

红土镍矿

干燥与预还原技术

王华 李博◎著



科学出版社

红土镍矿干燥与预还原技术

王 华 李 博 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书从火法冶金的角度,重点阐述了红土镍矿干燥和预还原技术的理论基础。研究内容涉及红土镍矿处理方法概述、实验方案设计、红土镍矿物理化学性质、干燥特性及力学性能、红土镍矿中镍和铁的还原效果、预还原热力学和动力学以及还原产物中金属镍的分析方法、红土镍矿干燥、预还原的技术参数、干燥机理及预还原的反应机制等。

本书可供有色金属冶金领域的高等院校师生及科研人员、工程技术人员、管理人员等参考。

图书在版编目(CIP)数据

红土镍矿干燥与预还原技术 / 王华,李博著. —北京:科学出版社,2012

ISBN 978-7-03-035451-8

I. ①红… II. ①王…②李… III. ①红土型矿床-镍矿-干燥
②红土型矿床-镍矿-预还原 IV. ①TF815

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 205128 号

责任编辑:张 析 丛洪杰 / 责任校对:张富志

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

魏志印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 8 月第 一 版 开本:B5 (720×1000)

2012 年 8 月第一次印刷 印张:8 1/2

字数:161 000

定价:42.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

镍是一种重要的战略金属材料,具有抗腐蚀、抗氧化、耐高温、强度高、延展性好等特点,在现代工业中有着广泛的用途。镍主要用于不锈钢生产,不锈钢用镍需求约占全球镍消耗总量的66%。随着不锈钢工业的迅速发展,镍的需求量也迅猛增加。

红土镍矿资源占世界陆基镍资源的72%,然而红土镍矿生产的镍只占世界镍产量的48%。随着高品位硫化镍矿资源渐趋枯竭,红土镍矿的开发利用已被人们广泛关注,成为目前国际上重大的冶金难题。对红土镍矿干燥与预还原技术进行基础研究,可以为红土镍矿的火法冶炼提供理论指导,对其工业生产具有重要的参考价值。

本书围绕红土镍矿的火法冶金过程,对红土镍矿的干燥特性和预还原技术开展了系统的研究。研究内容涉及红土镍矿的物理化学性质、干燥特性及力学性能、红土镍矿中镍和铁的还原效果、预还原热力学和动力学以及还原产物中金属镍的分析方法、红土镍矿干燥、预还原的技术参数、干燥机理及预还原的反应机制等关键基础问题。

本书是课题组近几年主持的国家自然科学基金和省部级项目的研究成果之一,在编写过程中,得到了昆明理工大学冶金与能源工程学院、冶金节能减排教育部工程研究中心全体同仁的支持和帮助,对他们的辛劳在此表示诚挚的谢意。在本书出版之际,向为本书和相关项目给予支持和帮助的人们致以由衷的感谢,由于作者水平有限,书中难免有不妥之处,敬请读者批评指正。

著 者

2012年5月于春城

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 镍的性质及用途	1
1.2.1 镍的性质	1
1.2.2 镍的用途	2
1.3 红土镍矿资源及利用	2
1.3.1 红土镍矿的资源概况	2
1.3.2 红土镍矿的利用现状	4
1.4 红土镍矿处理工艺	6
1.4.1 火法工艺	6
1.4.2 湿法工艺	9
1.4.3 火湿法结合工艺	12
1.4.4 其他处理工艺	13
1.5 小结	16
第 2 章 实验综述	17
2.1 引言	17
2.2 实验原料与设备	17
2.2.1 实验原料	17
2.2.2 实验设备	20
2.3 实验研究方法	21
2.3.1 红土镍矿干燥特性及力学性能研究	21
2.3.2 红土镍矿预还原研究	22
2.3.3 红土镍矿预还原动力学及反应机理研究	23
2.3.4 红土镍矿还原产物中金属镍的分析方法研究	25
2.4 小结	25
第 3 章 红土镍矿干燥特性及力学性能	26
3.1 引言	26

