(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105143477 B
(45)授权公告日 2017.10.03

(21)申请号 201480016855.1
(22)申请日 2014.01.23
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105143477 A
(43)申请公布日 2015.12.09
(30)优先权数据
2013-056012 2013.03.19 JP
2013-195610 2013.09.20 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/051320 2014.01.23
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/148097 JA 2014.09.25
(73)专利权人 住友金属矿山株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 佐藤胜辉 西川勲 樋口浩隆 杉田泉 中野修
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
C22B 23/00(2006.01)
C22B 3/04(2006.01)
(56)对比文件
CN 102021351 A,2011.04.20,
CN 101768665 A,2010.07.07,
CN 101974685 A,2011.02.16,
JP 特开2009-197298 A,2009.09.03,
审查员 赖国栋

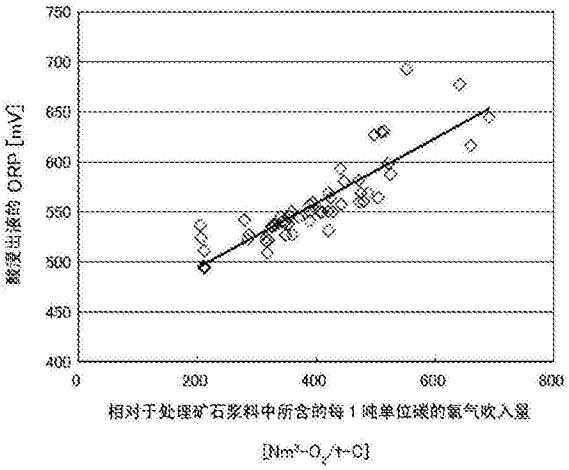
权利要求书1页 说明书11页 附图4页

(54)发明名称

氧化镍矿石的湿式冶炼方法

(57)摘要

在通过高温加压酸浸出进行的氧化镍矿石的湿式冶炼方法中，由于将铁的大部分以赤铁矿的形式固定化成浸出残渣，因此，可实现高铁氧化率，抑制浸出时的硫酸用量，使镍和钴以较高的浸出率浸出。测定第1工序中制备的矿石浆料中的碳品位及流量，求出装入第2工序的碳量，接着，在添加硫酸并使用高压空气以及高压水蒸气实施浸出处理的第2工序中，调节高压空气及高压氧气的吹入比率以使其氧气纯度达到21～60%，并且，在维持氧气纯度的同时，使氧气吹入量相对于含有在上述矿石浆料中且装入到第2工序的每1t碳重量为200～600Nm^3，将浸出处理中的ORP(以Ag/AgCl为基准)控制在400～650mV。



CN 105143477 B

1.一种氧化镍矿石的湿式冶炼方法，其包括如下工序：第1工序，将氧化镍矿石浆料化而制备矿石浆料；和第2工序，在该矿石浆料中添加硫酸，使用高压空气以及高压水蒸气实施浸出处理，得到包含镍和钴的浸出液，所述氧化镍矿石的湿式冶炼方法的特征在于，

在所述第2工序中，调节由高压空气及高压氧气构成的吹入气体的吹入比率，以使其氧气纯度达到21～60％，并且，在维持该氧气纯度的同时，使氧气吹入量相对于含有在所述矿石浆料中且装入到第2工序的每1吨碳量为200～600Nm^3-O_2/t-C，将浸出处理中的氧化还原电位控制在400～650mV，所述氧化还原电位以Ag/AgCl为基准，

在所述第2工序中，将进行浸出处理的浸出容器内的氧气分压调节至100～400kPaG。

2.根据权利要求1所述的氧化镍矿石的湿式冶炼方法，其特征在于，在所述第1工序中，通过构成所述矿石浆料的碳品位不同的氧化镍矿石的配合比例，调节该矿石浆料的固体成分中的碳品位，使其为0.1～0.5重量％。

