低品位硫化镍矿资源化利用与硫化焙烧技术研究现状

申莹莹',郭文博',马玉天',陆斌刚',刘添月',赵显勺!

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院,甘肃 兰州 730050; 2. 镍钴共伴生资源开发 与综合利用全国重点实验室,甘肃 金昌 737100)

摘要:我国镍矿资源储量较为丰富,以硫化镍矿为主。随着优质易选的高品位硫化镍矿不断开采,其储量和产量逐年减少。因此,硫化镍占有率低、嵌布粒度微细、共生关系复杂的低品位硫化镍矿将成为我国主流镍资源。本文对低品位硫化镍矿的综合处理工艺进行了详细的阐述,介绍了低品位硫化镍矿现有的处理工艺,并对金川公司铜镍硫化贫矿,提出"梯级硫化焙烧"处理工艺,指出了发展研究低品位硫化镍矿综合处理技术的重要意义。

关键词: 低品位硫化镍矿; 综合处理; 有价金属; 硫化焙烧

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2025.02.018

中图分类号: TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2025)02-0131-10

引用格式: 申莹莹, 郭文博, 马玉天, 等. 低品位硫化镍矿资源化利用与硫化焙烧技术研究现状[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(2): 131-140.

SHEN Yingying, GUO Wenbo, MA Yutian, et al. Research status of resource utilization and sulfidation roasting technology of a low-grade nickel sulfide ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(2): 131-140.

镍是一种重要战略储备金属,由于其优良的储氢、铁磁、耐腐蚀等性能广泛应用于机械制造、航空航天、新型复合材料,高温合金^[1-3]等领域。世界上已知的镍矿床有3种类型:即硫化镍铜矿、红土矿、风化壳硅酸镍矿床,其中红土矿和硅酸镍矿床占目前世界镍总储量的3/4^[1]。我国镍矿储量约占世界总储量的4%。

1 我国硫化镍矿资源概况

2022年我国镍资源储量查明为 422.04 万 t^[4]。从区域分布上看,中国镍矿资源主要分布在西北、西南和东北,其保有储量分别占全国总储量的 76.8%、12.1% 和 4.9%。硫化镍矿约占我国镍资源储量的 91%。硫化镍矿的资源主要分布在甘肃、新疆和吉林等地。氧化镍矿资源主要分布

在位于四川西南部的攀枝花地区和云南的元江地区。

我国氧化镍矿主要以红土矿为主,尽管从氧化矿中提镍显得越来越重要,但是由于我国的氧化镍矿储量稀少并且品位低,从硫化矿中提取镍可以采用经济的机械选矿方法,而氧化矿石却不能^[5],开发利用仍有一定难度,因此硫化镍矿目前仍是我国镍最主要的来源,从硫化矿矿石中提取的镍,占目前镍总产量的 70%^[6-7]。甘肃金川公司为我国"镍都",金川铜镍多金属硫化矿床是我国最大、世界第三大硫化镍矿床^[8-9],占据了我国镍矿资源的 70%,但是其中 65% 属于低品位难处理矿,其成分复杂,共伴生组分多,导致选治困难,矿石利用率低。

镍是我国重要的战略资源, 涉及国家发展和

收稿日期: 2022-09-14

基金项目:金川铜镍贫矿硫化焙烧过程中物相演变 规律及有价金属元素定向富集行为(GZSYS-KY-2021-015)省市级;改质镍渣煤基氢还原过程中的碳-氢耦合作用机制(52164034)国家级

作者简介: 申莹莹(1985-), 女, 副教授, 主要从事冶金二次资源回收再利用方面的研究。

安全的重大问题,我国自 2005 年开始已成为精炼镍消费第一大国,加之我国的镍资源短缺,导致供给形势并不乐观^[10],2020 年,我国年产镍约占世界总产量的 30.6%,镍原料的对外依存度高达86.0%^[11]。因此,低品位硫化镍矿的开发有利于缓解我国镍资源的供需矛盾,保障我国工业和经济发展,本文综述了目前低品位硫化镍矿的综合处理现状及针对储量较大的氧化物混合硫化铜镍矿的选治处理工艺进展。

2 低品位硫化镍矿综合处理现状

目前我们将镍品位低于 1% 的矿石称为低品位镍矿。低品位硫化镍矿的矿物组成较为复杂,其中主要的含镍矿物为镍黄铁矿、紫硫镍矿、磁黄铁矿、镍磁黄铁矿,脉石矿物主要为滑石、蛇纹石、绿泥石、辉石、橄榄石、白云石等[12]。目前,多采用浮选、火法-湿法联合、湿法、生物冶金等方法处理低品位硫化镍矿。

2.1 浮选

浮选是利用矿物表面润湿性的差异,从矿石中分离有用矿物的技术方法。目前浮选是最重要、应用最广泛的矿物分选技术^[13-14]。实际浮选过程中影响浮选效率的因素很多^[15],诸多选矿工作者对低品位硫化镍矿选矿的浮选药剂及工艺进行了研究。

2.1.1 浮选药剂

由于硫化镍铜矿石中含镁脉石矿物含量较高,普遍具有易泥化、可浮性好的特点,导致其选矿存在镍回收率低、铜镍分离困难等问题[16-17],Ikotun^[18]研究了三种黄原酸盐捕收剂在低品位硫化镍矿浮选流程中的应用。实验结果表明,乙基黄原酸钠(SEX)捕收剂回收的镍和镍黄铁矿含量更高,在 pH 值为 9.65 时获得了较佳的镍和镍黄铁矿回收率。

张旭等^[19] 研究了丁基黄药、丁胺黑药和硫胺酯对低品位硫化镍矿浮选效果的影响。阐述了组合药剂对硫化镍矿浮选的作用机理。赵开乐等^[20]针对某富镁贫铜镍矿石,研制了新型活化剂 WT-02 和新型抑制剂 WY-003,提出了不需脱泥的铜镍混浮-铜镍分离新工艺,这种工艺在实现铜镍分离的同时,可使镍和铜的回收率分别提高 17.89和 17.24 个百分点。