3.2	红土镍矿干燥特性	26
3.2.1	红土镍矿中水分存在形式	26
3.2.2	红土镍矿的干燥过程	28
3.3	红土镍矿力学性能	38
3.3.1	红土镍矿的真密度、表观密度和堆积密度	39
3.3.2	红土镍矿的休止角	40
3.3.3	红土镍矿的摩擦角	41
3.4	小结	43
3.4.1	干燥特性的研究	43
3.4.2	力学性能的研究	44
第4章	红土镍矿预还原技术	46
4.1	引言	46
4.2	预还原热力学分析	46
4.2.1	氧化镍还原热力学	47
4.2.2	氧化铁还原热力学	49
4.2.3	红土镍矿还原热力学	52
4.3	红土镍矿中镍预还原分析	55
4.3.1	还原理论分析	55
4.3.2	气体还原剂预还原实验	55
4.3.3	固体还原剂预还原实验	59
4.4	红土镍矿中铁预还原分析	63
4.4.1	还原理论分析	63
4.4.2	气体还原剂预还原实验	64
4.4.3	固体还原剂预还原实验	68
4.5	还原后红土镍矿的物相分析	71
4.6	小结	82
4.6.1	镍预还原的研究	82
4.6.2	铁预还原的研究	82
第5章	红土镍矿预还原动力学及反应机理	84
5.1	引言	84
5.2	固体还原剂还原红土镍矿动力学	84
5.2.1	实验结果	84
5.2.2	还原动力学方程	86

5.2.3	动力学模型	89
5.2.4	反应机理分析	92
5.3	气体还原剂还原红土镍矿动力学	95
5.3.1	动力学分析	95
5.3.2	实验数据分析	97
5.3.3	数学模型的验证	102
5.3.4	动力学模型	103
5.3.5	反应机理分析	103
5.4	小结	107
5.4.1	固定碳还原红土镍矿动力学研究	107
5.4.2	CO还原红土镍矿动力学研究	108
第6章	红土镍矿还原产物中金属镍的分析	109
6.1	引言	109
6.2	实验原理	109
6.3	实验结果与讨论	110
6.3.1	光谱线的校正与选择	110
6.3.2	萃取剂的选择	110
6.3.3	样品粒度的影响	110
6.3.4	萃取时间的影响	111
6.3.5	萃取剂中溴浓度的影响	111
6.3.6	溴-甲醇用量的影响	112
6.3.7	共存元素的影响	112
6.3.8	校准曲线与方法检出限	112
6.4	样品分析	113
6.4.1	样品分析	113
6.4.2	回收率分析	113
6.5	小结	114
第7章	总结与展望	115
7.1	总结	115
7.2	展望	117
	参考文献	118

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

镍在人类物质文明中起着重要作用。镍作为合金虽早已为人们所利用,但是镍的发现距今仅 200 多年。1751 年,瑞典矿物学家克朗斯塔特首先制得了不纯的金属镍,1804 年才从矿石中真正生产出金属镍。1865 年新喀里多尼亚发现含镍 7%~8% 的氧化镍矿,并发现镍能改善钢的性能以后,镍冶金工业才迅速发展起来。2011 年世界镍产量达 154.3 万 t,比 2010 年增长 7.7%。

我国古代已大量生产并使用铜-镍合金、锌-镍合金。新中国成立以后,为了满足国内对镍产品的需求,我国一方面积极开展镍资源的勘察,另一方面进口镍原料生产镍产品。我国镍工业的蓬勃发展是从 20 世纪 50 年代末开发四川会理镍矿后开始的,此后,金川镍矿、磐石镍矿相继投产,产量大幅度增加。2011 年我国镍产量为 44.6 万 t。

1.2 镍的性质及用途

1.2.1 镍的性质

镍是一种银白色金属,原子序数为 28,相对原子质量为 58.71,熔点为 1455℃,沸点为 2730℃。质坚硬,具有磁性和良好的可塑性。有好的耐腐蚀性,在空气中不被氧化,又耐强碱。在稀酸中可缓慢溶解,释放出氢气并产生绿色的正二价镍离子 Ni^{2+} ;在氧化性溶液中,包括硝酸,均不发生反应。镍是一种中等强度的还原剂,不溶于水,二价镍可能是主要的生物类型,在生物体内能与很多物质络合、螯合或结合。