3.根据权利要求1所述的氧化镍矿石的湿式冶炼方法，其特征在于，在所述第2工序中，将高压空气和高压氧气以达到所述吹入比率的方式预先混合之后吹入浸出容器内。

4.根据权利要求1所述的氧化镍矿石的湿式冶炼方法，其特征在于，所述第2工序中得到的浸出液中的铁氧化率为90％以上。

5.根据权利要求1所述的氧化镍矿石的湿式冶炼方法，其特征在于，相对于每1吨的作为浸出处理对象而装入的干燥矿石，所述第2工序中的硫酸用量为200～250kg-H_2SO_4/t-干固体。

氧化镍矿石的湿式冶炼方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在高温加压下用酸使镍和钴从氧化镍矿石中浸出并回收的氧化镍矿石的湿式冶炼方法。本申请以2013年3月19日在日本申请的日本专利申请号特愿2013-056012、及2013年9月20日在日本申请的日本专利申请号特愿2013-195610为基础要求优先权，通过参照该申请，引入至本申请。

背景技术

[0002] 一直以来，作为从以铁为主要成分、且含有1～2重量％的镍的氧化镍矿石中将镍和钴与铁分离并回收的冶炼工艺，例如，通常进行的是干式冶炼法或还原焙烧-浸出法，所述干式冶炼法是：将氧化镍矿石焙烧，将镍成分还原并硫化，然后，进行熔炼而制造包含镍硫化物的冰铜；所述还原焙烧-浸出法是：将氧化镍矿石还原焙烧后，一边生成氨络离子一边选择性地浸出镍和钴。

[0003] 然而，这些冶炼工艺包含用于对附着水分多的原料矿石进行干燥及焙烧的干式处理工序，而且不可能选择性地仅还原镍和钴，因此，不管是能量方面还是成本方面都存在浪费较多的问题。因而，希望开发相对于这些冶炼工艺而言能够简便且以低成本实施的工艺。

[0004] 近年来，作为氧化镍矿石的湿式冶炼法，使用了硫酸的高温加压酸浸出法(High Pressure Acid Leach)受到关注。该方法与目前作为一般的氧化镍矿石的冶炼方法的干式冶炼法不同，不包含还原及干燥工序等干式工序，而由连贯的湿式工序构成，因此，在能量方面及成本方面是有利的。另外，该方法具有以下优点：可以得到使镍品位提高至50重量％左右的包含镍和钴的硫化物(以下也称为“镍・钴混合硫化物”。)。

[0005] 该高温加压酸浸出法具有例如以下工序：将原料氧化镍矿石以规定的大小进行粉碎等而制成浆料的矿石浆料制备工序(相当于下面的“第1工序”。)；在矿石浆料中添加硫酸并使用高压釜等在200℃以上的高温高压下实施浸出处理而得到浸出浆料的浸出工序(相当于下面的“第2工序”。)；将浸出浆料中的浸出残渣与包含镍和钴的浸出液分离的固液分离工序；调节包含镍和钴以及杂质元素的浸出液的pH，生成包含铁等杂质元素的中和沉淀物浆料与经净液的镍回收用母液的中和工序；以及，向该镍回收用母液中供给硫化氢气体等硫化剂，生成镍・钴混合硫化物与贫液的硫化工序(例如，参见专利文献1。)。

[0006] 然而，对于高温加压酸浸出法而言，在浸出工序中，通过控制加压浸出反应器内的浸出液的氧化还原电位及温度，可以将作为主要杂质的铁以赤铁矿(Fe_2O_3)的形式固定成浸出残渣，从而相对于铁选择性地浸出镍和钴，因此，具有非常大的优点。另一方面，存在如下课题：对于矿石的组成、含有的有机成分等的波动大的氧化镍矿石，在未经焙烧工序的情况下直接实施浸出处理，因此，因氧化镍矿石的有机成分的含量不同而导致浸出时的氧化还原电位(ORP)发生特别大的变化。

[0007] 例如，在浸出时的氧化还原电位过高的情况下，氧化镍矿石中所包含的铬以被氧化至6价的状态浸出。为了在后续工序的中和处理工序或排水处理工序中去除该6价的铬，需要使用还原剂还原成3价，必然导致冶炼成本的提高。如果不进行还原处理，则会发生如

