[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C22B 3/04 (2006.01)
C22B 3/14 (2006.01)
C22B 23/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480009734.0

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1330780C

[22] 申请日 2004.4.8
[21] 申请号 200480009734.0
[30] 优先权
[32] 2003.4.11 [33] AU [31] 2003901727
[86] 国际申请 PCT/AU2004/000475 2004.4.8
[87] 国际公布 WO2004/090176 英 2004.10.21
[85] 进入国家阶段日期 2005.10.11
[73] 专利权人 BHP 比利通 SSM 技术有限公司
地址 澳大利亚昆士兰州
[72] 发明人 彼得·艾伦·安德森 马克·费希尔
约翰·欧内斯特·菲托克
维多利亚·玛格丽特·胡尔特格伦
埃兰·马雷·琼斯
罗伯特·布鲁斯·梅森格
亚当·肖恩·莫罗尼
[56] 参考文献
US 4927794A 1990.5.22
CA 2256560A 1998.8.27
US 4322390A 1982.3.30
EP 0651062B 1997.12.30
审查员 姚文东
[74] 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理有限责任公司
代理人 王达佐 韩克飞

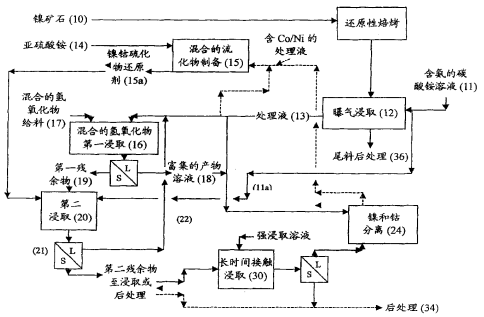
权利要求书 4 页 说明书 17 页 附图 2 页

[54] 发明名称

含镍和钴的材料的还原性含氨浸取

[57] 摘要

本发明涉及从不纯的镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料中回收镍和/或钴的方法，包括如下步骤：a)提供镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料；及b)在浸取步骤中将所述镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料与给料的含氨的碳酸铵溶液和还原剂接触。



应用于 Caron 型过程的典型两阶段还原性浸取方法

1. 从不纯的镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料中回收镍和/或钴的方法，包括如下步骤：

a)提供镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料；及

b)在浸取步骤中将所述镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料与给料的含氨的碳酸铵溶液和还原剂接触。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料是镍或钴的氢氧化物、碳酸盐、碱式碳酸盐或碱式硫酸盐材料，或者是混合的镍/钴的氢氧化物、碳酸盐、碱式碳酸盐或碱式硫酸盐材料。

3. 如权利要求 2 所述的方法，其中所述镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料是混合的镍/钴的氢氧化物材料。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述给料的含氨的碳酸铵溶液是来自 Caron 型过程的处理液。

5. 如前述任一权利要求所述的方法，其中所述还原剂选自羟胺、混合的镍/钴硫化物或硫化钴。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其中所述还原剂是混合的镍/钴硫化物。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其中所述混合的镍/钴硫化物是通过将含有镍/钴的含氨的碳酸铵溶液与亚硫酸铵或亚硫酸钠接触，产生混合的镍/钴硫化物沉淀来制备的。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其中所述含有镍/钴的含氨的碳酸铵溶液是用作所述给料的含氨的碳酸铵溶液的 Caron 型过程的处理液的一部分，或者是任何所选含钴/镍处理液的一部分。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的方法，其中所述给料的含氨的碳酸铵溶液和所述含钴/镍的含氨的碳酸铵溶液包含 8-16%重量比的氨、4-12%重量比的二氧化碳、0.5-1.5%重量比的镍和 0.02-0.2%重量比的钴。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其中将所述镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料与所述给料的含氨的碳酸铵溶液及还原剂的混合物搅拌。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其中在 30-90°C 的温度下将所述混合物在常压或加压下搅拌 30 分钟到 12 小时。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其中在至少 10 分钟的厌氧搅拌之后将空气或含氧气体注入所述混合物中。

13. 从镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料中回收镍和/或钴的方法，包括如下步骤:

a)提供镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料;

b)在第一浸取步骤中将所述镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料与给料的含氨的碳酸铵溶液和还原剂接触，产生含所述镍和钴的大部分的产物溶液和残余物;

c)将所述残余物与所述产物溶液分离；及

d)在第二浸取步骤中将所述残余物与新鲜的含氨的碳酸铵溶液及还原剂接触，产生含所述溶解的镍和钴的第二产物溶液和第二浸取残余物。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其中所述镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料是镍或钴的氢氧化物、碳酸盐、碱式碳酸盐或碱式硫酸盐材料，或者是混合的镍/钴的氢氧化物、碳酸盐、碱式碳酸盐或碱式硫酸盐材料。

15. 如权利要求 13 或 14 所述的方法，其中所述镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料是混合的镍/钴的氢氧化物材料。

16. 如权利要求 13 所述的方法，其中所述给料的含氨的碳酸铵溶液是来自 Caron 型过程的处理液。

17. 如权利要求 13 所述的方法，其中将所述第二产物溶液返回并与用于所述第一浸取步骤的所述给料的含氨的碳酸铵溶液混合。

18. 如权利要求 13 所述的方法，还包括对所述第二浸取残余物进行第三浸取的步骤，该步骤通过将所述第二浸取残余物与含氨的碳酸铵溶液接触来实现。

19. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述第三浸取步骤中使用的含氨的碳酸铵溶液包含 8-16%重量比的氨、4-12%重量比的二氧化碳、0-1.0%重量比的镍和 0-0.1%重量比的钴。

20. 如权利要求 13 所述的方法，其中所述还原剂选自羟胺、混合的镍/钴硫化物或硫化钴。

21. 如权利要求 20 所述的方法，其中所述还原剂是混合的镍/钴硫化物。

22. 如权利要求 20 所述的方法，其中所述混合的镍/钴硫化物是通过将含有镍/钴的含氨的碳酸铵溶液与亚硫酸铵或亚硫酸钠接触，产生混合的镍/钴硫化物沉淀来制备的。

23. 如权利要求 22 所述的方法，其中所述含有镍/钴的含氨的碳酸铵溶液是用作所述给料的含氨的碳酸铵溶液的 Caron 型过程的处理液的一部分，或者是任何所选含钴/镍处理液的一部分。