镍的化合物在自然界里有三种基本形态,即镍的氧化物、硫化物和砷化物。其中氧化物有氧化镍(NiO)、四氧化三镍(Ni_3O_4)及三氧化二镍(Ni_2O_3)。三氧化二镍仅在低温时稳定,加热至 400~450℃,则转化为四氧化三镍,温度继续升高则变为氧化镍。氧化镍的熔点为 1650~1660℃,颜色为绿色,很容

易被 C 或 CO 还原。氧化镍与 CoO 和 FeO 一样,可形成 $\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $2\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2$ 两类硅酸盐化合物,但 $\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2$ 不稳定。氧化镍能溶于硫酸、亚硫酸、盐酸和硝酸等溶液中,生成绿色的二价镍盐^[1]。

1.2.2 镍的用途

镍在工业上的具体用途可以分为以下六类^[2]。

(1) 制作金属材料。包括制作不锈钢、耐热合金钢和多种镍合金等 3000 多种金属材料,占消耗总量的 70% 以上,其中典型的镍金属材料有:镍-铬基合金、镍-铬-钴合金、镍-铬-钼合金、铜-镍合金、钛镍形状记忆合金、储氢合金等。

(2) 用于电镀。其用量约占镍总消耗量的 15%,主要是在钢材及其他金属材料的基体上覆盖一层耐用、耐腐蚀的表面层,其防腐性要比镀锌层高 20%~25%。

(3) 在石油化工的氢化过程中作催化剂。在煤的气化过程中,当用 CO 和 H_2 合成甲烷时发生下列反应: $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$,常用的催化剂为高度分散在氧化铝基体上的镍复合材料(Ni 含量为 25%~27%),这种催化剂不易被 H_2S 、 SO_2 等毒化。

(4) 制作化学电源。它是制作电源的材料,例如,在工业上已生产的 Cd-Ni、Fe-Ni、Zn-Ni 电池和 H_2 -Ni 密封电池。

(5) 制作颜料和染料。最主要的是制作一种由钛酸镍为主要成分的黄橙色颜料,该颜料是由 TiO_2 、NiO 和 Sb_2O_3 的混合物在 800℃ 以下煅烧而成,覆盖能力强,具有金红石或尖晶石结构,故化学性质稳定。镍钴铝酸盐固熔体可以形成蓝色颜料,磷酸镍可以形成黄色颜料。

(6) 制作陶瓷和铁素体。陶瓷工业上常用 NiO 作着色剂,同时 NiO 还能增加料坯与铁素体间的黏结性,并使料坯表面光洁致密。铁素体是一种较好的陶瓷材料,主要用于高频电器设备。镍铁素体属于软型铁素体类,由于其在磁场中具有致磁作用而被广泛重视;镍锌铁素体则常用于制作变压器的铁芯及无线电的天线等。

1.3 红土镍矿资源及利用

1.3.1 红土镍矿的资源概况

红土镍矿资源为硫化镍矿岩体风化—淋滤—沉积形成的地表风化壳性矿

床,世界上红土镍矿分布在赤道线南北 30° 以内的热带国家和地区,集中分布在环太平洋的热带-亚热带地区^[3],主要有:南美洲的古巴、巴西;东南亚的印度尼西亚、菲律宾;大洋洲的澳大利亚、新喀里多尼亚、巴布亚新几内亚等。表 1.1 为世界红土镍矿分布情况。

表 1.1 世界红土镍矿分布情况

	国家和地区									
	古巴	新喀里 多尼亚	印度尼 西亚	澳大 利亚	菲律 宾	多米 尼亚	哥伦 比亚	委内 瑞拉	美国	中国
储量/万 t	2300	1500	1300	1100	1100	900	110	70	18	50

从全球镍矿资源的开发利用情况我们可以得知,目前镍产量主要来自于硫化物镍矿山,未来两三年内仍将保持这种格局。但是从长远的角度来看,未来可供开发的矿山则以红土镍矿为主,镍主要产于硫化镍矿山的这种局面将逐步改变。2010 年全球镍矿山产量 153.34 万 t,十年间的年均增长率为 3.47%。表 1.2 为 2000~2010 年全球矿山镍产量^[4],其中硫化镍矿产量约占 60%,红土镍矿产量约占 40%。