下问题：镍或钴的产品中包含铬作为杂质，或排水处理的终液中有铬残留。另一方面，如果浸出时的氧化还原电位过低，则会发生如下问题：使作为耐腐蚀材料的用于高压釜的钛劣化，且抑制铁的高温热水解反应，从而使浸出液中残留大量的铁，导致后续工序的中和处理工序中的药剂用量与镍和钴的共沉淀量提高、即损耗提高。

[0008] 作为应对上述情况的解决方案，例如，公开有在矿石浆料中添加硫及碳化合物中的一种以上而将浸出液的氧化还原电位(以Ag/AgCl为基准)控制在400～600mV来进行浸出的方法(例如，参见专利文献2。)。在该方法中，通过使添加的硫及碳化合物作为还原剂发挥作用，使氧化还原电位降低而控制在6价铬不溶出的600mV以下。需要说明的是，如果氧化还原电位低于400mV，则不仅铁的氧化水解反应不良，而且会使设备材料的耐腐蚀性受损，因此，调节硫或碳化合物的添加量，将氧化还原电位控制在400～600mV。

[0009] 另外，还公开有如下方法：在不添加还原剂的情况下，通过变更硫及碳化合物含量不同的矿石种的调合比率，将目标氧化还原电位(以Ag/AgCl为基准)控制在400～600mV(例如，参见专利文献3。)。

[0010] 在使用了上述专利文献2记载的方法的浸出工序的浸出处理中，为了将浸出的铁氧化成赤铁矿并进行水解，通常使用高压空气作为氧化剂、并且使反应容器内维持在加压下是必不可少的。然而，该方法中并未公开高压空气的使用条件。在该方法中，从应对由矿石的组成或有机成分含量的波动导致的氧化还原电位的变化、尤其是防止由氧化还原电位降低导致的向3价铁氧化的“铁氧化率”降低与铬溶出的观点考虑，以通过使添加的硫及碳化合物作为还原剂发挥作用而使氧化还原电位降低为着眼点，因此，为了控制氧化还原电位而吹入了过量的高压空气。其结果，从加压反应容器排出的气体量增加，伴随其的热损失提高，为了弥补其而维持加压反应容器内的温度，因此用于温度调节的高压水蒸气的用量增加，引起能量成本恶化。

[0011] 另外，在使用了专利文献3记载方法的浸出工序的浸出处理中，在制备矿石浆料的第1工序中，通过变更硫及碳化合物含量不同的矿石种的调合比率，主要是谋求预先调节目标矿石浆料中固体成分的碳品位，抑制第2工序的浸出处理时吹入过量的高压空气。然而，根据矿石种的不同，它们的组成或有机成分含量有波动，因此，不仅受调合比率的制约，而且根据混合比率，引起矿石浆料中的固体成分的镁及铝品位提高。这些镁或铝等杂质与第2工序的酸浸出中所添加的硫酸发生反应，会消耗该硫酸，因此，使镍、钴的浸出率降低。为了规避上述现象，需要添加过量的硫酸，但在这种情况下，会发生如下问题：引起后续工序的中和处理工序中的药剂用量增加与镍和钴的共沉淀量提高。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1：日本特开2005-350766号公报

[0015] 专利文献2：日本特开2005-281733号公报

[0016] 专利文献3：日本特开2009-197298号公报

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 本发明是鉴于这样的情况而提出的，目的在于提供如下方法：其在通过高温加压

酸浸出法进行的氧化镍矿石的湿式冶炼方法中，由于将作为主要杂质的铁的大部分以赤铁矿的形式固定化成浸出残渣，因此，能够实现较高的铁氧化率，抑制浸出时的硫酸用量以削减药剂成本，进而使镍和钴以较高的浸出率浸出。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 本发明人等为了实现上述目的而反复进行了潜心研究。其结果发现，根据含有在矿石浆料中且装入到第2工序的碳量，将为了维持氧化气氛而使用的高压空气的一部分置换成高压氧气来提高氧气纯度，且使氧气吹入量维持在规定的范围内，由此能够将浸出时的液体的ORP控制在最佳范围，可以将酸浸出中成为杂质的镁及铝等的品位抑制在较低水平而减少硫酸用量，从而完成了本发明。

