



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104073633 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201410260040.X

CN 102181665 A, 2011.09.14, 全文.

(22)申请日 2014.06.12

CN 102808082 A, 2012.12.05, 全文.

(73)专利权人 金川集团股份有限公司

WO 2005/116279 A1, 2005.12.08, 全文.

地址 737103 甘肃省金昌市金川路98号

审查员 王燕

(72)发明人 陈胜维 张国勇 王永铸 时金秋

任伟 谭卫民 曹增成 孙正德

(74)专利代理机构 甘肃省知识产权事务中心

62100

代理人 赵立权

(51) Int. Cl.

G22B 3/10(2006.01)

G22B 3/40(2006.01)

G22B 23/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 101532094 A, 2009.09.16, 全文.

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种氢氧化镍钴盐酸浸出液的净化方法

(57)摘要

本发明提供了一种氢氧化镍钴盐酸浸出液的净化方法,主要包括如下工艺步骤:步骤一:利用工业浓盐酸对由红土镍矿转型产出的氢氧化镍钴原料进行溶解浸出;步骤二:向浸出液中加入氯化钡进行除硫酸根操作,溶液压滤后作为萃取前液备用;步骤三:按照P₅₀₇:磺化煤油=25%:75%进行有机相的配备,将配备好的有机相打入钠皂釜进行皂化,皂化后的有机相再与纯净氯化镍溶液反应制成镍皂;步骤四:采用P₅₀₇镍皂对步骤二得到的氯化镍萃取前液进行萃取,所得萃余液即为纯净的氯化镍溶液产品。本发明生产过程安全,所产出的萃余液成份更优,且工艺流程短,过程控制更加有效。

1. 一种氢氧化镍钴盐酸浸出液的净化方法,其特征在于,包括如下工艺步骤:

步骤一: 利用摩尔浓度为 $8\sim 10\text{mol/L}$ 的工业浓盐酸对由红土镍矿转型产生的氢氧化镍钴原料进行溶解浸出,控制浸出后的溶液pH值为 $4.0\sim 4.5$,再将溶液压滤后得到含镍在 $150\sim 170\text{g/L}$ 的浸出液;

步骤二: 向浸出液中加入氯化钡进行除硫酸根操作,将除硫酸根后溶液压滤后作为萃取前液备用;

步骤三: 按照 P_{507} :磺化煤油=25%:75%进行有机相的配备,将配备好的有机相打入钠皂釜,按照钠皂化率70%~75%计量加入氢氧化钠溶液进行皂化,皂化后的有机相再与镍含量在 $100\sim 120\text{g/L}$ 的纯净氯化镍溶液反应制成镍皂,镍皂后的水相外排;

步骤四: 用摩尔浓度为 $0.5\sim 1.0\text{mol/L}$ 的稀盐酸对步骤三制得的镍皂进行3级洗钠,以除去镍皂后液中的钠离子,按照 P_{507} 镍皂:氯化镍溶液=4:1的相比对步骤二得到的氯化镍萃取前液进行7~9级萃取;所得萃余液即为纯净的氯化镍溶液产品。

2. 根据权利要求1所述的一种氢氧化镍钴盐酸浸出液的净化方法,其特征在于,还包括步骤五: 用摩尔浓度为 $4\sim 6\text{mol/L}$ 的盐酸对步骤四萃取后的负载有机相进行3~5级循环洗涤再生,至再生溶液 H^+ 浓度低于 2mol/L 时进行开路,放出再生溶液;再生后的有机相则打入钠皂釜重新制取钠皂。

3. 根据权利要求1所述的一种氢氧化镍钴盐酸浸出液的净化方法,其特征在于,步骤三中,所用纯净氯化镍溶液来自步骤四制得的氯化镍溶液产品。

一种氢氧化镍钴盐酸浸出液的净化方法

技术领域

[0001] 本发明属于有色湿法冶金技术领域,涉及一种氢氧化镍钴盐酸浸出液的净化方法,具体涉及一种红土镍矿产出的氢氧化镍钴原料经盐酸浸出后得到的浸出液的净化方法,该方法净化后的溶液可直接用于生产氯化镍产品。

背景技术

[0002] 由于硫化型镍矿的资源日益枯竭,而红土镍矿因储量大易开采成为镍原料的主要资源。以红土镍矿转型产出的氢氧化镍钴原料因价格较硫化镍矿产出的镍原料低,正逐步成为镍盐生产企业生产镍盐产品的主要原料。