24. 如权利要求 22-23 中任一权利要求所述的方法，其中所述给料的

含氨的碳酸铵溶液和所述含钴/镍的含氨的碳酸铵溶液包含 8-16%重量比的氨、4-12%重量比的二氧化碳、0.5-1.5%重量比的镍和 0.02-0.2%重量比的钴。

25. 如权利要求 13 所述的方法，其中用于所述第二浸取步骤的所述新鲜的含氨的碳酸铵浸取溶液包含 8-16%重量比的氨和 4-12%重量比的二氧化碳及痕量的镍和钴。

26. 如权利要求 13 所述的方法，其中将所述新鲜的含氨的碳酸铵浸取溶液与所述第一浸取步骤的残余物及所述还原剂的混合物搅拌。

27. 如权利要求 26 所述的方法，其中在 30-90°C 的温度下将所述混合物在常压或加压下搅拌 30 分钟到 12 小时。

28. 如权利要求 27 所述的方法，其中在至少 10 分钟的厌氧搅拌之后将空气或含氧气体注入所述混合物中。

29. 如权利要求 21 所述的方法，其中将所述混合的钴/镍硫化物用作所述第二浸取步骤中的还原剂。

含镍和钴的材料的还原性含氨浸取

本发明提供通过加入还原试剂来在含氨浸取系统中溶解镍和钴材料的改进方法。更特别地，本发明涉及通过加入硫化钴、混合的钴/镍硫化物或羟胺作为还原剂来在氨-碳酸铵溶液中浸取镍、钴或混合的镍/钴材料的增强的方法。优选地，该方法应用于从混合的镍/钴的氢氧化物材料中回收镍和钴。

发明背景

在从镍和钴矿石中提取镍和钴的步骤中通常会产生不纯的混合镍/钴碳酸盐、碱式碳酸盐、碱式硫酸盐或氢氧化物的中间产物。然后对这些中间产物进行选择性浸取以使杂质最少，并在多个分离过程中对所得溶液进行处理，以产生精制的镍和钴。在含氨溶液中浸取是本领域公知并在商业上应用的。

Simmons 等在加拿大专利第 618826 号中描述了对铁矾土矿加压酸浸取产生的混合镍/钴氢氧化物沉淀进行处理的方法，其中所述混合的氢氧化物沉淀可在单独的氢氧化铵、碳酸铵或硫酸铵中或其混合物中再次浸取。

在加拿大 Nickel/Cobalt 97 上的一篇论文描述了为 Western Australia 的 Cawse Nickel 课题开发的方法。该论文描述了通过加压酸浸取从铁矾土矿中提取镍和钴的方法，并描述了通过对作为中间产物生成的镍和钴的氢氧化物进行氨浸取将其再溶解的方法，其被称为“已验证(proven)技术”。

使用含氨溶液来再浸取所述混合的镍/钴氢氧化物具有如下优点：其选择性地优先提取镍和钴，留下诸如铁、锰和镁的杂质。然而，其缺点是不能从所述氢氧化物中提取所有的镍和钴，留下富集这两种金属的残余物。

因为来自所述再浸取步骤的富含镍和钴的残余物可再循环回最初的

矿石处理步骤，从而回收大部分的所述金属，所以这在工厂现场并不构成主要问题，在这些工厂中在一个位置将所述矿石进行完全处理直至最终的镍和钴精制产物。这种技术的例子已经在澳大利亚进行了商业应用，其中将来自在含氨的碳酸铵溶液中对混合的镍/钴氢氧化物进行不完全浸取获得的高镍和钴含量的残余物再循环至所述初始矿石浸取阶段，以获得可接受的金属回收效率。

然而，混合的不纯的镍/钴的氢氧化物、碳酸盐、碱式碳酸盐或碱式硫酸盐可作为浓缩的中间产物运送至其它地点进行处理，而不使用回收所述残余物的设备。在最初的沉淀后，所述混合的镍和钴氢氧化物在储存和运输过程中还通过与氧化或再结晶相关的过程表现出“老化”的趋势，增加了再次溶解的难度并提高了残留在所述浸取残余物中的镍和钴的量。因而，镍和钴在所述含氨溶液中的不完全溶解需要进一步的昂贵的处理步骤，或导致有价值的产物的损失。

在文献中报道了使用还原剂来增强含氨浸取系统中的金属回收的方法，并且提出了多种方案来从氧化锰海矿瘤(ocean nodule)中回收有价值的金属(主要是镍、钴和铜)。

作为 Ramu 课题的一部分，在 Perth 的 Alta Nickel/Cobalt Pressure Leaching and Hydrometallurgy Forum (1999)上的论文中，Steemson 描述了应用采用二氧化硫的还原浸取来在氨/硫酸铵介质中从混合的氢氧化物中回收镍和钴。同样，在该过程中任何未浸取的残余物可再循环至镍和钴回收的矿石浸取阶段。

现有技术的方法没有提供经济的从镍、钴或混合的镍/钴的氢氧化物、碳酸盐、碱式碳酸盐和碱式硫酸盐材料中完全回收镍和钴的方法。

此外，发明人还鉴定了当特别是将粗的混合的镍/钴氢氧化物储存一段时间时起作用的两种不同的老化机理。第一种老化过程是氧化性的，并主要影响钴的再次溶解，并可通过在所述含氨浸取液中使用还原剂来大体克服。第二种“老化”机理影响镍，并表现为与共沉淀和/或固体内的再结晶有关。

因此，对现有技术的改进可以是在使用含氨碳酸铵溶液的浸取过程中实现更完全的溶解、并从而从镍、钴或镍/钴氢氧化物、碳酸盐、碱式

碳酸盐或碱式硫酸盐材料中回收镍和钴，克服所述材料的任何老化作用，同时使杂质的再浸取最少且试剂成本最小。本发明的优点在于提供从镍、钴或混合的镍/钴氢氧化物、碳酸盐、碱式碳酸盐或碱式硫酸盐材料中回收镍和钴的改进方法。

本文包括的对本发明背景的论述用于解释本发明的技术背景。这并不表示任意这些涉及的材料在所要求的任何优先权日之前已经在澳大利亚出版、或者被公知或作为通用的一般性技术的一部分。