[0021] 即，本发明的氧化镍矿石的湿式冶炼方法包括如下工序：第1工序，将氧化镍矿石浆料化而制备矿石浆料；和第2工序，在该矿石浆料中添加硫酸，使用高压空气以及高压水蒸气实施浸出处理，得到包含镍和钴的浸出液，所述氧化镍矿石的湿式冶炼方法的特征在于，在上述第2工序中，调节由高压空气及高压氧气构成的吹入气体的吹入比率，以使其氧气纯度达到21～60％，并且，在维持该氧气纯度的同时，使氧气吹入量相对于含有在上述矿石浆料中且装入到第2工序的每1吨碳量为200～600[Nm^3-O_2/t-C]，将浸出处理中的氧化还原电位(以Ag/AgCl为基准)控制在400～650mV。

[0022] 另外，本发明的氧化镍矿石的湿式冶炼方法的特征在于，在上述第1工序中，通过构成上述矿石浆料的碳品位不同的氧化镍矿石的配合比例，调节该矿石浆料的固体成分中的碳品位，使其为0.1～0.5重量％。

[0023] 另外，本发明的氧化镍矿石的湿式冶炼方法的特征在于，在上述第2工序中，将进行浸出处理的浸出容器内的氧气分压调节至100～400kPaG。

[0024] 另外，本发明的氧化镍矿石的湿式冶炼方法的特征在于，在上述第2工序中，将高压空气和高压氧气以达到上述吹入比率的方式预先混合之后吹入浸出容器内。

[0025] 另外，本发明的氧化镍矿石的湿式冶炼方法的特征在于，上述第2工序中得到的浸出液中的铁氧化率为90％以上。

[0026] 另外，本发明的氧化镍矿石的湿式冶炼方法的特征在于，上述第2工序中的硫酸用量相对于每1吨的作为浸出处理对象而装入的干燥矿石为200～250[kg-H_2SO_4/t-干固体]。

[0027] 发明的效果

[0028] 根据本发明的氧化镍矿石的湿式冶炼方法，可以将作为杂质的铁的大部分以较高的氧化率氧化而以赤铁矿的形式作为浸出残渣而固定化。另外，能够实现目前因铁氧化的阻碍而难以实现的碳品位高的矿石的处理量的增加，可以将镁及铝等的品位抑制在较低水平，可以抑制硫酸用量，同时可以使镍和钴以较高的浸出率浸出。

附图说明

[0029] 图1是表示相对于实施例1中的处理矿石浆料中所包含的每1吨单位碳的氧气吹入量与酸浸出液的氧化还原电位(ORP)的关系的曲线图。

[0030] 图2是表示实施例1中的矿石的碳品位与酸浸出液的氧化还原电位(ORP)的关系的曲线图。

[0031] 图3是表示实施例1中的矿石的碳品位与表示铁氧化率的(Fe(III)/总Fe)比的关

系的曲线图。

[0032] 图4是表示实施例1中的加压反应容器内的氧气分压与酸浸出液的氧化还原电位(ORP)的关系的曲线图。

具体实施方式

[0033] 下面，对本发明的氧化镍矿石的湿式冶炼方法的具体实施方式(以下称为“本实施方式”。)详细地进行说明。需要说明的是，本发明并不限定于以下的实施方式，在不脱离本发明的主旨的范围内可以进行各种变更。

[0034] 本实施方式的氧化镍矿石的湿式冶炼方法(以下也简称为“湿式冶炼方法”。)包括如下工序：第1工序，将氧化镍矿石浆料化而制备矿石浆料；第2工序，在制备好的矿石浆料中添加硫酸，用高压空气以及高压水蒸气实施浸出处理，得到包含镍和钴的浸出液。