2.1.2 浮选工艺

王丽等^[21] 采用预先浮选脱泥-泥砂分别浮选工艺处理甘肃某低品位高泥高镁难选硫化镍矿石。实验结果表明,采用预先浮选脱泥及矿泥与泥砂分别浮选流程处理矿石,消除了矿泥对镍浮选的干扰,有利于镍的选别。研究确定的全闭路流程获得的镍总回收率为82.0%。

阙绍娟等^[22]对广西某含铜 0.25%、含镍 0.43%的低品位铜镍矿石采用铜镍混合浮选方案来进行浮选。结果表明,在-0.074 mm 74%的磨矿细度下,以碳酸钠为矿浆调整剂,丁黄药为捕收剂,2[#]油为起泡剂,经 1 粗选 2 扫选 2 精闭路浮选,可获得铜品位为 5.77%、镍品位为 8.31%、铜回收率为 86.33%、镍回收率为 76.60%的铜镍混合精矿。

超声波能够起到分散溶液中矿物固体颗粒的作用,促进浮选药剂的吸附^[23],研究人员对超声波辅助硫化镍矿浮选进行了研究。吕沛超等^[24] 研究了超声波在硫化镍矿浮选中的作用.实验结果表明,超声波能脱附硫化矿物表面附着的细粒脉石矿物,在保证 MgO 低于 6.50% 的前提下,超声波作用可使精矿镍回收率达到 79.76%,相比于现场条件提高了 20.57%。

Masdarian 等^[25] 采用机械硫化-浮选工艺处理氧化物混合硫化铜镍矿,矿石样品混合硫化剂后先在球磨机中进行机械硫化然后进行浮选。实验结果表明,硫磺作为硫化剂可以使氧化物表面硫化,硝酸镁作为添加剂可以显著提高分离效率和回收率,在pH值为7.5~8.5时,铜的较大回收率和分离效率分别为75.76%和63.44%。

浮选具有应用广泛、分选效率高、易操作等 优点,但由于低品位硫化镍矿石中的硅酸盐成分 比例较高,造成具有浮选药剂消耗大,难以深度 脱镁等缺点。

2.2 火法-湿法联合冶金工艺

2.2.1 硫酸盐化焙烧-水浸工艺

硫酸盐化焙烧-水浸工艺始于十九世纪五、六十年代,其原理是用硫酸盐化剂在炉温较低的状态下,使试样中的自然金属、金属硫化物转变成易溶于水的硫酸盐,在浸液中回收金属矿物^[26-28],兼具火法冶炼高效和湿法冶炼原料适应性强的特点,适合处理低品位复杂多金属多矿相硫化镍铜

矿资源^[29]。MU等^[30]采用硫酸铵焙烧-水浸工艺处理低品位氧化物混合硫化矿,在较佳实验条件下,镍、铜和铁的提取率分别达到了88.88%、97.63%和82.04%。通过在焙烧过程中添加3g硫酸钠,镍提取率可有效提高到97%以上。焙烧过程中释放的废气可以以硫酸铵晶体的形式回收利用,以实现清洁生产的目的。

刘欣伟等^[31] 对高镁型低品位硫化镍矿进行了硫酸铵焙烧-水浸出-细菌浸出的工艺研究,在焙烧温度 400 ℃,焙烧时间 2 h,铵矿质量比 4:5 的工艺条件下进行焙烧,首先用水浸出焙烧产物,固液比为 1:10,浸出渣用嗜酸氧化亚铁硫菌进一步进行浸出,浸出条件为浸出液初始 pH 值为 1.8,矿浆浓度 15%,接种量 15%,镍、铜、镁和铁的浸出率分别可达 93.24%、92.07%、62.67% 和 63.3%。2.2.2 氯化焙烧-水浸工艺

氯化焙烧-水浸工艺是一种通过氯化剂与有价金属进行反应形成水溶性的金属氯化盐,再采用水浸提取有价金属的冶金工艺[32]。近年来,氯化焙烧工艺在有色金属硫化矿加工中引起广泛关注[33-34]。CUI等[35]采用氯化焙烧-水浸工艺处理复杂低品位硫化镍铜矿,以无水氯化铝作为固体氯化剂,在焙烧时间 3 h,焙烧温度 450 °C,AlCl3与矿石质量比 1.5:1, O_2 含量 20%,矿石粒度 96~80 μ m 的工艺条件下进行焙烧,烘焙产品在 70 °C 下以 4:1 的液固比在热水中浸取 2 h,镍、铜、铁、镁的提取率分别为 91.6%、88.5%、28.4%、16.4%。

MU 等^[36] 采用六水三氯化铁焙烧-水浸工艺处理低品位硫化铜镍矿,在焙烧温度 175 ℃,焙烧2 h,氯化剂用量 50%,矿石粒径为 80~96 μ m。焙烧产品使用纯化水在 80 ℃ 下浸出 1 h,镍的提取率为 92.33%,铜的提取率为 89.43%。

焙烧-浸出工艺具有效率高、原料适应性强等 优点,其缺点为过程能耗大、成本高,且反应会 产生废气需要进一步处理。

2.3 湿法冶金工艺

2.3.1 加压氨浸

氨浸法采用氨水-铵盐体系作为浸出剂,镍、钴能与形成稳定的配合物,从而实现镍、钴的选择性浸出,适用于处理高硅、高碱性脉石矿物的矿石^[37],浸出过程中发生的反应见式(1)和(2)。

$$NiS + 2O_2 + 6NH_3 \rightarrow Ni(NH_3)_6 \cdot SO_4 \tag{1}$$

$$2\text{CoS} + 4.5\text{O}_2 + 10\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \rightarrow \\ [\text{Co(NH}_3)_6]_2 (\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$$
 (2)