[0003] 在利用红土镍矿转型产出的氢氧化镍钴为原料生产镍盐的过程中,目前只在硫酸镍生产领域得到应用,硫酸镍生产工艺主要是采用浓硫酸溶解氢氧化镍钴得到硫酸镍溶液,含镍在60~80g/L,经P₂₀₄萃取剂萃取,再用稀硫酸反萃得到纯净的硫酸镍溶液。而在氯化镍生产领域,因红土镍矿转型产出的氢氧化镍钴原料中钴、镁、锰、锌等杂质含量较高,由于未能找到合适的盐酸浸出液净化工艺,使得利用红土镍矿转型产出的氢氧化镍钴为原料生产氯化镍未能得到普及。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对现有技术存在的问题,提供一种氢氧化镍钴盐酸浸出液的净化方法,具体是一种红土镍矿转型产出的氢氧化镍钴盐酸浸出液的净化方法,该方法的使用使得利用红土镍矿转型产出的氢氧化镍钴为原料工业化生产高品质氯化镍成为可能。

[0005] 为此,本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种氢氧化镍钴盐酸浸出液的净化方法,包括如下工艺步骤:

[0007] 步骤一:利用摩尔浓度为8~10mol/L的工业浓盐酸对由红土镍矿转型产出的氢氧化镍钴原料进行溶解浸出,控制浸出后的溶液pH值为4.0~4.5,再将溶液压滤后得到含镍在150~170g/L的浸出液;该过程属于放热反应,不需要进行加温;

[0008] 该过程发生的主要反应为:



[0010] 步骤二:向浸出液中加入氯化钡进行除硫酸根操作,将除硫酸根后溶液压滤后作为萃取前液备用;

[0011] 步骤三:按照P₅₀₇:磺化煤油=25%:75%进行有机相的配备,将配备好的有机相打入钠皂釜,按照钠皂化率70%~75%计量加入氢氧化钠溶液进行皂化,皂化后的有机相再与镍含量在100~120g/L的纯净氯化镍溶液反应制成镍皂,镍皂后的水相外排;

[0012] 步骤四:用摩尔浓度为0.5~1.0mol/L的稀盐酸对步骤三制得的镍皂进行3级洗钠,以除去镍皂后液中的钠离子,按照P₅₀₇镍皂:氯化镍溶液=4:1的相比对步骤二得到的氯化镍萃取前液进行7~9级萃取;所得萃余液即为纯净的氯化镍溶液产品。

[0013] 该过程发生的主要反应为:(Me为杂质离子)

[0014] 洗钠过程： $\text{NaR} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HR}$

[0015] 萃取过程： $n\text{NiR}_2 + \text{Me}^{n+} \rightarrow n\text{MeR}_n + n\text{Ni}^{2+}$

[0016] 进一步地,所述方法还包括步骤五:用摩尔浓度为4~6 mol/L的盐酸对步骤四萃取后的负载有机相进行3~5级循环洗涤再生,至再生溶液 H^+ 浓度低于2 mol/L时进行开路,放出再生溶液;再生后的有机相则打入钠皂釜重新制取钠皂。

[0017] 该过程发生的主要反应为(Me为杂质离子):

[0018] $\text{MeR}_n + n\text{H}^+ \rightarrow \text{Me}^{n+} + n(\text{HR})$

[0019] 进一步地,步骤三中,所用纯净氯化镍溶液来自步骤四制得的氯化镍溶液产品。

[0020] 本发明采用合适的萃取剂,通过控制萃取过程的皂化率并制镍皂,再采用合适的相比,使杂质离子在氯化介质中与萃取剂相结合形成萃合物,然后再选择合适的反萃剂对负载有机相进行反萃,使杂质离子再次进入水相中,从而达到将氢氧化镍钴盐酸浸出液中的钴、镁、锰、锌等杂质尽可能多的除去,净化溶液,使净化后的溶液中杂质含量能够满足生产高品质氯化镍产品的目的。

[0021] 本发明的有益效果在于:与传统镍精矿氯气浸出生产氯化镍工艺相比,采用本发明工艺一是减少了氯气的使用,消除了重大危险源,防止氯气泄漏对周边环境造成污染;二是萃取系统采用P₅₀₇除杂,该萃取剂在氯化体系中对钴、镁、锰、钙的萃取能力强,相对于原N₂₃₅萃取剂只能萃取少量铜、钴、锌,本发明所产出的萃余液成份更优,可用于生产高品质氯化镍产品;三是在浸出段就已经将铜、铁、铅等杂质沉淀于渣中,在后续生产中,减少了除铜、除铁和除铅工序,使工艺流程变短,过程控制更加有效。

具体实施方式

[0022] 下述实施例所用红土镍矿转型产出的氢氧化镍钴原料的成份如表1所示:

[0023] 表1氢氧化镍钴原料的组分(%)

