高效再生浸出剂和高值化利用浸出液中铁。只有这样,才能降低企业生产成本,有效降低国内企业在国外投资建厂生产由于环境污染而带来的投资风险。因此,目前急需开发一种能在常压下高效分离镍铁、再生浸出剂以及实现红土镍矿中高含量铁的高值化利用工艺。对于此新工艺,通过相关关键科学问题和核心技术的研究,开发出具有我国自主知识产权的低品位褐铁矿型红土镍矿非常规介质温和高效分离镍铁新理论、新技术与新工艺,彻底解决无机酸高压酸浸工艺处理褐铁矿型红土镍矿存在工艺或者技术缺陷,形成褐铁矿型红土镍矿绿色提取、高效分离与短流程制备高性能镍、钴和高端铁化工延伸产品的成套技术,例如生产镍钴锰三元电池材料、磷酸铁或者草酸铁等锂电池阳极材料生产原料。该技术的开发有助于提高褐铁矿型红土镍矿资源的利用率,降低企业生产成本,减少对环境的污染,从而降低国内企业在外投资风险,满足国民经济高速发展对镍钴的大量需求,保障我国镍钴资源的稳定供给。因此,新技术的开发对于低品位褐铁矿型红土镍矿的资源化利用以及类似含针铁矿、赤铁矿的低品位矿产资源的开发具有重要的现实意义。

3 新工艺研发现状

综上所述,褐铁矿型红土镍矿资源化利用过程三大关键问题是镍铁在常压下难以分离、浸出液中铁的高值化利用以及浸出剂的再生。目前,课题组提出以全固体混合试剂(有机酸)A与B常压分离红土镍矿中镍铁的新技术,该技术使褐铁矿在浸出过程以配合物形式进入浸出液,而镍钴留于浸出渣。目前,主要研究了A与B配比及用量、浸出温度、浸出时间、搅拌速度对镍和铁浸出率的影响。在A/B摩尔比2:1、浸出温度98℃,液固比6:1,浸出时间60 min时,铁和镍浸出率分别达到13.75%和92.57%,渣含镍由浸前的1.07%富集到4.54%,铁含量由除铁前的57%降低到15.83%,钴含量由除铁前的0.11%富集到0.57%。由于铁的大量脱除,除铁残渣中镍含量富集了4倍多(渣中钴其他伴生

金属目前还未做分析),实现了镍的有效富集。由于浸出介质pH在0.70左右,浸出介质酸性较强,因此大约有14%左右的镍进入浸出液,通过在浸出末期加入硫化剂使浸出的镍及其他金属以硫化物形式沉淀富集于浸出渣,提高了镍的富集率,同时净化了浸出液,浸出液可制备铁红或磷酸铁。

目前,课题组还对浸出液制备磷酸铁前驱体工艺进行探索。由于铁以配合物形式存在于浸出液,采用碱沉铁并再生浸出剂,得到的铁沉淀用于制备磷酸铁前驱体,主要研究了pH、温度、时间、搅拌速度对磷酸铁前驱体粒度、晶型以及微观形貌的影响,其中沉淀温度为90℃时,pH对磷酸铁前驱体形貌的影响如图1所示。

图1表明,pH对磷酸铁前驱体粒度、形貌影响较大。pH越高,密度越小,制备的前驱体比表面大,前驱体的XRD结果表明,当pH大于5时,磷酸铁前驱体非晶化。另外,研究还发现,制备温度越高,前驱体晶化度越高。

该新技术优势是镍铁分离过程在常压下进行,分离试剂均为固体,储存、运输、应用都比较方便。由于浸出过程大量铁被浸出,浸出残渣量少,液固分离设备数量也大大减少,生产设备投资及维护费用远小于高压酸浸法;浸出液资源化利用工艺简单,且铁以经济价值高的磷酸铁形式回收,浸出剂得到再生。镍富集渣可采用现有的火法和湿法工艺分离回收渣中镍、钴、铬等有价金属,实现红土镍矿中资源的最大化利用。生产过程无废水、废渣排放,实现冶金过程的清洁生产,符合现代冶金工业可持续发展的要求。由于铁大量被脱除,浸出渣重量大大降低,浸出渣中金属资源化利用过程生产效率高,该新技术缺点是试剂用量大、成本较高,但试剂循环利用后,后续外购试剂量很小,生产投资也将大大减少。