李启厚等^[38] 采用加压氨浸工艺处理高碱性脉石低品位混合镍矿,在氧分压 1.3 MPa,温度 120 °C,总氨浓度 8 mol / L,NH₃ 与 (NH)₂SO₄ 浓度比 1.5:1,浸出时间 2 h 的工艺条件下,镍浸出率可达到 70.86%。

2.3.2 加压酸浸

加压酸浸采用氧气作为氧化剂,酸作为浸出剂浸出硫化镍精矿的有价金属^[39]。加压浸出过程中镍硫化物发生的主要反应见式(3)和(4)。

$$8NiS + O_2 + 2H_2SO_4 = 2Ni_3S_4 + 2NiSO_4 + 2H_2O$$
 (3)

$$2Ni_3S_2+O_2+2H_2SO_4=2NiSO_4+4NiS+2H_2O$$
 (4)

徐建林等^[40] 采用加压浸出工艺处理低品位硫化镍矿选矿中矿,在选矿中矿 100 g、初始硫酸用量 5 mL、氧气压力 1.2 MPa、浸出温度 110 ℃、浸出时间 5 h 和搅拌速度 300 r/min、液固比 4:1 的工艺条件下,取得了浸出渣中镍含量平均为 0.082%,镍浸出率平均为 93.35% 的技术指标。

HUANG^[41] 采用加压酸浸法从低品位硫化物精矿中提取镍钴,在浸出温度为 200 $^{\circ}$ 、 H_2SO_4 添加量为 50 g/L,浸出时间为 6 h,压力 1.8 MPa,液固比为 4:1 的条件下,Cu、Ni 和 Co 的总回收率分别为 95%、99% 和 99%,其他杂质离子(如 Fe、Mg、Ca)的去除率也接近 99%。

2.3.3 常压酸浸

常压酸浸是在常压条件下浸出硫化镍矿,具有工艺简单、投资少、能耗低、操作简单等优点。XIE等^[42]利用常压酸浸工艺处理低品位硫化镍铜矿尾矿,室温下浸出 240 h,镍、铜和钴的回收率分别为 91.5%、85.0% 和 54.6%。

基于低品位硫化镍矿的还原活性和大洋多金属结核的氧化活性,冯雅丽等[43]提出复杂低品位多金属矿的耦合酸浸处理工艺。在较佳工艺条件即 Mn 与 S 矿石质量比为 0.55、初始硫酸浓度为1.3 mol/L、温度为 355 K 时,Ni、Mn、Cu、Co和 Fe 的浸出率分别为 96.8%、97.3%、92.2%、97.9%和 28.9%。耦合酸浸工艺利用矿石的氧化还原活性,实现了不同类型的复杂低品位矿石中有价金属的高效提取。

加压酸浸工艺效率高、产品纯度高,但是对原料的适应性较差,不适于处理低品位矿物,常压酸浸和加压氨浸工艺具有效率高、原料适应性强、操作简单等优点,但如何高效分离浸出液中的有价金属仍是日后应重点关注的研究重点。

2.4 生物冶金工艺

生物冶金是一种利用微生物将矿石中的有价金属以离子形式溶解到浸出液中的工艺细菌浸出工艺^[44],该工艺适用于处理常规冶金工艺难以处理的贫细杂矿、废矿、表外矿、难采矿等,具有工艺简单、操作简便、投资少、成本低和环境友好、对原矿品位要求低等优势^[45-47],是处理难选低品位硫化矿的有效方法,有广阔的应用前景。

鲁敏等^[48]利用已驯化的氧化亚铁硫杆菌进行硫化镍矿的生物浸出研究,探究了pH值、矿样添加量、细菌接种量等因素对镍浸出率的影响,在较优浸矿条件下,得到镍的最高浸出率为81%。硫化镍矿生物浸出的关键在于细菌吸附在矿物表面并对其产生浸蚀作用,因此,Fe可以显著提高矿物的浸出效率。

ZHEN等^[49]利用由氧化亚铁硫杆菌和氧化亚铁硫杆菌组成的混合中温菌进行了低品位硫化镍矿的生物浸出实验研究。在室温下,使用柱状反应器,在300 d 的浸出过程中,成功地使低品位硫化镍矿石中镍和钴的提取率分别达到了90.3%和88.6%。

LI等^[50]使用四种嗜热嗜酸菌的混合物进行了低品位硫化镍铜矿的生物浸出实验研究。实验结果表明,通过在四种嗜热嗜酸菌的混合物中添加L-半胱氨酸可以有效降低 pH值,加快微生物生长,提高氧化还原电位,提高 zeta 电位,而在 L-半胱氨酸存在的情况下,生物浸出 16 d,镍和钴的回收率分别达到了 83.7% 和 81.4%。

YANG等^[51]利用四种混合菌研究了低品位镍铜钴硫化矿中铜和镍的生物浸出行为。实验结果表明,浸出液中的钾、钠和铁离子在矿层内形成黄钾铁矾,部分镍和铜离子进入黄钾铁矾沉淀物中,从而降低了整体金属回收率。镍和钴具有相似的浸出行为,比铜更容易浸出。酸预浸后进行68 d 的烧瓶浸出和139 d 的柱浸,烧瓶浸出68 d,镍、钴和铜的回收率分别为94%、62%和70%。柱浸139 d,镍、钴和铜的回收率分别为94%、62%和70%。