表 1.2 全球矿山镍产量

	年份										
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
硫化镍矿 产量/万 t	66.68	71.33	71.16	71.33	71.85	79.84	83.97	81.47	84.69	74.54	93.34
红土镍矿 产量/万 t	42.31	48.15	51.34	52.62	54.13	57.40	59.03	65.53	61.22	58.50	60.00
合计/万 t	108.99	119.48	122.5	123.95	125.98	137.2	149.5	147.0	145.91	133.04	153.34

近几年,随着红土镍矿资源的合理利用,人们对红土镍矿的性能和类型又有了新的认识,红土镍矿资源可分为两类:一类称为“湿型”,主要分布于近赤道地区,如新喀里多尼亚、印度尼西亚、菲律宾、巴布亚新几内亚和加勒比海地区;另一类称为“干型”,主要分布于距赤道较远的南半球大陆,以西澳大利亚为代表。除西澳大利亚外,红土镍矿资源在东澳大利亚也有分布,在东澳大利亚昆士兰州北部及新南威尔士州中西部已探出约有 300 万 t 镍金属的储量,整个澳大利亚合计达 1500 万 t 镍金属量^[5]。这两种类型红土镍矿资源的性状及采选条件区别如表 1.3 所示。由于“湿型”红土镍矿资源具有品位较高、黏土少,易于处理的优点,与“干型”红土镍矿资源相比,“湿型”资源的开发项

目更具有优势。

表 1.3 红土镍矿两种类型比较

	类型	
	湿型	干型
矿石品位	较高, Ni>1.1%(1.3%~1.5%) Co>0.08%(约 0.1%)	较低, Ni 0.8%~1.1% Co 0.05%~0.08%
矿物成分	含黏土少, 易处理	含黏土成分相对较多
原岩	蛇纹石化强烈	蛇纹石化较弱
风化作用	水系发育, 风化淋滤强烈	地表水系不发育, “干型”风化
地形及开采条件	山区地貌为主, 开采条件相对不利	长期准平原化, 开采极易

我国红土镍矿资源较少, 分布在红土镍矿中的镍占全国镍储量的 9.6%, 因此主要从菲律宾进口。我国红土镍矿主要分布在云南元江, 矿床为面型硅酸镍风化壳矿床, 矿体形状简单, 呈层状大面积存在且近乎水平, 与地形起伏大致吻合。覆盖层及矿石属黏土质物质及破碎风化岩块^[6-10]。

1.3.2 红土镍矿的利用现状

世界范围内红土镍矿的储量丰富, 已探明的镍矿储量约为 2.2 亿 t, 其中红土镍矿约占 70%。图 1.1 为不同年份硫化镍矿和红土镍矿生产镍的比例变化情况, 在 1950 年红土镍矿生产镍的比例只有 15%, 到 2010 年利用红土

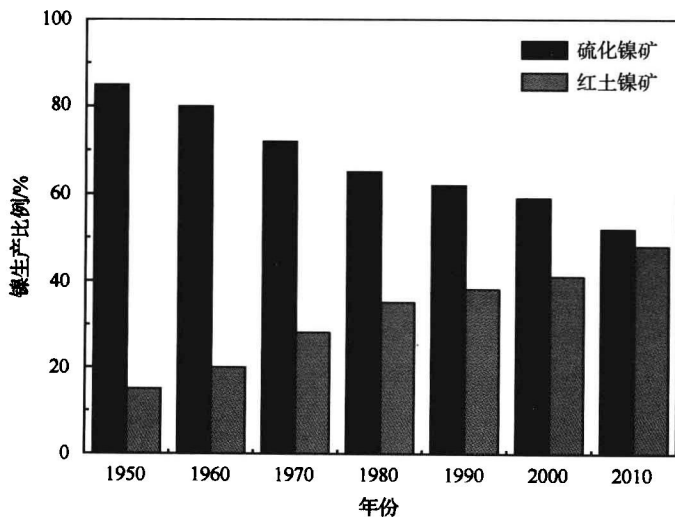


图 1.1 硫化镍矿和红土镍矿生产镍的比例变化情况

镍矿生产的镍已达到世界镍产量的48%，预计2012年该比例将增加到51%^[11-13]。随着硫化镍矿资源的不断减少和红土镍矿冶炼技术的不断进步，从红土镍矿生产镍的比重将会不断增加。