目前,探索试验表明,该新技术虽然使镍钴得到富集,但浸出渣中还含有13%左右的铁,新试剂对红土镍矿中其它金属的浸出选择性还未进行研究,所以需对浸出工艺进行进一步的优化。另外,目前未对浸出渣进行工艺矿物学分析,所以镍钴富集机理还不甚明晰,而且磷酸铁制备工艺以及前驱体煅烧工艺、煅烧产品的电化学性能等还有待进一步研究和完善。

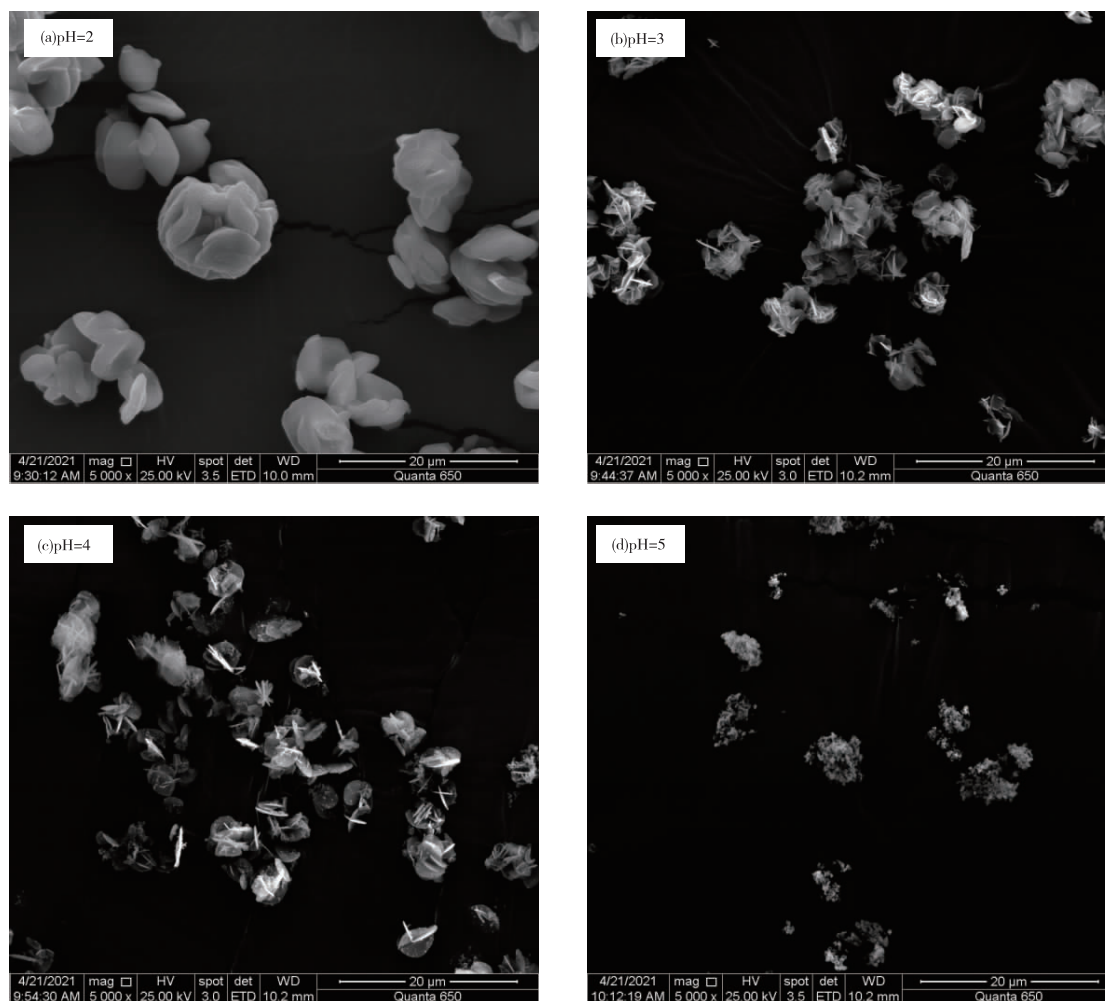


图1 磷酸铁前驱体的SEM照片

Fig. 1 SEM images of iron phosphate precursor

4 结论

现有的褐铁型红土镍矿中镍铁分离在高温高压下进行,浸出剂为无机酸,储存、运输及使用过程均不方便。另外,镁盐再生氧化镁和浸出剂过程设备和再生工艺复杂,生产运营成本高。因此,开发常压分离镍铁技术显得尤为重要。