39%和13%。

生物冶金是处理多金属复杂矿物的有效方法,具有操作性强、成本低廉、环境污染小等优点。有广阔的应用前景,如何提高浸出效率,缩短浸出周期是未来研究的重要方向。

3 新技术研发现状

3.1 金川公司硫化铜镍贫矿

金川公司硫化铜镍贫矿是位于原生硫化镍矿贫矿和上部氧化矿带之间的厚混合矿带,其特点为脉石矿物含量高、金属矿物含量低、氧化相占有率高、矿石结构复杂等,矿石中镍、铜元素主要以硫化矿物形式存在于镍黄铁矿、紫硫镍矿、黄铜矿、墨铜矿、微量马基诺矿和针镍矿、方黄铜矿。按有色金属矿石类型划分标准,为铜镍的混合型硫化矿石(铜镍硫化矿)^[52-53]。

矿石中镍含量为 0.53%, 主要镍矿物相为镍黄铁矿、紫硫镍矿,合计约 1%。镍黄铁矿中分布的镍约占矿石中总镍的 32.50%,紫硫镍矿中分布的镍约占矿石中总镍的 33.50%,二者合计占矿石中总镍的 66.0%。此外,镍的氧化率高,氧化镍含量 0.12%,占矿石中总镍的 22.6%,以镍的次生氧化物形式存在,普遍分散、结晶差或未结晶。同时,黄铁矿、黄铜矿、磁铁矿、白云石、方解石等碳酸盐矿物以及几乎所有硅酸盐矿物中均含有不同量的镍,硅酸镍含量 0.06%,占矿石中总镍的 11.3%。因此,矿石中无法采用浮选有效回收的镍占矿石中总镍的 33.9%[52-53]。

矿石中铜含量为 0.4%,铜主要以黄铜矿(包括方黄铜矿),以及少量墨铜矿形式等存在,未见其他铜矿物。其他金属矿物中铜含量较低,非金属矿物中铜的分散量也极少。黄铜矿中铜占矿石中总铜的 78.52%,此外黄铁矿、镍黄铁矿、紫硫镍矿中的铜约占矿石中总铜的 2.01%,这部分铜将随黄铁矿、镍黄铁矿、紫硫镍矿一起进入精矿,在精矿中铜的理论回收率可达 80.53%^[52-53]。

矿石中的钴含量为 0.02%,钴主要以类质同象形式分散于镍黄铁矿、紫硫镍矿、黄铜矿、黄铁矿等金属硫化物中,占矿石中钴总量的 70% 左右,这部分钴将在精矿中将得到富集^[40-41]。钴与镍高度相关,有 30% 左右的钴赋存于氧化相和硅酸盐相,难以浮选进入精矿。

综上所述,硫化铜镍贫矿中有价金属(Ni、Co、Cu),尤其是Ni、Co的充分回收是当前选矿的重点。

3.2 "硫化-浮选"工艺

由于矿石中金属硫化物有较好的可浮性,因此,硫化矿的浮选是应用最为广泛、发展最为完善的选别方法^[54]。目前,以铜镍硫化矿浮选精矿为原料进行火法造锍熔炼是镍冶炼主流工艺。但是矿石中氧化相及硅酸盐相难浮,导致浮选过程金属回收率低、尾矿金属含量高,造成资源浪费,同时产生大量的尾矿,不仅占用大量土地,而且污染环境,这已然成为镍冶炼工艺的瓶颈,使得单一的浮选流程已难以经济高效地得到适用于传统造锍工艺的精矿。

矿石处理技术发展的重要思路就是利用已有的稳定成熟的技术工艺,以提高贫矿中金属元素富集提取的可行性。金川硫化铜镍贫矿通过浮选而获得精矿,但由于矿石氧化率高、矿石组成及嵌布关系复杂,若直接将矿石进入选矿程序,则浮选药剂的选择、矿物表面改性较为困难,导致浮选金属回收率低,生产成本较高。所以,开展硫化铜镍贫矿预处理的研究显得尤为重要。

由于金属硫化物溶解度低、稳定性强、疏水可浮性好的特点,针对氧化相较多的矿石,可采用"硫化-浮选"工艺^[55-57]。

硫化工艺是在一定条件下,通过硫化剂的作用将重金属硫化,使得矿石中的氧化相转化为硫化相,再通过传统的"浮选法"回收有价金属,从而规避矿石中氧化物浮选操作困难、精矿质量差、回收率低等缺点。在浮选技术较成熟的背景下,加强金属硫化技术方面的研究,成为"硫化-浮选"工艺能否在矿石处理方面应用的关键。

3.3 硫化焙烧

硫化焙烧是指基于硫对有色金属铜、镍、铅和锌有较强的亲和力,在高温条件下通过添加硫化剂进行焙烧,使得金属氧化物转化为相应硫化物,而后采用常规的浮选药剂进行回收^[58]。硫化焙烧技术在矿物加工领域多用于处理低品位氧化矿。李勇等^[59]对云南兰坪低品位难处理氧化铅锌矿进行硫化焙烧实验研究,使用硫磺为硫化剂,在焙烧温度 650 ℃,反应时间 60 min 的条件下,得到铅锌的转化率均在 95% 以上。郑永兴等^[60] 采

用梯级硫化焙烧的方法处理碳酸铅锌,实验结果表明提高保温阶段的温度,有利于生成表面粗糙、晶格完整的硫化物。最终在 450 ℃ 下焙烧60 min,750 ℃ 下保温 30 min,铅锌的硫化率分别达到 96.50% 和 97.29%。

金川硫化铜镍贫矿中镍的氧化相普遍分散、 结晶差或未结晶,拟采用具有结晶矿化作用的硫 化焙烧技术,以硫磺或者黄铁矿作为硫化剂,在 高温下焙烧实现氧化相的硫化转变。另一方面, 在焙烧过程中极大限度地减小了细颗粒矿泥的比 表面积, 引起细粒矿泥的团聚, 消除了矿泥对浮 选结果的严重影响, 从而有利于矿物的浮选回 收。与表面硫化-浮选法相比,通过高温硫化焙烧 生成的硫化物薄膜在浮选过程中更加稳定。"梯级 硫化焙烧-浮选"是将硫化焙烧分为两个阶段,第 一段焙烧在硫化剂沸点温度以下或分解温度附近 进行,反应一定时间后继续升温至设定温度进行 第二段焙烧,不仅可以获得较高的硫化转化率, 而且还能减少硫化剂用量。以碳粉作为还原剂, 不仅可以提高硫化剂的利用率,避免 SO,的产 生,而且可以促进硫化反应的发生。