[0035] 在该湿式冶炼方法中，首先，测定第1工序中制造的且装入到第2工序的矿石浆料所含有的碳量。可以通过测定矿石浆料中的碳品位及流量来测定碳量。然后，在第2工序中，调节由高压空气及高压氧气构成的吹入气体的吹入比率，以使其氧气纯度达到21～60％，同时使氧气吹入量相对于矿石浆料所含有的每1吨碳量为200～600[Nm^3-O_2/t-C]，将浸出处理中的氧化还原电位(以Ag/AgCl为基准)控制在400～650mV。

[0036] 这样，在本实施方式的湿式冶炼方法中，重要的是，在第2工序的浸出处理中，对照装入工序的碳量(重量)，调节由高压空气及高压氧气构成的吹入气体的氧气纯度，而且对调节至规定的氧气纯度的吹入气体的氧气吹入量进行调节。

[0037] 对于从第1工序转移到第2工序的中途的矿石浆料中，通过公知的方法测定碳品位及流量，由此可以计算碳量。例如，可以利用在氧气流中使其高频燃烧而通过红外线吸收法进行测定的一般的碳硫分析装置来计算碳品位。可以由密度计和电磁流量计的测定值来计算流量。

[0038] 由此，能够对照矿石浆料的碳量来调节进行浸出处理的加压反应容器(浸出容器)内的氧气分压，可以将浸出液的氧化还原电位(以Ag/AgCl为基准)控制在400～650mV。而且，由此，可以使作为主要杂质的铁的大部分以较高的氧化率(高铁氧化率)氧化，以赤铁矿(Fe_2O_3)的形式作为浸出残渣固定，同时可以抑制硫酸用量而使镍和钴以较高的浸出率浸出。

[0039] (第1工序)

[0040] 首先，在第1工序中，如上所述，将氧化镍矿石浆料化而制备矿石浆料。

[0041] 作为原料氧化镍矿石，主要为褐铁矿和腐泥土矿等所谓的红土镍矿。该红土镍矿中的镍含量通常为0.5～3.0重量％，以氢氧化物或硅苦土(硅酸镁)矿物的形式含有。另外，铁的含量为10～50重量％，主要为3价的氢氧化物(针铁矿、FeOOH)的形式，硅苦土矿物中含有一部分2价铁。

[0042] 在该第1工序中，将上述的氧化镍矿石在水中破碎及粉碎而浆料化。然后，例如，用浓缩器等固液分离装置去除浆料中的多余的水而进行浓缩，制备规定浓度的矿石浆料。这时，在第1工序中，可以通过作为原料的碳量不同的多种氧化镍矿石的混合比例来调节矿石浆料的固体成分中的碳品位以使其成为规定范围内。

[0043] 这里，在目前的通过高温加压酸浸出法进行的湿式冶炼方法中，根据所开采的氧

化镍矿石的矿石种的不同，有时含有较多有机成分，在它们的混合比例较高的情况下，浸出时的氧化还原电位会显著降低。而且，如上所述如果氧化还原电位降低，则无法促进矿石中的铁的氧化反应，因此，浸出液中残留大量2价铁离子，结果是，在后续工序中难以将铁从粗硫酸水溶液(镍·钴混合水溶液)中分离，或导致分离所需要的操作材料成本提高。而且，还会导致加压反应容器、以及附带设备的耐腐蚀性劣化。

[0044] 因而，在后述的第2工序中的浸出处理中，重要的是将氧化还原电位维持在最佳范围。具体而言，作为浸出时的溶液的氧化还原电位(以Ag/AgCl为基准)，优选控制在400～650mV，更优选控制在500～600mV。即，如果浸出时的氧化还原电位低于400mV，则不仅铁的氧化反应不良，而且会使设备材料的耐腐蚀性受损。另一方面，如果氧化还原电位超过650mV，则会发生如下问题：在酸浸出液中的铁基本上完全由2价被氧化至3价的同时，铬被氧化至6价，镍或钴的产品中包含铬作为杂质，或排水处理的终液中残留铬。