红土镍矿开发利用的主要优势在于^[14]：①红土镍矿资源丰富，易于开采；②选冶工艺已逐渐成熟，生产成本降低；③不锈钢生产的发展，对烧结氧化镍、镍铁或通用镍的需求增加，而这些镍产品主要是由红土镍矿生产；④红土镍矿生产污染小，环保效果好；⑤世界红土镍矿资源主要分布于近赤道地区，大部分靠近海岸，便于外运。

红土镍矿是含镍橄榄岩在热带或亚热带地区经过大规模的长期风化淋滤变质而成，是由铁、镁、硅等含水氧化物组成的疏松的黏土状矿石，由于铁的氧化，矿石呈红色，所以被称为红土镍矿^[15]。红土镍矿的可采部分一般可分为3层：褐铁矿层、过渡层和腐殖层，不同类型红土镍矿的组成及处理工艺如表1.4所示。

表 1.4 红土镍矿的分类、组成与提取技术

矿层	化学成分含量/%					特点	适宜处理工艺
	Ni	Co	Fe	Cr ₂ O ₃	MgO		
褐铁矿	0.8~1.5	0.1~0.2	40~50	2~5	0.5~5	高铁低镁	湿法
过渡层	1.5~1.8	0.02~0.1	25~40	1~2	5~15		湿法或火法
腐殖层	1.8~3.0	0.02~0.1	10~25	1~2	15~35	低铁高镁	火法

根据红土镍矿的不同处理方法，红土镍矿的利用主要包括两个方面：采用湿法处理红土镍矿，可以将红土镍矿中的Ni、Co提取出来，得到电解镍；采用火法处理，主要产出镍铁合金，用于不锈钢的生产。镍的主要用途就是用于不锈钢的生产，而且作为主要镍产品之一的镍铁，全部用于不锈钢及其他合金的生产。随着世界经济的快速增长，不锈钢工业得到迅猛发展，成为镍需求的强劲推动力^[16-18]。镍在不锈钢企业生产成本中所占比例达47%，而且由于镍价持续大幅上涨，一些不锈钢工厂正在更多使用镍铁生产不锈钢而不是精炼镍，因此红土镍矿的利用主要集中在镍铁的生产^[19]。钴的生产与镍的生产密切相关，现在世界上大约40%的钴(约1.4万t)是作为镍的副产品产出的，其中从红土镍矿中生产的钴为6000t/a左右。在未来的几年中，随着红土镍矿处理量的不断提高，钴的产量将增加到1万t/a，这将给钴工业带来很大的影响。现在越来越多的镍厂很重视钴的回收，不断地提升钴产品的质量，通过钴产品

的升值来降低镍的生产成本^[20]。

1.4 红土镍矿处理工艺

针对不同类型的红土镍矿可以有不同的处理工艺,红土镍矿的处理工艺大致可以分为四种,即火法工艺、湿法工艺、火湿法结合工艺以及其他工艺。火法工艺还可以按其产出的产品不同分为还原熔炼生产镍铁工艺和还原硫化熔炼生产镍铈工艺。湿法工艺可以按其浸出溶液的不同分为氨浸工艺和酸浸工艺。火湿法结合工艺是指红土镍矿经还原(离析)焙烧后采用选矿方法选出有用产品的工艺。其他工艺包括一些新的研究方向,如微生物浸出工艺、氯化冶金工艺、流态化干燥及预还原工艺。图 1.2 是对红土镍矿提取技术的分类。