在本文的这个描述和权利要求中，术语“包括”及其变体如“包含”、“含有”并不意味着排除其它添加剂、成分、整体或步骤。

发明的详细说明

本发明涉及在含氨的碳酸铵溶液及还原剂条件下从镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料中浸取镍和钴的方法。所述还原剂优选选自羟胺、混合的钴/镍硫化物或硫化钴。

所述方法中的镍、钴或混合的镍/钴材料通常是镍和钴回收过程中产生的中间产物。然而本发明的方法是参照从镍、钴或混合的镍/钴材料中回收镍和/或钴菜进行描述的，该方法特别适用于从混合的镍/钴氢氧化物材料中回收镍和钴，但可根据原料的可用性进行调整。

在一个实施方案中，本发明涉及从混合的镍/钴材料中回收镍和/或钴的方法，包括如下步骤:

a)提供镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料；及

b)在镍和/或钴浸取步骤中将所述镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料与含氨的碳酸铵溶液和还原剂接触。

所述镍、钴或混合的镍/钴材料优选选自镍或钴的氢氧化物、碳酸盐、碱式碳酸盐或碱式硫酸盐材料，或者是混合的镍/钴的氢氧化物、碳酸盐、碱式碳酸盐或碱式硫酸盐材料。更优选地，所述混合的镍/钴材料是混合的镍/钴的氢氧化物材料。

该优选的实施方案通常包括将所述氢氧化物材料与含氨的碳酸铵溶液及还原剂接触。优选对所述反应混合进行搅拌，并加热至 30-90°C，且反应在常压或加压下进行。优选在至少 10 分钟的初始厌氧阶段后，向所

述混合物中注入空气或含氧气体。

将所述混合物搅拌 30 分钟到 12 小时，优选为约 1-6 小时。在 10 分钟到 4 小时的厌氧搅拌过程后可注入空气或含氧气体。

搅拌后，将残余物(含未溶解的镍、钴、镁和锰的氢氧化物)与所述镍/钴的氨络合物溶液(产物溶液)分离。

所述给料的含氨碳酸铵溶液优选包含约 8-16%重量比的氨和约 4-12%重量比的二氧化碳。该浸取溶液也可包括低浓度的溶解的镍和钴，例如 0.5-1.5%重量比的镍和 0.02-0.2%重量比的钴。优选地，所用的给料的含氨碳酸铵浸取液为Caron处理厂或改进的Caron型处理厂生产的镍和钴溶液的处理液，其中在含氨的碳酸铵溶液中对还原的镍铁矾土矿石进行浸取。如果使用这类含氨碳酸铵溶液，所述含氨碳酸铵浸取液将含一些镍和/或钴。

优选的反应物是混合的钴/镍硫化物。在本发明的可选实施方案中，所述混合的钴/镍硫化物的生成是所述反应过程的一部分。在该实施方案中，用亚硫酸铵或亚硫酸钠对含镍/钴的含氨碳酸铵溶液进行处理，以产生混合的钴/镍硫化物的固体沉淀。所述含镍/钴的含氨碳酸铵溶液可为Caron 型过程的处理液(process liquor) (即来自用含氨的碳酸铵溶液浸取还原的铁矾土矿的处理液)或任何含镍/钴的处理液的一部分，例如，来自尾料洗涤增稠器的含有液体和钴的溢流。

然后，根据本发明方法，将所述沉淀的混合的钴/镍硫化物用作所述还原剂与所述给料的含氨碳酸铵浸取液一起来浸取所述镍、钴和混合的镍/钴材料。

可选择地，可产生硫化钴而非混合的钴/镍硫化物，这取决于所述含镍/钴的含氨碳酸铵溶液中的镍和钴的浓度。在所述浸取过程中，所述钴/镍硫化物(或硫化钴)中的镍和/或钴也可与所述材料中的镍和钴一起被浸取。

所述方法可包括其它浸取步骤，来促进所述镍和钴的回收，其中至少一个浸取步骤是用含氨的碳酸铵溶液与还原剂的组合进行的。

因此，在其它实施方案中，本发明涉及从镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料中回收镍和/或钴的方法，包括如下步骤：

a)提供镍、钴或混合的镍/钴材料;

b)在第一浸取步骤中将所述镍材料、钴材料或混合的镍/钴材料与给料的含氨碳酸铵溶液和还原剂接触;

c)将所述第一浸取步骤的残余物与所述产物溶液分离;及

d)在第二浸取步骤中将所述残余物与新鲜的含氨的碳酸铵溶液及还原剂接触。

所述镍、钴或混合的镍/钴材料优选选自镍或钴的氢氧化物、碳酸盐、碱式碳酸盐或碱式硫酸盐材料,或者是混合的镍/钴的氢氧化物、碳酸盐、碱式碳酸盐或碱式硫酸盐材料。更优选地,所述混合的镍/钴材料是混合的镍/钴的氢氧化物材料。

所述第一浸取步骤的残余物含有一些镍和钴。为了在该两步浸取方法中提高所述镍和/或钴的回收,将来自所述第一浸取步骤的残余物在第二浸取步骤中再次浸取,这时向所述浸取浆液中加入还原剂。然后将所述第二浸取步骤的残余物与所述第二产物溶液分离。在这一阶段可将溶解的镍和钴从所述第二产物溶液中回收,或优选地将所述第二产物溶液返回并与用于所述第一浸取步骤的给料的含氨碳酸铵溶液混合。然后将该第二浸取步骤之后的富集的产物溶液送往处理过程,以分离和回收所述镍和钴。然后将所述残余物返回所述工厂的矿石焙烧和浸取阶段或丢弃。

可选择地,在另一实施方案中,对所述残余物进行后续的还原性的第三浸取步骤,其中将来自所述第二浸取步骤的残余物与强的含氨碳酸铵溶液进行长时间的接触。优选地,所述含氨的碳酸铵溶液包含 8-16%重量比的氨、4-12%重量比的二氧化碳、0-1.0%重量比的镍和 0-0.1%重量比的钴。

已发现,将来自所述第二(或还原性)浸取步骤的残余物与强的含氨碳酸铵溶液长时间接触可以更好地回收镍和钴。所述两阶段(或可选三阶段)浸取方法的优选步骤如下:

1. 在第一浸取步骤中,将所述镍、钴或混合的镍/钴氢氧化物、碳酸盐、碱式碳酸盐或碱式硫酸盐材料与给料的含氨碳酸铵溶液接触。所述给料的含氨碳酸铵溶液可含有来自以前的浸取操作的镍和钴、例如铁矾