[0045] 因此，首先，为了掌握装入后述的第2工序的每单位时间的碳量(吨/小时)，测定制造的矿石浆料所包含的碳品位(重量%)，同时测定装入第2工序的每单位时间的流量(吨/小时)。由碳品位及每单位时间的流量的测定值计算每单位时间的碳量(A)来掌握。

[0046] 对矿石浆料所包含的碳品位(重量%)没有特别限制，但为了使每单位时间的碳量稳定，优选以使矿石浆料的固体成分中的碳品位为0.1～0.5重量%、更优选0.15～0.20重量%的方式进行调节。

[0047] 作为矿石浆料中的固体成分中的碳品位的调节方法，例如有如下方法：定期分析所处理的多种氧化镍矿石中的碳品位，基于其分析结果确定混合比例来进行配合。

[0048] 如果矿石浆料的固体成分中的碳品位发生变化，尤其是在比上述范围宽的范围内发生变化，则每单位时间的碳量的变化变大，在第2工序中，吹入的氧气浓度或流量的调节幅度变大，因此在设备的能力或寿命方面不利。

[0049] 作为第1工序中制备的矿石浆料的浆料浓度，在很大程度上取决于所处理的氧化镍矿的性质，因此没有特别限制，优选浸出浆料的浆料浓度较高，通常制备成大约25～45重量%。即，如果浆料浓度低于25重量%，则在浸出时为了得到相同滞留时间而需要较大的设备，酸的添加量也为了调节残留酸浓度而增加。另外，得到的浸出液的镍浓度变低。另一方面，如果浆料浓度超过45重量%，则虽然可以减小设备的规模，但会发生如下问题：浆料本身的粘性(屈服应力)变高，输送困难(管内堵塞频发、需要能量等)。

[0050] (第2工序)

[0051] 接着，在第2工序中，在矿石浆料中添加硫酸，吹入作为氧化剂的高压空气和作为加热源的高压水蒸气，控制在规定的压力及温度下一边搅拌一边实施浸出处理，得到由包含镍和钴的浸出液与浸出残渣构成的浸出浆料。

[0052] 具体而言，通过在220～280℃左右的较高的温度条件下、加压至3～6MPaG左右对矿石浆料进行搅拌，形成浸出浆料。因此，在该浸出处理中，为了能够适应这些处理条件，使用高温加压容器(加压反应容器)(高压釜)。

[0053] 在该第2工序中，通过下述式(1)～(3)所示的浸出反应和下述式(4)、(5)所示的高温水解反应，进行镍、钴等以硫酸盐的形式的浸出和浸出的硫酸铁以赤铁矿的形式的固定化。但是，铁离子的固定化没有完全进行，因此通常得到的浸出浆料的液体部分中除了镍、钴等之外还包含2价和3价的铁离子。

[0054] “浸出反应”

[0055] $MO+H_2SO_4 \Rightarrow MSO_4+H_2O$ …（1）

[0056] (需要说明的是，式中M表示Ni、Co、Fe、Zn、Cu、Mg、Cr、Mn等。)

[0057] $2FeOOH+3H_2SO_4 \Rightarrow Fe_2(SO_4)_3+4H_2O$ …（2）

[0058] $FeO+H_2SO_4 \Rightarrow FeSO_4+H_2O$ …（3）

[0059] “高温水解反应”

[0060] $2FeSO_4+H_2SO_4+1/2O_2 \Rightarrow Fe_2(SO_4)_3+H_2O$ …（4）

[0061] $Fe_2(SO_4)_3+3H_2O \Rightarrow Fe_2O_3+3H_2SO_4$ …（5）

[0062] 作为该浸出处理中的温度，没有特别限制，如上所述优选为220～280℃、更优选为240～270℃。通过在这样的温度范围进行反应，可以使铁以赤铁矿的形式固定化。如果温度低于220℃，则高温热水解反应的速度慢，因此反应溶液中铁溶存而残留，用于去除铁的后续工序的中和工序的负荷增加，且与镍的分离非常困难。另一方面，如果温度超过280℃，则虽然可促进高温热水解反应本身，但不仅难以选择用于高温加压浸出的容器的材质，而且温度升高所需要的高压水蒸气的成本提高，因此是不合适的。