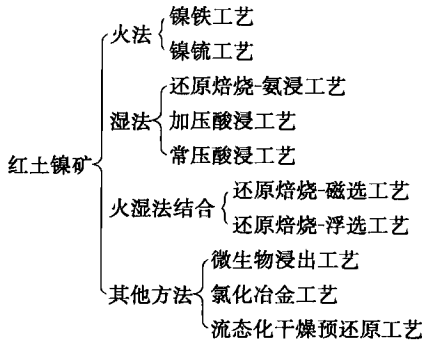


图 1.2 红土镍矿提取技术

1.4.1 火法工艺

硅镁镍矿位于矿床的下部,硅和镁的含量比较高,铁的含量比较低,这种矿石宜采用火法冶金处理。火法处理工艺主要包括镍铁工艺和镍铈工艺,图 1.3为红土镍矿火法处理工艺流程。

1. 镍铁工艺

还原熔炼生产镍铁是最常见的火法处理工艺。首先将矿石干燥、预热和煅烧,得到焙砂,然后将焙砂加入电炉或鼓风机,经高温还原熔炼,产出粗镍铁合金。在还原熔炼的过程中几乎所有镍和钴的氧化物都被还原成金属,而铁的还原则通过焦炭的加入量加以调整,最后将粗镍铁合金经过吹炼产

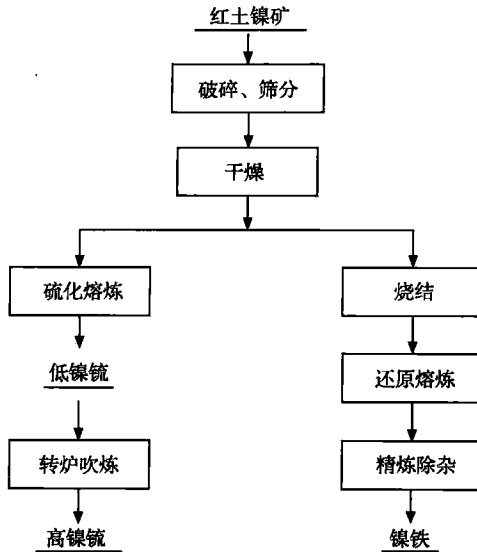


图 1.3 红土镍矿火法处理工艺流程

出成品镍铁合金^[21,22]。

红土镍矿的还原熔炼主要有两种方法,一种是鼓风炉熔炼,另一种是电炉还原熔炼。鼓风炉熔炼是最早的镍铁冶炼方法之一,随着生产规模的扩大、冶炼技术的进步、炼钢厂对镍原料要求的提高,这一方法已逐步被淘汰^[23]。在镍铁的生产中,还原熔炼工序大多采用工艺简单、易于控制的电炉熔炼生产镍铁合金。电炉熔炼生产镍铁的工艺适合处理各种类型的红土镍矿,对入炉炉料的粒度也没有严格的要求,粉料以及较大块料都可直接处理,生产规模可依据原料的供应情况、矿石的储量等决定^[24]。

电炉熔炼镍铁是根据氧化物稳定性的大小判断该元素的还原性大小(红土镍矿中各元素还原性顺序为: $\text{NiO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{CaO}$),从而采用选择性还原,即低碳操作来提高镍铁质量比。在电炉还原过程中几乎所有的镍氧化物都被还原成金属,而铁则根据还原剂焦炭的加入量被不同程度地还原。镍的相对密度较大,易沉积于炉子的底部,在生产过程中容易造成炉墙和炉底被侵蚀或烧穿,生产周期较短,电极事故频繁^[25]。因此,电炉镍铁冶炼关键技术是延长炉龄、减少电极事故以及提高产品含镍量和镍的回收率。

采用电炉还原熔炼的优点主要有:熔池温度易于控制,可以达到较高的温度,可处理含难熔物料较多的矿物;炉渣易于过热,有利于四氧化三铁的还原,炉渣含有价金属较少;炉内的气氛比较容易控制,炉气量较少,含尘量较低;生产容易控制,便于操作,易于实现机械化和自动化。从目前实际的生产情况来看,工厂大多采用易于控制、工艺简单的电炉熔炼生产镍铁合金,但电炉熔炼能耗高,污染严重,这对冶炼过程中节能减排是十分不利的。