土矿石浸取的 Caron 过程的产物液。所述给料的含氨碳酸铵溶液优选包含约 8-16%重量比的氨、4-12%重量比的二氧化碳、0.5-1.5%重量比的镍和 0.02-0.2%重量比的钴。然后优选在 30-90°C 的温度下将所述混合物在常压或加压下搅拌 30 分钟到 12 小时。在该第一浸取步骤中，可注入空气或含氧气体；

2. 将所述残余物(含有未溶解的镍、钴、镁和锰的氧化物和/或氢氧化物)与所述镍/钴的氨络合物产物溶液分离；

3. 在第二或还原性浸取步骤中，将来自所述第一浸取步骤的残余物与新鲜的含氨碳酸铵溶液及还原剂接触。所述新鲜的含氨碳酸铵溶液优选含相对低浓度的溶解的镍和钴，及相对高浓度的游离氨。未被用于浸取铁矾土矿的含氨碳酸铵浸取溶液可用于该步骤，因此在该新鲜的含氨碳酸铵溶液中的镍和钴含量通常低于所述第一浸取步骤中的溶液的含量。已发现，这对于更有效地浸取镍和钴是有利的。所述新鲜的含氨碳酸铵溶液优选含有 8-16%重量比的氨和 4-12%重量比的二氧化碳，仅含痕量的镍和钴。

4. 随后对所述混合物进行搅拌，并且如果使用硫化物还原剂，则在至少 10 分钟至多 4 小时的初始厌氧过程后，在注入空气或含氧气体的条件下对所述混合物进行搅拌。在与所述第一浸取步骤类似的条件下总搅拌时间与所述第一浸取步骤相同；及

5. 将所述残余物从所述第二浸取所得的产物溶液中分离，随后通过将所述产物溶液与所述给料的含氨碳酸铵浸取溶液混合来将所述产物溶液返回所述第一浸取阶段。任意地，可将来自所述第二浸取步骤的残余物与强的含氨碳酸铵溶液长时间接触，从而进一步增强所述镍和钴的回收。将与所述强的含氨碳酸铵溶液长时间接触后的残余物分离并丢弃，而所述富集的产物溶液则送往进一步处理，以分离钴和镍。

根据“老化”的程度和所述镍、钴和镍/钴原料的组成，有可能来自所述第二浸取步骤的残余物量很少，并且含极少或不含镍和钴成分，因而不需要第三浸取阶段。在这种情况下，优选的浸取方法具有两个浸取阶段，而第二阶段在还原剂存在下进行。

不管浸取步骤的数目，本发明方法的优选实施方案的使用混合的钴/

镍硫化物或硫化钴作为所述还原剂。更优选地，使用混合的钴/镍硫化物作为所述还原剂。混合的钴/镍硫化物具有如下优点：其可简单地通过加入亚硫酸铵或亚硫酸钠由含镍/钴的含氨碳酸铵溶液制备。所述硫化钴或混合的钴/镍硫化物的组成取决于所述含镍/钴的含氨碳酸铵浸取溶液的镍和/或钴的浓度，以及温度、方法和所述硫化试剂的添加比例。

所述含镍/钴的含氨碳酸铵溶液可以是所述给料的含氨碳酸铵溶液的一部分，并且可以是 Caron 型过程的处理液。作为替换，可使用所选的含镍/钴的处理液的一部分(例如来自所述浸取过程的产物溶液)或来自尾料洗涤增稠器的溢流来以这种方式制备所述混合钴/镍硫化物还原剂。

使用混合的钴/镍硫化物作为还原剂也明显比羟胺廉价，并且使引入所述浸取过程的其它化学物质最少。

通常，本发明的方法可用于镍和钴的回收过程，在该过程中需要通过在含氨的碳酸铵溶液中浸取来从还原的铁矾土矿中回收镍和钴，例如在 Caron 过程或改进的 Caron 过程中。预期本发明方法可集成入这类过程中，其中需要将有价值的金属从镍、钴或混合的镍/钴中间产物中回收进入该过程。

本发明的方法也可用于所述镍和钴回收过程，在该过程中需要用酸浸取方法从铁矾土矿中回收镍和钴。预期本发明的方法可集成入这类过程，其中从所述酸浸取产物溶液中以混合的镍/钴氢氧化物的形式回收镍和钴，并再溶解在含氨碳酸铵溶液中。在这类过程中，使用本发明的改进的有价值金属的回收会使再循环回所述矿石处理阶段的镍和钴最少，从而降低处理成本并提高操作效率。

本发明方法优选包括第一、第二或第三阶段还原性浸取来在含氨的碳酸铵溶液中溶解镍、钴或混合的镍/钴氢氧化物、碳酸盐、碱式碳酸盐或碱式硫酸盐沉淀，本发明方法使用羟胺或混合的钴/镍硫化物作为还原剂，并相比常规的回收镍和钴的氧化性浸取方法具有多个优点。

一个特别的优点是使用所述还原性浸取方法，回收入溶液的镍和钴的量明显更高。当所述含镍和/或钴材料的处理地点远离最初的矿石处理地点时这一点尤为重要，因为此时所述含未回收镍和钴的浸取残余物无法再次与所述矿石原料一起处理。当所述含镍和/或钴的材料就地进行加

工时本发明方法同样有用，因为所述还原性浸取使需要再回收至矿石处理过程的残余物的量最少，从而提高处理效率降低处理成本。

另一优点是所述用作还原剂的混合的钴/镍硫化物可很容易地在所述过程中生成，并且由于其含有待回收的两种金属，因此能够被再吸收进入所述过程。当接收所述混合的氢氧化物的过程是 Caron 含氨碳酸铵过程时尤其有用，其中通常通过向任何含镍和钴的过程物流中加入亚硫酸铵或亚硫酸钠可以很容易地生成混合的钴/镍硫化物。

再一优点是由于将诸如锰、镁和铁的杂质从所述富集的产物溶液中去除，因此所述溶解过程消除了可能出现在所述含镍和/钴的中间产物中的这些杂质。

再一优点是通过用亚硫酸铵对来自所述含氨碳酸铵浸取回路的过程物流进行处理生成所述混合的钴/镍硫化物还原剂，其具有消耗所述过程物流中的钴成分的作用，这改进了所述矿石浸取阶段的钴浸取并提高了所述过程的总钴回收，该优点对于 Caron 过程尤其有用。