成分	Ni	Co	Cu	Fe	Zn	Mn	Ca	Mg	Na
含量	41.33	1.42	0.032	0.069	0.21	1.70	0.016	1.00	0.045
成分	Cr	F	Cd	S	Cl	Si	Pb	As	H ₂ O
含量	0.00040	0.16	0.00041	2.32	1.50	0.29	0.00020	0.013	41.00

[0024] 实施例1

[0025] 一种氢氧化镍钴盐酸浸出液的净化方法,包括如下工艺步骤:

[0026] 步骤一:利用摩尔浓度为8mol/L的工业浓盐酸对由红土镍矿转型产出的氢氧化镍钴原料进行溶解浸出,控制浸出后的溶液pH值为4.3,再将溶液压滤后得到镍含量为150g/L的浸出液;

[0027] 步骤二:向浸出液中加入氯化钡进行除硫酸根操作,将除硫酸根后溶液压滤后作为萃取前液备用;氯化钡的加入量根据除硫酸根前液的硫酸根含量进行计算,确保除硫酸根后溶液中硫酸根含量在20g/L以下;

[0028] 步骤三:按照P₅₀₇:磺化煤油=25%:75%进行有机相的配备,将配备好的有机相打入钠皂釜,按照钠皂化率73%计量加入质量浓度为30%的氢氧化钠溶液进行皂化,皂化后的有机相再与镍含量在120g/L的纯净氯化镍溶液反应制成镍皂,镍皂后的水相外排;

[0029] 步骤四:用摩尔浓度为0.8mol/L的稀盐酸对步骤三制得的镍皂进行3级洗钠,以除

去镍皂后液中的钠离子,按照P₅₀₇镍皂:氯化镍溶液=4:1的相比对步骤二得到的氯化镍萃取前液进行7级萃取;所得萃余液即为纯净的氯化镍溶液产品;

[0030] 步骤五:用摩尔浓度为6 mol/L的盐酸对步骤四萃取后的负载有机相进行循环洗涤再生,至再生溶液H⁺浓度低于2 mol/L时进行开路,放出再生溶液;再生后的有机相则打入钠皂釜重新制取钠皂。

[0031] 实施例2

[0032] 实施例2与实施例1的不同之处在于:

[0033] 步骤一中,利用摩尔浓度为9mol/L的工业浓盐酸对由红土镍矿转型产出的氢氧化镍钴原料进行溶解浸出,控制浸出后的溶液pH值为4.5,再将溶液压滤后得到镍含量为164g/L的浸出液;

[0034] 步骤三中,按照钠皂化率70%计量加入质量浓度为30%的氢氧化钠溶液进行皂化,皂化后的有机相再与镍含量在100g/L的纯净氯化镍溶液反应制成镍皂;

[0035] 步骤四中,用摩尔浓度为0.5mol/L的稀盐酸对步骤三制得的镍皂进行3级洗钠,以除去镍皂后液中的钠离子,按照P₅₀₇镍皂:氯化镍溶液=4:1的相比对步骤二得到的氯化镍萃取前液进行9级萃取;所得萃余液即为纯净的氯化镍溶液产品。

[0036] 实施例3

[0037] 实施例3与实施例1的不同之处在于:

[0038] 步骤一中,利用摩尔浓度为10mol/L的工业浓盐酸对由红土镍矿转型产出的氢氧化镍钴原料进行溶解浸出,控制浸出后的溶液pH值为4.0,再将溶液压滤后得到镍含量为170g/L的浸出液;

[0039] 步骤三中,按照钠皂化率75%计量加入质量浓度为30%的氢氧化钠溶液进行皂化,皂化后的有机相再与镍含量在110g/L的纯净氯化镍溶液反应制成镍皂;

[0040] 步骤四中,用摩尔浓度为1.0mol/L的稀盐酸对步骤三制得的镍皂进行3级洗钠,以除去镍皂后液中的钠离子,按照P₅₀₇镍皂:氯化镍溶液=4:1的相比对步骤二得到的氯化镍萃取前液进行8级萃取;所得萃余液即为纯净的氯化镍溶液产品。

[0041] 上述实施例所得纯净氯化镍溶液的成分如表2所示:

[0042] 表2所得纯净氯化镍溶液成分表(g/L)

成分 项目	Ni	Co	Cu	Fe	Zn	Pb
实施例1	171.00	0.00022	0.0095	0.0043	0.00034	0.017
实施例2	163.38	0.00087	0.0028	0.0039	0.00059	0.019
实施例3	177.05	0.00026	0.0024	0.0015	0.00011	0.031
	Mn	Cd	Ca	Mg	Na	SO ₄ ^{2~}
实施例1	0.00087	0.024	0.048	0.041	6.08	40.27
实施例2	0.00090	0.012	0.035	0.097	6.40	43.22
实施例3	0.00089	0.030	0.024	0.092	5.54	39.57