[0063] 另外，作为添加的硫酸量，没有特别限制，例如，优选每1吨干燥矿石设定为200～250[kg-H_2SO_4/t-干固体]左右。如果每1吨干燥矿石的硫酸添加量过多，则伴随硫酸使用的成本提高，而且后续工序的中和工序中的中和剂用量变多，不优选。

[0064] 需要说明的是，对于得到的浸出液的pH，从固液分离工序中生成的包含赤铁矿的浸出残渣的过滤性的观点考虑，优选调节至0.1～1.0。

[0065] 这里，在现有方法中，如果不吹入过量的高压空气就难以将氧化还原电位控制在650mV以下。具体而言，相对于矿石浆料的固体成分中的碳单位重量(1吨)，需要设定为700～800Nm^3的空气吹入量。

[0066] 另外，如果为了尽可能减小与碳单位重量相关的碳品位而变更多种氧化镍矿石的配合，则固体成分中镁或铝之类的杂质的含量提高。于是，在浸出反应时，硫酸被这些杂质消耗，需要过量添加用于补充这部分的硫酸量，同时应该浸出的镍或钴相对添加硫酸量的浸出率显著降低。而且，为了维持浸出反应时的氧化气氛，更加需要吹入过量的高压空气。

[0067] 因此，在本实施方式的湿式冶炼方法中，根据该第2工序中装入的每单位时间的碳量(吨/小时)，将吹入氧气纯度调节至规定值。具体而言，将高压氧气与高压空气一起使用，调节吹入比率以使其氧气纯度(浓度)达到21～60％。由此，可以使加压反应容器内的氧气分压调节至100～400kPaG，可以控制对铁的氧化反应的影响、抑制过度变化。

[0068] 如果氧气纯度低于21％，则与仅吹入高压空气的情况大致相同，需要吹入过量的高压空气，同时需要将配合在矿石浆料中的矿石的碳品位抑制在尽可能低的水平，从而使镁或铝等的杂质品位增加。另一方面，如果氧气纯度超过60％，则由于成为过度氧化气氛，因此，难以将氧化还原电位控制在400～650mV的范围内，矿石中的铬被氧化而使产品质量恶化。

[0069] 对于高压空气与高压氧气的吹入比率的调节，根据由上述的碳品位与每单位时间的流量求出的装入第2工序的每单位时间的碳量(吨/小时)，以使氧气吹入量相对于碳量为

200～600[Nm^3-O_2/t-C]的方式调节高压空气与高压氧气的供给比例(比率)。

[0070] 具体而言,在每单位时间的碳量增加的情况下,在上述的氧气纯度的范围内,使高压氧气的比率增加,抑制吹入第2工序的总气体量的增加,规避伴随废气量增加的热损失增加进而伴随吹入第2工序的高压水蒸气用量增加的能量成本的恶化。

[0071] 另外,为了使高压空气与高压氧气的吹入形成达到上述的氧气纯度的吹入比率,优选的是,例如在混合管等中预先混合(预混合)后,将该混合气体吹入加压反应容器内。这里,高压氧气由氧气制造设备等借助例如钛(Ti)制配管供给至浸出容器内。需要说明的是,钛(Ti)是为了工业上实施该湿式冶炼方法而优选用于高压釜的衬里材料等的材料。配管上设有止回阀等单向阀,被该止回阀削下的切削屑有时会削去形成于Ti配管的氧化膜(TiO)的一部分。如果如上所述形成于Ti配管的氧化膜被削去,则有时所供给的例如浓度为90%以上的高压氧气直接接触该削去部位,氧气与钛发生剧烈反应而损坏配管。这时,通过在使吹入的高压氧气与高压空气以规定的比率预先混合的基础上借助配管来供给,可以抑制高浓度的氧气接触配管,可以防止配管损伤。另外,从防止上述配管损伤的观点考虑,可以以使氧气纯度如上所述达到21～60%的方式预先混合,更优选以30%左右为上限预先混合。