再一优点是由还原浸取产生的残余物的物理性质优于非还原性浸取产生的残余物，其优势在于所述还原性浸取残余物的沉降和过滤特性得到改善，使得能够更经济和有效地将所述残余物与所述浸取产物溶液分离，该优点对于 Caron 过程尤其有用。

以下将参照附图和实施例对本发明进行描述。所述附图和实施例示例性地描述了本发明的优选实施方案，因此不应将其理解为对本发明范围的限制。

附图的详细说明

参照图 1 和图 2 描述了集成了本发明方法的镍和钴回收方法，其中图 1 为单阶段浸取的流程图，而图 2 为两阶段和三阶段浸取的流程图。所有流程图都描述了在所述浸取过程中使用混合的钴/镍硫化物作为还原剂。

图 1 所述的方法示例性地描述了单阶段还原浸取在 Caron 过程中的应用。操作 1-4 显示了 Caron 过程的简略形式。在曝气浸取工厂中将铁矾土镍矿石(1)还原，随后用含氨的碳酸铵浸取溶液(2)浸取，从而产生矿石尾

料(36)和处理液(4)。所述含氨的碳酸铵溶液可以是来自 Caron 型过程的处理液，且本身含有一些镍和钴。所述处理液(4)是本发明方法的给料的含氨碳酸铵浸取溶液。所述给料的含氨碳酸铵溶液通常含有 8-16%的氨、4-12%的二氧化碳、0.5-1.5%的镍和 0.02-0.2%的钴。

用亚硫酸铵(31) (或亚硫酸钠)对部分所述含镍和钴的含氨碳酸铵浸取溶液进行处理，以产生混合的钴/镍硫化物的固体沉淀(5)。将其作为混合的钴/镍硫化物还原剂浆液(5a)进行运送，并与混合的镍/钴氢氧化物原料(7)一同加入到所述给料的含氨碳酸铵浸取溶液(为所述处理液(4))中。任意地，可使用镍、钴或混合的镍/钴碳酸盐、碱式碳酸盐或碱式硫酸盐材料来代替所述混合的镍/钴氢氧化物。在常压或加压下将所述混合物在约 30-90°C 的温度下搅拌 30 分钟到 12 小时的停留时间。任意地，在至少 10 分钟的厌氧搅拌之后向所述混合物中注入空气或含氧气体。优选地，进行约 30 分钟到 4 小时的厌氧搅拌。

来自所述混合的氢氧化物以及所加入的混合的硫化物还原剂中的镍和钴被浸取到所述产物溶液中，同时浸取的还有来自所述混合的氢氧化物的锰、镁和铁形式的微量杂质。将所述富集的产物溶液(25)与所述残余物(8)分离，并加入所述残余的处理液中，对所述处理液进行进一步加工(9)以分离所述镍和钴，并将它们分别从溶液中提取出来。

根据所需下游处理过程的特性，所述富集的产物溶液的镍含量可为 1-30 克/升。

将浸取残余物(8)丢弃，或在可能的时候再循环回所述矿石处理阶段。

图 2 所示的方法示例性地描述了在 Caron 过程中应用所述两阶段或三阶段还原性浸取。在该方法中，在第一浸取阶段中溶解所述混合的镍/钴氢氧化物(或可选择地，镍、钴或混合的镍/钴的碳酸盐、碱式碳酸盐或碱式硫酸盐材料)中大部分的镍和钴，留下较少量的材料用于第二浸取阶段，所述第二浸取阶段需要较少量的所述混合的硫化物还原剂，但同时仍使得具有较高的还原剂对欲溶解的残余金属的比例。用于所述第二浸取阶段的新鲜的含氨碳酸铵溶液同样含有相对低浓度的镍和钴，其进一步改善了所述金属的溶解过程。

在曝气浸取工厂中将铁矾土镍矿石(10)还原，随后用含氨的碳酸铵浸

取溶液(11)浸取，从而产生用于处理的矿石尾料(36)以及处理液(13)。所述含氨的碳酸铵溶液(11)可以是来自 Caron 型过程的处理液，且本身含有一些镍和钴。所述处理液(13)是本发明方法的给料的含氨碳酸铵浸取溶液。所述给料的含氨碳酸铵溶液通常含有 8-16%的氨、4-12%的二氧化碳、0-1.5%的镍和 0-0.2%的钴，优选为 0-1.0%的镍和 0.01%的钴。

将所述混合的镍/钴氢氧化物给料(17)加入所述处理液(13)和所述第二浸取产物溶液(22) (如果有)的混合物中，并在所述第一浸取阶段(16)中一起搅拌 30 分钟到 12 小时的停留时间，以获得所述镍和钴的最大溶解。在所述第一浸取阶段中可注入空气和含氧气体。

将所述第一浸取阶段的残余物(19)与所述富集的产物溶液(18)分离，并送至所述第二浸取阶段(20)。

用亚硫酸铵(14) (或亚硫酸钠)对部分所述处理液(13)，其为含镍和钴的含氨碳酸铵浸取溶液，进行处理，以产生混合的钴/镍硫化物(15)的固体沉淀。可选择地，所述含镍/钴的含氨碳酸铵溶液可以是任何所选含钴/镍处理液的一部分，例如用于分离的所述镍/钴产物溶液(24)或来自尾料洗涤增稠器的溢流。将所述钴/镍硫化物(15)作为混合的钴/镍硫化物还原剂(15a)送往所述第二浸取阶段，其中将该还原剂与所述第一浸取残余物(19)和新鲜的含氨碳酸铵溶液(11a)混合。由于该新鲜的含氨碳酸铵浸取溶液通常未被用于 Caron 型矿石浸取步骤，因而其仅含痕量的镍和钴，这与所存在的还原剂一起帮助最大限度地溶解镍和钴。所述第二浸取阶段包括至少 10 分钟的初始厌氧阶段，且其后可任意地对所述混合物用空气或含氧气体进行曝气，总的停留时间为 30 分钟到 12 小时。在所述第二浸取中有效地将所述残余的镍和钴提取入第二浸取产物溶液(22)中，将该产物溶液与第二浸取残余物(21)分离并返回所述第一浸取。