2. 镍铈工艺

还原硫化熔炼处理红土镍矿生产镍铈的工艺是最早用来处理红土镍矿的工艺,在 20 世纪二三十年代就得到了应用,当时采用的是鼓风炉熔炼。该工艺与鼓风炉还原熔炼生产镍铁的工艺存在相同的缺点。70 年代以后建设的大型工厂均采用电炉熔炼技术处理红土镍矿生产镍铈^[26,27]。

镍铈生产工艺是在镍铁工艺的基础上,在电炉熔炼过程中加入硫化剂,产出低镍铈,然后再通过转炉吹炼生产高镍铈。镍铈的成分可以通过还原剂和硫化剂的加入量进行调整和控制。还原硫化熔炼的硫化剂主要包括黄铁矿(FeS_2)、石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫磺和含硫的镍原料^[28]。选择的依据是原料充足、来源方便、价格合理以及考虑红土镍矿造渣成分的含量等因素。目前世界范围内的大公司多采用硫磺作为硫化剂,采用硫磺作为硫化剂的优点是简单易行,而且对熔炼过程不会产生负面影响。但是硫磺价格较贵,硫的有效利用率不高,而且要有一套硫磺熔化和输送喷洒的设备。例如,国际镍公司(INCO)所属的印度尼西亚、新喀里多尼亚的工厂均采用硫磺作为硫化剂,将硫磺熔化后有控制地喷洒在回转窑焙烧出来的具有一定温度的焙砂上,使镍、铁转化为硫化物,而后加入电炉中熔炼生产低镍铈^[2]。

采用还原硫化熔炼处理红土镍矿生产镍铈的工艺,其产品高镍铈具有很大的灵活性:经焙烧脱硫后的氧化镍可直接还原熔炼生产用于不锈钢工业的通用镍;也可以作为常压碳基法精炼镍的原料,生产镍丸和镍粉;由于高镍铈中不含铜,还可以直接铸成阳极板送至硫化镍电解精炼工厂生产阴极镍^[29]。总之,通过进一步处理,可以生产各种形式的镍产品,并可以有效地回收其中的钴。

目前全世界由红土镍矿生产镍铈的镍量在 12 万 t 左右,生产高镍铈的工厂主要有法国镍公司的新喀里多尼亚多尼安博冶炼厂和印度尼西亚的苏拉威西-梭罗阿科冶炼厂。高镍铈产品中镍的质量分数一般为 79%,硫的质量分数为 19.5%,全流程镍回收率约为 70%。

1.4.2 湿法工艺

褐铁矿类型的红土镍矿和含镁比较低的硅镁镍矿通常采用湿法冶金工艺处理。湿法冶金主要有两种工艺：一种是还原焙烧-氨浸工艺；另一种是加压酸浸工艺，酸可以是硫酸或者盐酸，但较多采用的是硫酸。近年来，随着红土镍矿湿法冶金技术的发展，特别是加压浸出技术和各种组合的溶剂萃取技术，还出现了常压浸出新工艺^[30]。图 1.4 为红土镍矿湿法处理工艺流程。