探索性试验表明,新试剂在络合除铁的同时可实现红土镍矿中镍钴的富集,而且浸出液经简单处理就可实现铁的分离和浸出剂的再生。该技术不但初步解决了常压分离红土镍矿中镍铁的问题,同时解决了除铁过程试剂成本较高的问题,而且浸出渣可采用现有的火法和湿法工艺高效综合回收其中的镍、钴及铬等有价值金属。但该新技术目前在镍钴富集机理以及浸铁条件和浸出液再生浸出剂,以及制备磷酸铁的工艺还需进一步优化和完善。

参考文献

- [1] 曲涛,谷旭鹏,施磊,等.高镁硅红土镍矿开发利用研究现状[J].材料导报,2020,34(增刊1):261-267.
QU T, GU X P, SHI L, et al. Research status of development and utilization of garnierite[J]. Materials Reports, 2020, 34(S1): 261-267.
- [2] 王成彦,尹飞,陈永强,等.国内外红土镍矿处理技术及进展[J].中国有色金属学报,2008,18(专辑1):1-8.
WANG C Y, YIN F, CHEN Y Q, et al. Worldwide processing technologies and progress of nickel laterites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(Z1): 1-8.
- [3] 阮书锋,王成彦,尹飞,等.青海元石山低品位镍铁矿综合利用项目设计[J].有色金属工程,2015,5(1):41-44.
RUAN S F, WANG C Y, YIN F, et al. Project design of comprehensive utilization of nickel laterite from Yuanshishan in Qinghai [J]. Nonferrous Metals

- Engineering, 2015, 5(1): 41-44.
- [4] 陆述贤, 伊才砦, 甘照平, 等. 从阿尔巴尼亚红土矿中综合回收镍钴铁[J]. 有色金属, 1981, 33(1): 73-80.
LU S X, YI C Q, GAN Z P, et al. Comprehensive recovery of nickel, cobalt and iron from Albanian laterite[J]. Nonferrous Metals, 1981, 33(1): 73-80.
- [5] KAYA S Y, TOPKA A. High pressure acid leaching of a refractory lateritic nickel ore[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(11): 1188-1197.
- [6] 皮关华, 孔凡祥, 贾露萍, 等. 瑞木红土镍矿高压酸浸的生产实践[J]. 中国有色冶金, 2015, 44(6): 11-14.
PI G H, KONG F X, JIA L P, et al. Practice of the HPAL Ramu laterite nickel [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2015, 44(6): 11-14.
- [7] 施洋. 高压酸浸法从镍红土矿中回收镍钴[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(1): 4-7.
SHI Y. Nickel and cobalt recovery from laterite type nickel ore with high pressure acid leaching technology[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(1): 4-7.
- [8] KURSUNOGLU S, ICHLAS Z T, KAYA M. Dissolution of lateritic nickel ore using ascorbic acid as synergistic reagent in sulphuric acid solution [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(8): 1652-1659.
- [9] BASTURKCU H, ACARKAN N, GOCK E. The role of mechanical activation on atmospheric leaching of a lateritic nickel ore[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 163(10): 1-8.
- [10] KURSUNOGLU S, KAYA M. Atmospheric pressure acid leaching of Caldag lateritic nickel ore [J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 150(10): 1-8.
- [11] 伍耀明. 硫酸常压强化浸出红土镍矿新工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(1): 19-23.
WU Y M. New process of atmospheric pressure strengthening leaching for nickel laterite ore with vitriol[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(1): 19-23.
- [12] 刘三平, 蒋开喜, 王海北, 等. 红土镍矿常压—加压两段联合浸出新工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(11): 12-15.
LIU S P, JIANG K X, WANG H B, et al. Study of two-stage leaching process for nickel laterite ore [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(11): 12-15.
- [13] 贺来荣, 王贤来, 沙滨, 等. 红土镍矿资源综合利用研究及展望[C]//第四届全国低品位矿产资源高效利用新技术交流会论文集. 郑州, 2020: 1-4.
- HE L R, WANG X L, SHA B, et al. Research and prospect of comprehensive development and utilization of laterite nickel ore resources[C]//Proceedings of the 4th National Exchange Conference on New Technologies for Efficient Utilization of Low Grade Mineral Resources. Zhengzhou, 2020: 1-4.
- [14] 刘玉强, 王少华, 沙滨, 等. 一种常压及加压联合酸浸处理低品位红土镍矿的湿法冶金方法: 201811322426. 3[P]. 2020-05-15.
LIU Y Q, WANG S H, SHA B, et al. A hydrometallurgical method for treating low-grade laterite nickel ore by atmospheric pressure and pressure combined acid leaching: 201811322426. 3[P]. 2020-05-15.
- [15] 高岩, 李鹏举. 常压浸出红土矿镍矿的研究[J]. 有色矿冶, 2012, 28(4): 28-31.
GAO Y, LI P J. Study on hydrochloric acid leaching of nickel laterite at atmospheric pressure[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2012, 28(4): 28-31.
- [16] 李金辉, 徐志峰, 高岩, 等. 氯化铵选择性浸出红土镍矿有价金属[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(45): 1049-1057.
LI J H, XU Z F, GAO Y, et al. Selectively leaching valuable metals from laterite nickel ore by ammonium chloride [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(45): 1049-1057.
- [17] 张培育. 红土镍矿酸浸—水解耦合新工艺选择性浸出镍钴应用基础研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
ZHANG P Y. Research on application of selective leaching of nickel and cobalt from laterite nickel ore by acid leaching-hydrolytic coupling new process [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [18] AGACAYAK T, ZEDEF V. Mine planning and equipment selection [C]//Proceedings of the 22nd MPES Conference. Dresden, Germany, 2013: 1039-1045.
- [19] 贺慧生. 红土镍矿硝酸浸出新工艺探讨[J]. 世界有色金属, 2020(6): 159-161.
HE H S. Discussion on process of nitric acid leaching of laterite nickel ore[J]. World Nonferrous Metals, 2020(6): 159-161.
- [20] 马保中, 王成彦, 杨卜, 等. 硝酸加压浸出红土镍矿的中试研究[J]. 过程工程学报, 2011, 11(4): 561-566.
MA B Z, W C Y, Y B, et al. Pilot plant study on pressure leaching of nickel laterite in nitric acid medium [J]. The Chinese Journal of Process