将来自所述第一浸取的富集的产物溶液(18)和来自所述第二浸取的富集的产物溶液(22)加入所述残余的产物溶液(13)中，对该混合物进行进一步加工(24)以分离所述镍和钴，并将它们分别从溶液中提取出来。

根据所需下游处理过程的特性，所述富集的产物溶液的镍含量可为 1-30 克/升。

根据需要，将所述第二浸取残余物返回所述工厂的焙烧和浸取阶段、

丢弃或送至第三浸取阶段。在所述第三浸取阶段中，将所述残余物与强的含氨碳酸铵浸取溶液(30)长时间接触，以进一步回收产物溶液中的镍和钴。将所得溶液分离，并进一步处理(24)以回收所述镍和钴。通常将所得残余物送往后处理(34)。

实施例

以下实施例验证了本发明的有效性。

实施 1

使用常用作还原剂的硫酸羟胺进行测试，来说明在含氨溶液中进行还原性浸取的概念。

表 1 显示了在含氨碳酸铵溶液中，在加入或不加入硫酸羟胺的条件下对商业生产的混合镍/钴氢氧化物的溶解情况。

表 1. 加入羟胺对氢氧化物浸取的作用

	给料的混合氢氧化物	羟胺浸取残余物	没有还原剂的对照浸取残余物
固体组成			
%Ni	37.2	2.2	10.3
%Co	3.8	0.46	2.9
%Mn	6.8	35.5	35.5
Ni 溶解(%)		99	96
Co 溶解(%)		98	90

浸取剂(lixivant)组成：93g/L NH_3, 68g/L CO_2

浸取温度：30°C

浸取时间：45 分钟

固体：相当于 10g 干燥氢氧化物(4g (Ni+Co)/500mL 浸取剂)

羟胺剂量：4.50g $(NH_2OH)_2.H_2SO_4$/测试

表 2 显示了在含氨的碳酸铵溶液中经过两个在先浸取阶段后，对混合的镍钴氢氧化物浸取残余物的溶解状况。

表 2. 羟胺加入对氢氧化物浸取残余物的再浸取的影响

	给料	两步初始浸取后	还原性再浸取后	没有还原剂的对照再浸取后
浸取剂		Caron 产物溶液，其后是矿石浸取溶液	Caron 矿石浸取溶液	Caron 矿石浸取溶液
浸取时间(分)			180	180
浸取温度(°C)			90	90
固体组成				
%Ni	45.4	7.32	3.74	5.38
%Co	1.62	0.97	0.54	0.77
%Mn	3.14	12.9	13.0	13.7
%Mg	3.00	13.9	13.9	14.1
增量溶解(Incremental Dissolution)				
Ni(%)		95.6	50.9	35.4
Co(%)		82.4	46.0	27.8
Mn(%)		6.7	0.3	0.1
累计溶解(Cumulative Dissolution)				
Ni(%)		95.6	97.8	97.2
Co(%)		82.4	90.5	87.3
Mn(%)		6.7	7.0	6.8

浸取剂组成：155g/L NH3, 105g/L CO2

浸取时间：180 分钟

固体：10% w/w (122g 残余物(干基)/测试)

羟胺剂量：56.2g $(NH_2OH)_2.H_2SO_4$/测试

表 1 证明加入羟胺改善了所述混合的氢氧化物中的镍和钴的溶解。表 2 证明了通过加入所述还原剂来再次浸取混合的氢氧化物浸取残余物的可应用性。这提供了对通过正常矿石加工路线的浸取残余物进行再处理的可选方法。

不使用还原剂对商业样品进行的浸取测试的结果表明，随着所述氢氧化物的老化，来自所述混合的氢氧化物的钴溶解下降，与对其它氢氧化物进行的可浸取性测试的结果相一致(称为老化作用)。向所述浸取测试中加入还原剂(硫酸羟胺)克服了所述老化作用。

实施例 2

在以下实施方案中，通过用亚硫酸铵处理通常的“Caron”过程产物溶液来制备混合的钴镍硫化物，以用于浸取单阶段浸取中的混合镍/钴氢氧化物或两阶段浸取中对混合的氢氧化物沉淀(MHP)进行的前一含氨碳酸铵浸取的残余物。

测试了三种情况:

1) 在产物溶液中用硫化物作为还原剂进行的单阶段浸取;
2) 在产物溶液中(没有硫化物作为还原剂，且没有曝气)进行第一浸取，随后用所述混合的硫化物作为还原剂对第一阶段的残余物进行第二浸取；或
3) 在强的含氨碳酸铵溶液中进行第三浸取/长时间接触。

在采用硫化物的单阶段浸取(情况 1)或采用硫化物的两阶段浸取(情况 2)中，所述硫化物浸取由 30 分钟的厌氧浸取及随后的有氧浸取构成(后者通过在常压下以 0.25 vv 氧气进行氧气鼓泡 120 分钟来实现，或者在实验室高压釜中用氧气加压至 500kPag 30 分钟来实现)。

初始的混合氢氧化物来自商业来源，且测试时其存放时间为 6-8 个月。

结果如表 3 和表 4 所示。

表 3. 用混合的硫化物还原剂对混合的氢氧化物沉淀(MHP)进行单阶段浸取

压力		氧(常压)		500 kPag 氧	
测试		无还原剂	还原剂	无还原剂	还原剂
混合的硫化物(%w/w)(参见以下注 a.)		0	0.12	0	0.12
混合的氢氧化物(%w/w)		2.9	2.9	2.6	2.8
浸取剂-Caron 产物溶液/矿石浸取溶液					
厌氧浸取(分)		30	30	30	30
有氧浸取(分)		120	120	30	30
浸取温度(°C)		65	65	80	80
固体	初始 MHP	第一残留物	第一残留物	第一残留物	第一残留物
Ni(%)	38.8	8.19	2.49	8.23	2.12
Co(%)	4.10	3.07	1.10	2.73	1.52
Mn(%)	6.91	32.30	32.08	30.27	32.5
总溶解(来自 MHP 和硫化物还原剂)					
Ni(%)		95.1	98.6	95.8	98.8
Co(%)		82.9	95.4	87.1	92.6
来自 MHP 的溶解					
Ni(%)		95.1	98.5	95.8	98.8
Co(%)		82.9	94.1	97.1	90.6