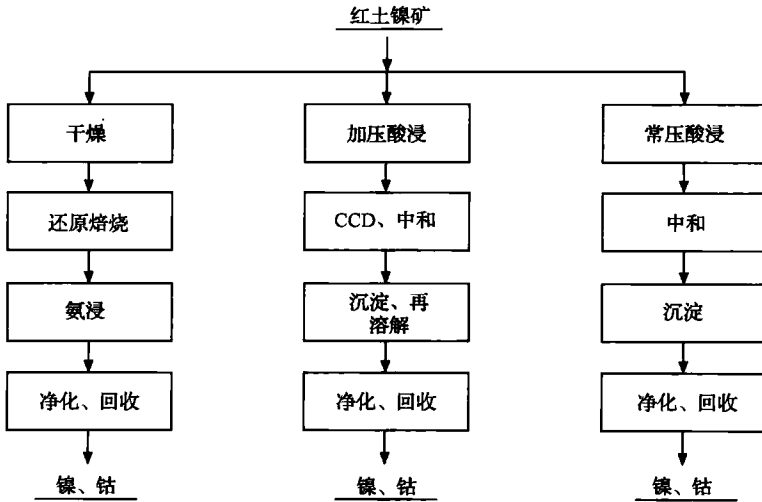


图 1.4 红土镍矿湿法处理工艺流程

1. 还原焙烧-氨浸工艺

湿法处理红土镍矿工艺始于 20 世纪 40 年代，最早采用的就是氨浸工艺，这个工艺是由 Caron 教授发明的，所以又称为 Caron 工艺^[31]。古巴的尼加罗厂是世界上最早采用该工艺的工厂，基本流程是还原焙烧-氨浸。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，使大部分铁还原成 Fe_3O_4 ，只有少部分铁被还原成金属铁^[32]，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，首先金属铁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大量的钴损失^[33,34]。阮书锋等^[35]采用选择性还原焙烧-氨浸-溶剂萃取-电积工艺从低品位红土镍矿中综合提取镍、钴、铁，其中还原剂加入量为矿量的 10%、粒度为 0~3mm (200 目含量约占 25%)、焙烧时间为 20~

30min、焙烧温度为 700~750℃, 得出镍、钴氨检浸出率分别为 89.33% 和 62.47%。因此这个工艺的最大缺点就是钴的回收率比较低。传统的工艺是将氨浸液通过蒸氨得到碱式碳酸镍, 然后煅烧得到 NiO。NiO 可以作为产品出售, 也可以通过氢还原得到金属镍, 整个工艺中镍的回收率为 75%~80%。

氨浸法处理工艺不适合处理含铜和含钴高的红土镍矿, 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。另外, 在经济价值方面, 也不如火法工艺和加压酸浸工艺。因此, 到目前为止, 世界上只有四家工厂采用还原焙烧-氨浸工艺处理红土镍矿, 而且都是在 20 世纪 70 年代以前建设的, 近三十多年来没有一家新建工厂采用该工艺^[36]。

2. 加压酸浸工艺

加压酸浸工艺, 又称 HPAL 工艺, 适合于处理低镁高铁类型的红土镍矿, 于 20 世纪 50 年代实现了工业化生产, 代表性的工厂是古巴毛阿镍冶炼厂。加压酸浸工艺处理红土镍矿是从 20 世纪 50 年代发展起来的, 一般流程为^[37,38]; 在 250~270℃、4~5MPa 的高温高压条件下, 用稀硫酸将镍、钴与铁、铝矿物一起溶解, 在随后的反应中, 控制一定的 pH 等条件, 使铁、铝和硅等杂质元素水解进入渣中, 镍、钴选择性进入溶液^[39-42]。浸出液用硫化氢还原中和、沉淀, 浸出设备既可使用搅拌浸出槽, 也可使用衬钛釜。加压酸浸工艺的主要有以下五个影响因素^[43,44]。

(1) 矿石品位: 矿石品位直接影响加压酸浸工艺的经济性和后续溶液处理的难易程度。矿石中镍只有达到一定的品位, 才能保证一定的经济指标。对于部分矿石, 可以通过湿筛分离, 提高矿石中镍与钴的品位。

(2) 镁与铝的含量: 镁与铝是主要的耗酸元素, 在镍、钴品位一定的情况下, 矿石中镁、铝的含量直接影响矿石的酸消耗量, 从而影响工艺的经济技术指标。

(3) 矿物学特征: 对于加压酸浸工艺, 不同的矿物组成对金属的回收率影响很大。加压酸浸工艺适合处理以针铁矿为主的矿石, 不太适合处理泥质较多的矿石。

(4) 结垢程度: 加压酸浸过程中, 溶液中含有大量的铝、铁和硅, 随着反应的进行, 铝、铁和硅都会沉降, 黏附在高压釜胆和管道内壁上, 从而减少高压釜的有效容积, 堵塞管道。在古巴的毛阿厂, 高压釜的结垢速率为 300mm/a, 平均每月需要 5 天时间除垢。在西澳大利亚的连续试验过程中, 采用高盐度水, 在温度 250~265℃ 条件下, 其结垢速率大约为 150mm/a^[45]。因此, 减少