通过"梯级硫化焙烧"工艺对硫化铜镍贫矿进行预处理,以硫磺为硫化剂,以钠盐为添加剂破坏矿石中硅酸盐相的晶体结构,使金属元素以氧化物的形式得以释放,分阶段焙烧,使得矿石中Ni、Co、Cu 的氧化相和硅酸盐相硫化而生成相应的硫化物,进而为浮选创造有利条件,探索低品位矿物的高效富集提取的新途径。

3.4 新工艺研发现状

综上分析,采用梯级硫化焙烧工艺可以有效提高金川硫化铜镍贫矿中有价金属的硫化相占有率,为后续的浮选工艺创造有利条件。目前,课题组利用梯级硫化焙烧工艺,以硫磺为变量,探究了碳粉添加量为 2%,碳酸钠添加量为 10% 时,硫磺添加量对 Ni、Co、Cu 的硫化相占有率的影响,图 1 为实验流程。

通过化学物相分析对焙烧产物中 Ni、Co、Cu 的物相转变进行了分析,硫磺添加量对 Ni、Co、Cu 硫化相占有率的影响见图 2。由图可知,当碳酸钠添加量为 10%,碳粉添加量为 2% 时,Ni、Co、Cu 硫化相的占有率在硫磺添加量为 3% 时较高,分别为 76.46%、89.83%、98.62%。

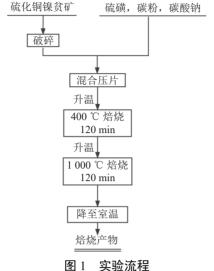
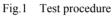


图 1



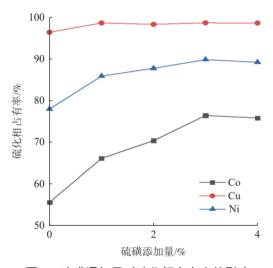


图 2 硫磺添加量对硫化相占有率的影响 Fig.2 Effect of sulfur addition on the occupancy of the silicate phase

目前,探索实验表明,梯级硫化焙烧工艺可 以有效提高金川硫化铜镍贫矿中 Ni、Co、Cu 的硫 化相占有率, 为浮选流程创造了有利条件, 但 Co 的硫化效果并未达到理想效果, 所以还需要对 工艺进行进一步优化。

结 4 论

(1) 随着高品位矿石资源越来越少,镍冶炼 将越来越多地依靠低品位矿物的开发利用。传统 选矿工艺难以实现经济高效地提取低品位复杂矿 中的有价金属。目前,多采用浮选、火法-湿法联 合、湿法、生物冶金等方法处理低品位硫化镍 矿。针对金川公司硫化铜镍贫矿,提出"梯级硫化

焙烧"的处理方法,添加硫化剂、还原剂、钠盐, 对硫化铜镍贫矿进行预处理, 使得矿石中 Ni、 Co、Cu的氧化相和硅酸盐相硫化而生成相应的硫 化物,为浮选创造有利条件。

(2) 我国出台了相关政策鼓励低品位矿石的 开采与利用,加强低品位矿处理方面的理论研 究,找到一条普适性的低品位矿物的综合处理之 路,推动低品位硫化镍矿的资源化利用,是未来 冶金工作者一个非常有潜力的研究方向, 高效开 发利用低品位矿石对保障和促进我国工业和经济 的发展具有十分重要的意义。

参考文献:

[1] 徐敏, 许茜, 刘日强, 等. 红土镍矿资源开发及工艺进 展[J]. 矿产综合利用, 2009(3):28-30.

XU M, XU Q, LIU R Q, et al. Exploitation of laterite-nickel mineral resources and technology advances[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2009(3):28-30.

[2] 毛素荣, 杨晓军, 何剑, 等. 云南某红土镍矿酸浸实验研 究[J]. 矿产综合利用, 2015(1):39-40+44.

MAO S R, YANG X J, HE J, et al. Experimental research on acid leaching for a laterite nickel ore from Yunnan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015(1):39-40+44.

[3] 李长玖, 陈玉明, 黄旭日, 等. 镍矿的处理工艺现状及进 展[J]. 矿产综合利用, 2012(6):8-11.

LI C J, CHEN Y M, HUANG X R, et al. The present situation and development of nickel ore processing technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2012(6):8-11.

[4] 中华人民共和国国土资源部. 中国矿产资源报告 2022[R]. 北京: 地质出版社, 2022.

Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. China Mineral Resources 2022[R]. Beijing: Geology Press, 2022.

[5] 刘明宝, 印万忠. 中国硫化镍矿和红土镍矿资源现状及利 用技术研究[J]. 有色金属工程, 2011, 1(5): 25-28.

LIU M B, YIN W Z. Research on the current status and utilization technology of nickel sulfide ore and laterite nickel ore resources in China[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2011, 1(5): 25-28.

[6] 路长远, 鲁雄刚, 邹星礼, 等. 中国镍矿资源现状及技术进 展[J]. 自然杂志, 2015, 37(4):269-277.

LU C Y, LU X G, ZOU X L, et al. Current situation and utilization technology of nickel ore in China[J]. Chinese Journal of Nature, 2015, 37(4):269-277.

[7] 武兵强, 齐渊洪, 周和敏, 等. 红土镍矿火法冶炼工艺现状及进展[J]. 矿产综合利用, 2020(3):78-83+93.

WU B Q, QI Y H, ZHOU H M, et al. Status and progress in pyrometallurgy processes of a laterite nickel ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3):78-83+93.