- Engineering, 2011, 11(4): 561-566.
- [21] 佚名. “褐铁型红土镍矿硝酸加压浸出技术”完成技术成果评价[J]. 有色冶金节能, 2020, 36(4): 2.
- Annoy. “Nitric acid pressure leaching technology of limonite laterite nickel ore” completed the technical achievement evaluation [J]. Nonferrous Metallurgy Energy Saving, 2020, 36(4): 2.
- [22] 邵爽, 马保中, 王昕, 等. 褐铁型红土镍矿硝酸加压浸出: 再生 HNO_3 并同步制备 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 副产物[J]. 中南大学学报(英文版), 2020, 27(11): 3249-3258.
- SHAO S, MA B Z, WANG X, et al. Nitric acid pressure leaching of limonitic laterite ores: Regeneration of HNO_3 and simultaneous synthesis of fibrous $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by-products [J]. Journal of Central South University, 2020, 27(11): 3249-3258.
- [23] 马保中, 金炳界, 裴彦林, 等. 褐铁型红土镍矿硫酸熟化过程及其机制研究[J]. 稀有金属, 2017, 41(10): 159-1166.
- MA B Z, JIN B J, PEI Y L, et al. Process and mechanism study on activation pretreatment of limonitic laterite ores at low temperature[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2017, 41(10), 1159-1166.
- [24] 邱沙, 车小奎, 郑其, 等. 红土镍矿硫酸化焙烧—水浸实验研究[J]. 稀有金属, 2010, 34(3): 406-412.
- QIN S, CHE X K, ZHENG Q, et al. Experimental study on laterite-nickel ore with sulfating roasting-water immersion methods[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2010, 34(3): 406-412.
- [25] 李洁, 崔富晖, 辛海霞. 硫酸铵焙烧红土镍矿工艺优化[J]. 材料与冶金学报, 2019, 18(1): 63-69, 74.
- LI J, CUI FH, XIN H X. An optimum process technology of laterite ore by ammonium sulfate roasting method [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2019, 18(1): 63-69, 74.
- [26] 李洁, 申晓毅, 牟文宁. 红土镍矿绿色化综合利用[J]. 材料与冶金学报, 2019, 18(1): 58-62.
- LI J, SHEN X Y, MU W N. Green and comprehensive utilization of nickel laterite[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2019, 18(1): 58-62.
- [27] SIMATE G S, NDLOVU S. Bacterial leaching of nickel laterites using chemolithotrophic microorganisms: Identifying influential factors using statistical design of experiments [J]. International Journal of Mineral Processing, 2008, 88(1/2): 31-36.