a. 还原剂固体成分 17% Ni、29% Co、29% S。

表 4. 用混合的硫化物对第一浸取残余物进行第二阶段还原性浸取

压力		O_2(常压)		500 kPag O_2	
测试		对照 无还原剂	还原剂	对照 无还原剂	还原剂
混合的硫化物(%w/w)		0	0.44	0	0.44
混合的氢氧化物(%w/w)		2.1	2.0	2.1	2.0
浸取剂	Caron 产物溶液	矿石浸取溶液	矿石浸取溶液	矿石浸取溶液	矿石浸取溶液
厌氧浸取(分)		30	30	30	30
有氧浸取(分)		120	120	30	30
浸取温度(°C)		65	65	80	80
固体	初始 MHP 第一残留物	第二残留物	第二残留物	第二残留物	第二残留物
Ni(%)	8.56	7.37	1.92	6.48	1.44
Co(%)	2.70	2.17	1.02	2.29	0.62
Mn(%)	30.34	29.70	31.77	30.82	31.35
总溶解(来自混合的氢氧化物第一阶段残留物和还原剂)					
Ni(%)	95.5	-5.7	80.0	16.3	86.9
Co(%)	86.7	-9.6	85.8	6.3	92.4
来自混合的氢氧化物第一阶段残留物的溶解					
Ni(%)		-5.7	72.0	16.3	81.5
Co(%)		-9.6	54.6	6.3	75.7
来自最初的混合氢氧化物原料的累计溶解					
Ni(%)		95.5	98.7	96.2	99.2
Co(%)		86.7	94.0	87.5	96.8

最初的混合氢氧化物的组成如表 3 所示。

表 3 和表 4 的结果表明通过加入硫化物改善了对混合的氢氧化物和第一浸取残余物的溶解。此外，已证明通过使用还原剂可以从所述氢氧化物获得较高的总回收率(对 Ni 为 98-99%，对 Co 为 94%或更高)。

表 5 的结果显示了用强的含氨碳酸铵溶液处理第二阶段还原性浸取残余物的第三浸取的作用。

表 5 累计回收%

固体	Ni	Co
第二残余物	97.8	95.2
第三残余物	99.0	97.6

实施例 3

在进一步的实施例中，将来自混合镍钴氢氧化物中间体的实验工厂规模的第一含氨碳酸铵浸取的残余物进行第二还原性浸取测试，其中使用通过不同技术由 Caron 过程的含氨碳酸铵镍/钴溶液制备的钴镍硫化物还原剂。

所述第二浸取测试在 55°C 进行，并且由还原剂添加后的 30 分钟厌氧浸取，及随后的 240 分钟有氧鼓泡构成。

据分析所述混合的氢氧化物中间体含 Ni 35%、Co 3.67%和 Mn 6.47%。据分析所述测试中使用的第一浸取残余物含 Ni 9.59%、Co 2.49%和 Mn 24.6%。

这些测试的结果证明使用来自 Caron 过程不同位置的含氨碳酸铵镍和钴溶液可制备具有多种钴/镍比例的具有类似效力的混合钴镍硫化物还原剂，以适应所述过程的经济性。结果如表 6 所示。

表 6

还原剂类型	还原剂分析				从混合氢氧化物沉淀中的提取	
	Ni%	Co%	S%	Co/Ni	Ni%	Co%
无还原剂					92.3	83.3
CoNi 硫化物 1.	12.8	33	31	2.58	98.2	97.7
CoNi 硫化物 2.	7.6	31.5	42	4.14	96	91.8
CoNi 硫化物 3.	7.32	28.5	28.8	3.89	95.2	89.8

实施例 4

在进一步的实施例中，在连续的实验工厂的三阶段浸取中，使用由 Caron 过程溶液制备的钴镍还原剂对混合的氢氧化物沉淀进行浸取。结果如表 7 所示，该结果证明所述还原性浸取方法在连续操作中是有效的。

表 7

浸取阶段	从混合氢氧化物沉淀中的提取%	
	Ni(平均)	Co(平均)
第一浸取	93.4	88.4
第二浸取	99.4	93.7
第三浸取	99.7	94.7

对表 7 的说明：

1. 据分析硫化物还原剂含 Ni 11.3%、Co 24.3%、S 26.6%，Co/Ni 为 2.15。其在 43°C 制备，且给料溶液中每摩尔钴对应 2.25 摩尔硫化物。

2. 平均 CoNiS 还原剂剂量为第一浸取底流中每摩尔钴对应 5.6 摩尔硫化物。

3. 平均给料 MHP 成分为 Ni 46.1%、Co 1.78%、Mn 2.85%、Mg 1.80% 和 S 4.13%。

以上描述的目的是示例性地说明本发明的优选实施方案。本领域所属技术人员应当理解在不脱离本发明精神的前提下可作出多种改变和替换，而这些改变和替换均应视为本发明的一部分。