[8] 杨志强, 王永前, 高谦, 等. 金川镍矿废弃物在充填采矿中利用现状与展望[J]. 矿产综合利用, 2017(3):22-28.

YANG Z Q, WANG Y Q, GAO Q, et al. Present research situation and prospect of nickel utilization of wastes in filling mining technology in Jinchuan mine[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(3):22-28.

[9] 徐莺, 杨磊, 刘飞燕, 等. 金川铜镍矿贫矿石选矿产品的工艺矿物学研究[J]. 矿产综合利用, 2013(3):52-55.

XU Y, YANG L, LIU F Y, et al. Study on process mineralogy of mineral processing products in the low-grade ore at Jinchuan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2013(3):52-55.

[10] 邹愉. 我国镍矿资源勘查开发现状分析及建议[J]. 世界有色金属, 2020(15):225-226.

ZOU Y. Analysis and suggestions on the current situation of nickel exploration and development in China[J]. World Nonferrous Metals, 2020(15):225-226.

[11] 徐爱东, 陈瑞瑞, 李烁, 等. 镍钴行业发展形势分析及建议[J]. 中国有色治金, 2021, 50(6):9-15.

XU A D, CHEN R R, LI S, et al. Analysis and suggestions on the development of nickel-cobalt industry[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(6):9-15.

[12] 柏帆, 童雄, 谢贤, 等. 我国硫化铜镍矿选矿工艺研究进展[J]. 矿产综合利用, 2018(3):11-17.

BAI F, TONG X, XIE X, et al. Research on beneficiation process for development of copper sulfide nickel ore in China[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(3):11-17.

[13] 杨松荣, 邱冠周. 浮选工艺与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2015.

YANG S R, QIU G Z. Flotation process and application[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015.

[14] 叶雪均, 余瑞三. 铜镍硫化矿石直接浮选小型实验研究[J]. 矿产综合利用, 2004(2):6-11.

YE X J, YU R S. Experimental study on direct flotation of a copper-nickel sulfide ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2004(2):6-11.

[15] 孙志健, 吴熙群, 李成必, 等. 高含泥矿石浮选综述[J]. 有色金属: 选矿部分, 2020(1): 59-63.

SUN Z J, WU X Q, LI C B, et al. A summary of high content slime ore flotation[J]. Nonferrous Metals: Mineral Processing Section, 2020(1): 59-63.

[16] 马鹏飞. 硫化铜镍矿表面氧化机制及浮选行为研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2015.

MA P F. The mechanism and flotation behavior of the surface oxidecopper-nickel sulfide ore[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Technology, 2015

[17] 邓伟, 王昌良, 韩跃新, 等. 新型抑制剂用于铜镍矿选矿的工业实践[J]. 矿产综合利用, 2017(4):33-37.

DENG W, WANG C L, HAN Y X, et al. Industrial practice of copper-nickel ore flotation by new depressant[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(4):33-37.

[18] IKOTUNBD, ADAMSFV, IKOTUNAG, et al. Application of three xanthates collectors on the recovery of nickel and pentlandite in a low-grade nickel sulfide ore using optimum flotation parameters[J]. Particulate Science and Technology, 2017, 35(4):462-471.

[19] 张旭, 冯雅丽, 李浩然, 等. 几种捕收剂对低品位硫化镍矿浮选的作用[J]. 东北大学学报:自然科学版, 2016, 37(2): 263-267.

ZHANG X, FENG Y L, LI H R, et al. Effect of several collectors on flotation of low-grade nickel sulphide ore[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2016, 37(2): 263-267.

[20] 赵开乐, 王昌良, 邓伟, 等. 某富镁贫铜镍矿石选矿新工艺研究[J]. 金属矿山, 2013(12):73-77.

ZHAO K L, WANG C L, DENG W, et al. Study on new beneficiation process of mg-rich copper-nickel lean ore[J]. Metal Mine, 2013(12):73-77.

[21] 王丽, 谢杰, 胡春梅, 等. 某高镁低品位硫化镍矿石的选矿工艺研究[J]. 现代矿业, 2020, 36(9):120-123.

WANG L, XIE J, HU C M, et al. Experimental study on a low grade nickel ore with high magnesium[J]. Modern Mining, 2020, 36(9):120-123.

[22] 阙绍娟, 黄荣强, 卢琳. 广西某低品位铜镍矿石选矿工艺研究[J]. 金属矿山, 2014(4):91-94.

QUE S J, HUANG R Q, LU L. Beneficiation experiment on a low-grade copper-nickel ore from Guangxi[J]. Metal Mine, 2014(4):91-94.

[23] 冯博, 汪惠惠, 罗仙平, 等. 蛇纹石型硫化铜镍矿浮选研究进展[J]. 矿产综合利用, 2015(3):6-10+23.

- FENG B, WANG H H, LUO X P, et al. The development of flotation for serpentine type nickel sulfide ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015(3):6-10+23.
- [24] 吕沛超, 卢毅屏, 冯博, 等. 超声波对金川硫化镍矿浮选的作用研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2015(4): 34-38.
- LYU P C, LU Y P, FENG B, et al. The flotation study of Jinchuan nickel sulfide ores under ultrasonication[J]. Nonferrous Metals: Mineral Processing Section, 2015(4): 34-38.
- [25] MOJTABA M, ASGHA A, ZAHRA B, et al. Mechanochemical sulfidization of a mixed oxide-sulphide copper ore by co-grinding with sulfur and its effect on the flotation efficiency[J]. 中国化学工程学报: 英文版, 2020, 28(3):743-748.
- [26] 赵红芬. 用硫酸盐化焙烧法从含镍冰铜渣中回收镍[J]. 新疆有色金属, 1998(3):27-29.
- ZHAO H F. Nickel was recovered from matte slag containing nickel by sulphuric acid roasting[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 1998(3):27-29.
- [27] 李洁, 徐玉君, 沈洪涛, 等. 红土镍矿焙烧熟料溶出过程中镍的行为[J]. 矿产综合利用, 2019(5):37-41.
- LI J, XU Y J, SHEN H T, et al. Reaction behaviour of Ni during leaching from roasting materials of laterite nickel ore and ammonium sulfate[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5):37-41.
- [28] 牟文宁, 崔富晖, 黄志鹏, 等. 红土镍矿硫酸焙烧-浸出溶液中铁、镍回收的研究[J]. 矿产综合利用, 2018(1):22-25.
- MU W N, CUI F H, HUANG Z P, et al. Research on the recovery of iron and nickel from leaching Liquid of laterite nickel ore treated by sulfuric acid roasting-water leaching[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(1):22-25. [29] 李光石. 硫化镍矿硫酸盐化焙烧反应机理及其调控机制的研究[D]. 上海: 上海大学, 2018.
- LI G S. Study on the reaction and regulatory mechanism of nickel sulfide concentrate during sulfation roasting process[D]. Shanghai: Shanghai University, 2018
- [30] MU W N, CUI F H, HUANG Z P, et al. Synchronous extraction of nickel and copper from a mixed oxide-sulfide nickel ore in a low-temperature roasting system[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 177:371-377.
- [31] 刘欣伟, 胡文韬, 李浩然, 等. 高镁型低品位硫化镍矿浸出工艺及机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(6):1599-1606.
- LIU X W, HU W T, LI H R, et al. Leaching process and mechanism of high magnesium low-grade nickel sulfide ore[J].

- The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(6):1599-1606.
- [32] XING Z X, CHENG G J, YANG H, et al. Mechanism and application of the ore with chlorination treatment: A review[J]. Minerals Engineering, 2020, 154.
- [33] LI G S, ZOU X L, CHENG H W, et al. A novel ammonium chloride roasting approach for the high-efficiency Co-sulfation of nickel, cobalt, and copper in polymetallic sulfide minerals[J]. Metallurgical And Materials Transactions A-Physical Metallurgy And Materials Science, 2020, 51(6):2769-2784.
- [34] 胡杨甲, 赵志强, 刘慧南, 等. 氯化焙烧综合回收硫精矿中有价金属研究[J]. 贵金属, 2020, 41(4):51-55.
- HU Y J, ZHAO Z Q, LIU H N, et al. Study on comprehensive recovery of valuable metals in sulfur concentrates by chlorination roasting[J]. Precious Metals, 2020, 41(4):51-55.
- [35] CUI F H, MU W N, ZHAI, et al. The selective chlorination of nickel and copper from low-grade nickel-copper sulfide-oxide ore: Mechanism and kinetics[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 239.
- [36] MU W N, CUI F H, ZHAI H X, et al. A novel process for simultaneously extracting Ni and Cu from mixed oxide-sulfide copper-nickel ore with highly alkaline gangue via FeCl₃·6H₂O chlorination and water leaching[J]. Hydrometallurgy, 2020, 191.
- [37] 张保平, 唐谟堂. 氨浸法在湿法炼锌中的优点及展望[J]. 有色金属科学与工程, 2001, 15(4):27-28.
- ZHANG B P, TANG M T. The advantages and prospect on ammonia leaching in the process of zinc hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2001, 15(4):27-28.
- [38] 李启厚, 姜波, 刘智勇, 等. 高碱性脉石低品位混合镍矿 氧压浸出行为与机制研究[J]. 湿法冶金, 2013, 32(3):154-157
- LI Q H, JIANG B, LIU Z Y, et al. Study on leaching behaviors and mechanism of nickel from low grade ore with high alkaline gangue by high-pressure ammonia leaching[J]. Hydrometallurgy of China, 2013, 32(3):154-157.
- [39] 饶富, 马恩, 郑晓洪, 等. 硫化镍矿中镍提取技术研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(1):495-507.
- RAO F, MA E, ZHENG X H, et al. Research advances on nickel extraction technology from nickel sulfide ore[J]. CIESC Journal, 2021, 72(1):495-507.
- [40] 徐建林, 史光大, 钟庆文, 等. 低品位硫化镍矿选矿中矿

加压浸出实验研究[J]. 矿冶, 2009, 18(1):40-43.

XU J L, SHI G D, ZHONG Q W, et al. Study on pressure leaching of middling from floatation process of low-grade nickel sulfide ore[J]. Mining and Metallurgy, 2009, 18(1):40-43.

[41] HUANG K, LI Q W, CHEN J, et al. Recovery of copper, nickel and cobalt from acidic pressure leaching solutions of low-grade sulfide flotation concentrates[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(7):722-728.

[42] XIE Y T, XU Y B, YAN L, et al. Recovery of nickel, copper and cobalt from low-grade Ni-Cu sulfide tailings[J]. Hydrometallurgy, 2005, 80(1-2):54-58.

[43] 冯雅丽, 康金星, 李浩然, 等. 大洋多金属结核与低品位硫化镍矿耦合浸出特性[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2018, 49(7): 1582-1589.

FENG Y L, KANG J X, LI H R, et al. Characteristics of polymetallic nodules and low-grade nickel sulfide ore coupled leaching[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2018, 49(7): 1582-1589.

[44] 张琛, 郑红艾, 周笑绿, 等. 生物浸出技术的发展及其电化学研究现状[J]. 金属矿山, 2014(12):122-128.

ZHANG C, ZHENG H A, ZHOU X L, et al. Bioleaching development and electrochemical research status[J]. Metal Mine, 2014(12):122-128.

[45] 张析, 王军, 王进龙, 等. 生物浸出技术及其应用研究进展[J]. 世界有色金属, 2016(14): 110-112.

ZHANG X, WANG J, WANG J L, et al. Research progress of bioleaching technology and its application[J]. World Nonferrous Metals, 2016(14): 110-112.