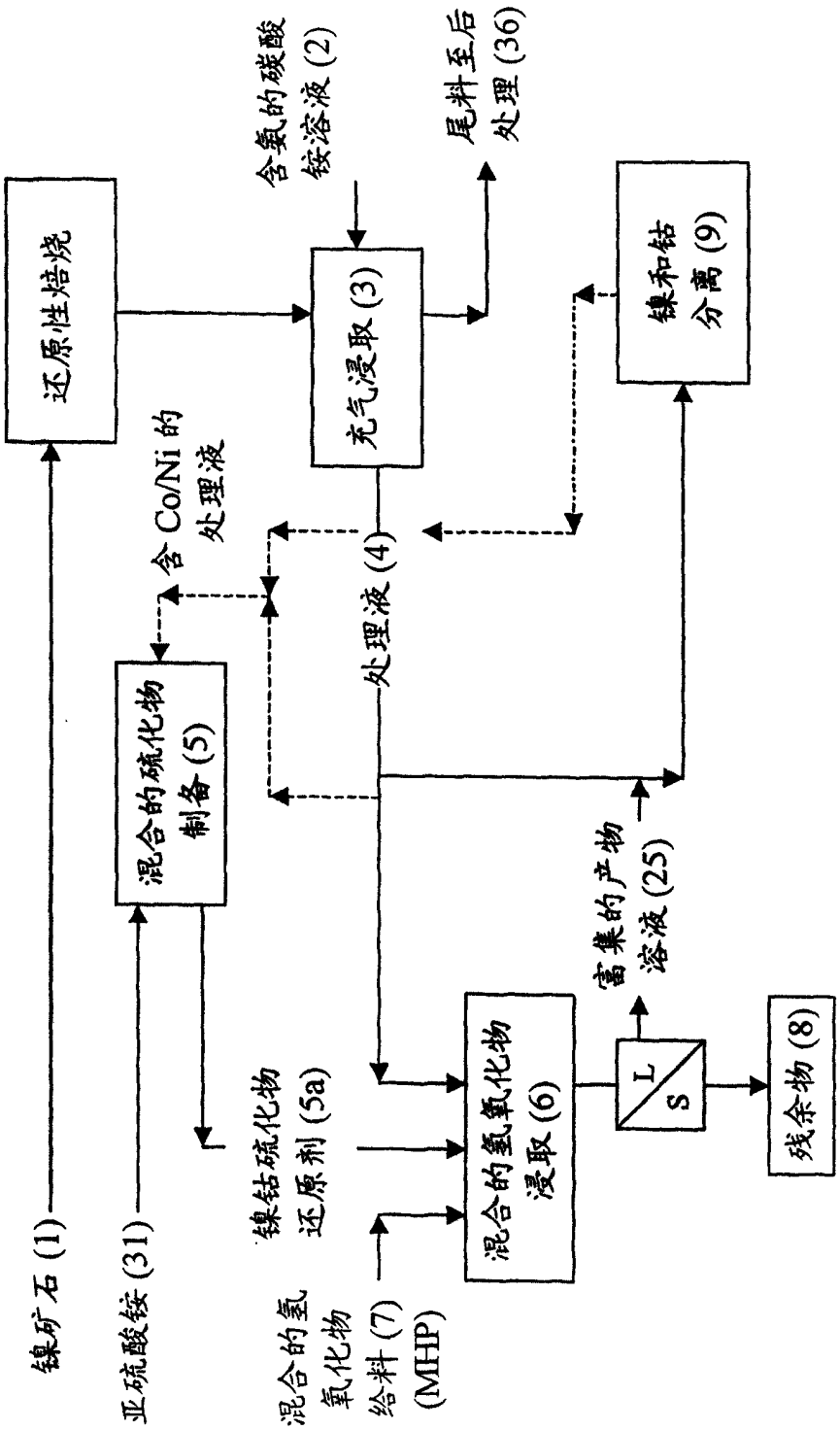


图 1 应用于 Caron 型工厂的典型单阶段还原性浸取方法

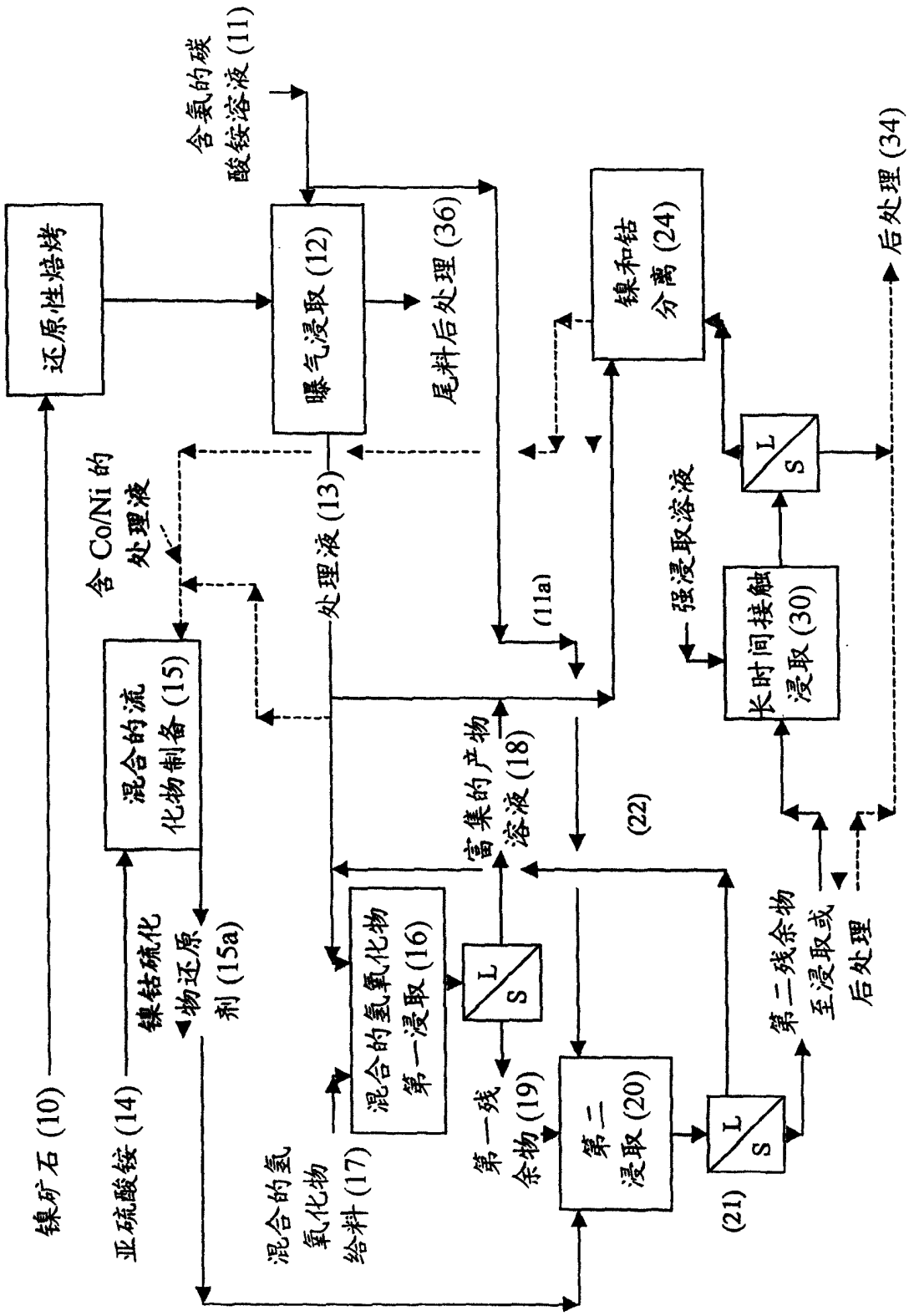


图 2 应用于 Caron 型过程的典型两阶段还原性浸取方法