[46] 张水龙, 刘金艳, 杨林恒, 等. 吉林铜钴镍多金属硫化矿的生物浸出实验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(1):50-53+58.

ZHANG S L, LIU J Y, YANG L H, et al. Bioleaching of copper-cobalt-nickel polymetallic sulfide ores in Jilin[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):50-53+58.

[47] 王建伟, 汪模辉, 袁源, 等. 混合细菌浸矿研究进展[J]. 矿产综合利用, 2007(5): 24-27.

WANG J W, WANG M H, YUAN Y, et al, The research situation on leaching of ores using mixed bacteria[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2007(5): 24-27. [48] 鲁敏, 关晓辉, 赵浩然, 等. 嗜酸氧化亚铁硫杆菌对低品位硫化镍矿的生物浸出[J]. 材料导报, 2014, 28(12):51-54.

LU M, GUAN X H, ZHAO H R, et al. Bioleaching of low-grade nickel sulfide ores by Thiobacillus acidophilus ferrooxidans[J]. Materials Herald, 2014, 28(12):51-54.

[49] ZHEN S J, QIN W Q, YAN Z Q. Bioleaching of low grade nickel sulfide mineral in column reactor[J]. 中国有色金属学报: 英文版, 2008, 18(6): 1480-1484.

[50] LI S Z, ZHONG H, HU Y H. Bioleaching of a low-grade nickel-copper sulfide by mixture of four thermophiles[J]. Bioresource Technology, 2014, 153:300-306.

[51] YANG C R, QIN W Q, LAI S S. Bioleaching of a low grade nickel-copper-cobalt sulfide ore[J]. Hydrometallurgy, 2011, 106(1-2):32-37.

[52] 杨磊. 金川龙首西二采区贫矿石工艺矿物学研究[R]. 成都:中国地质科学院矿产综合利用研究所, 2012.

YANG L. Study on process mineralogy of lean ore in Longshou West No. 2 Mining area of Jinchuan[R]. Chengdu: Institute of MUltipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, 2012.

[53] 赵毕文. 金川铜镍矿选矿工艺矿物学研究之二—矿石工艺矿物学研究[R]. 金昌:金川集团股份有限公司, 2013.

ZHAO B W. Study on mineralogy of beneficiation process of Jinchuan copper-nickel ore —Study on mineralogy of ore process[R]. Jinchuan Group Co. Ltd., 2013.

[54] 贺壮志, 何晓娟, 陈志强, 等. 硫化技术在重金属固废综合利用方面的研究进展[J]. 有色金属工程, 2020, 10(3):77-85.

HE Z Z, HE X J, CHEN Z Q, et al. Research progress on sulfidation technology in comprehensive utilization of heavy metal solid waste[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(3):77-85.

[55] 闵小波, 姜光华, 王云燕. 锌浸渣和黄铁矿硫化焙烧回收锌铁 (英文)[J]. Journal of Central South University, 2020, 27(4):1186-1196.

MIN X B, JIANG G H, WANG Y Y. Sulfidation roasting of zinc leaching residue with pyrite for recovery of zinc and iron[J]. Journal of Central South University, 2020, 27(4):1186-1196.

[56] 庞杰, 郑永兴, 戈保梁, 等. 难选氧化铜矿选冶联合技术研究现状与进展[J]. 矿产综合利用, 2019(5):1-5.

PANG J, ZHENG Y X, GE B L, et al. Research status and development of the dressing-metallurgy combination processing of refractory copper oxides[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5):1-5.

[57] 石云良, 刘苗华, 肖金雄. 难选氧化铅锌矿硫化焙烧机理与浮选实验研究[J]. 有色金属 (选矿部分), 2013(S1):108-111.

SHI Y L, LIU M H, XIAO J X. Study on sulfide roasting

mechanism and flotation test of lead zinc oxide[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2013(S1):108-111.

[58] 贺壮志, 朱阳戈, 刘牡丹, 等. 硫化焙烧技术回收重金属研究现状及展望[J]. 中国有色金属学报, 2021.

HE Z Z, ZHU Y G, LIU M D, et al. Research status of sulfidation roasting for heavy metals recovery[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021.

[59] 李勇. 低品位氧化铅锌矿硫化-浮选工艺及理论研究

[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2009.

LI Y. Research on sulfidation flotation process and theory of low grade oxidized lead-zinc ore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2009.

[60] ZHENG Y X, LIU W, QIN W Q, et al. Sulfidation roasting of lead and zinc carbonate with sulphur by temperature gradient method[J]. Journal of Central South University, 2015, 22(5):1635-1642.

Research Status of Resource Utilization and Sulfidation Roasting Technology of a Low-grade Nickel Sulfide Ore

SHEN Yingying¹, GUO Wenbo¹, MA Yutian², LU Bingang², LIU Tianyue¹, ZHAO Xianshao¹ (1.School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China; 2.National Key Laboratory of Nickel and Cobalt Co-associated Resource Development and Comprehensive Utilization, Jinchang 737100, Gansu, China)

Abstract: The reserves of nickel ore resources are rich in China, mainly nickel sulfide. With the continuous exploitation of the high-grade nickel sulfide ore with high quality and easy to choose, its reserves and production are decreasing year by year. Therefore, the low-grade nickel sulfide ore with low nickel sulfide share, fine chimeric particle size and complex symbiosis will become the mainstream nickel resource in China. In this paper, the comprehensive treatment technology of the low-grade nickel sulfide ore is described in detail, and the existing treatment technology of the low grade nickel sulfide ore is introduced. Meanwhile, for the copper nickel sulfide lean ore of Jinchuan Company, the "step sulfidation roasting" process was put forward to, and the important significance of developing and studying the comprehensive treatment technology of the low-grade nickel sulfide ore is pointed out.

Keywords: Low-grade nickel sulfide ore; Comprehensive treatment; Valuable metal; Sulfidation roasting

欢迎投稿 欢迎订阅