[0072] 作为吹入的高压空气及高压氧气,可以使用工业上通常使用的高压气体,例如可以使用压力为3～6MPaG的高压气体。需要说明的是,对于高压水蒸气,也可以使用工业上通常使用的高压水蒸气,例如可以使用压力为3～6MPaG的高压水蒸气。

[0073] 通过如下操作进行加压反应容器内的氧气分压的调节,即,为了将浸出液的氧化还原电位控制在规定值,如上所述调节高压空气与高压氧气的吹入比率,使吹入氧气纯度为规定范围。在通常的操作中,浸出时生成的二氧化碳气体在加压反应容器内直接被吹扫,能够维持氧化气氛。因此,优选生成的二氧化碳气体通过设置于加压反应容器的压力自动控制系统伴随产生的废气适时排放。由此,可以将加压反应容器内的氧气分压适当调节在100～400kPaG的范围,可以防止成为过度氧化气氛。

[0074] 另外,在本实施方式的湿式冶炼方法中,根据矿石浆料处理量,将高压空气及高压氧气的混合比率保持恒定,并在维持上述的氧气纯度的同时,变更各自的吹入量,由此以使其为规定的氧气吹入量的方式进行调节。

[0075] 具体而言,将氧气吹入量调节为相对于矿石浆料中所含有的每1吨碳量为200～600[Nm^3-O_2/t-C]。由此,即使在连续的浸出反应中,也可将加压反应容器内的氧化气氛稳定地控制在规定值,因此,可以将浸出液的氧化还原电位有效地控制在400～650mV的范围。而且,由此,可以使表示浸出液中的3价铁离子浓度相对于铁离子总浓度的比率的铁氧化率(Fe(III)/总Fe×100)为90%以上,尤其是如果所述的矿石浆料中的固体成分的碳品位为0.15重量%以下则大致变为100%,使矿石中的铁以赤铁矿的形式作为浸出残渣有效地固定化。

[0076] 关于上述的氧气吹入量,如果氧气吹入量低于200[Nm^3-O_2/t-C],则浸出液的氧化还原电位降低,难以将氧化还原电位控制在400mV以上。由此,不仅铁的氧化水解反应不良,而且有可能会使设备材料的耐腐蚀性受损。另一方面,如果氧气吹入量超过600[Nm^3-O_2/t-C],则虽然浸出液的氧化还原电位提高,但随着废气量的增加而热损失提高,用于维持温度的高压水蒸气的用量增加。

[0077] 如上所述,在本实施方式的湿式冶炼方法中,为了维持氧化气氛而将高压氧气与

高压空气一起吹入、即将吹入的高压空气的一部分置换成高压氧气，使吹入加压反应容器内的氧气纯度提高至21～60％，在维持该氧气纯度的同时，将相对于每单位时间的碳量的氧气吹入量设定为200～600[Nm^3-O_2/t-C]。由此，可以将浸出时的溶液的氧化还原电位(以Ag/AgCl为基准)控制在400～650mV的最佳范围，实现向3价铁氧化的高铁氧化率。

[0078] 另外，通过如上所述操作，能够提高处理矿石中的碳品位。即，能够使目前因铁氧化的阻碍而难以实现的碳品位高的矿石的处理量增加，由此可以将镁及铝等的品位抑制在较低水平。因此，在浸出反应时，可以抑制由这些镁及铝的杂质导致的硫酸的消耗，可以抑制硫酸用量，同时可以防止镍或钴的浸出阻碍(镍、钴向浸出残渣的共沉淀)。另外，由于这样一来硫酸用量得到抑制，因此，在后续工序的中和工序中，还可以削减用于中和处理的药剂(中和剂)的用量，可以减少操作中使用的药剂成本。

[0079] 实施例

[0080] 下面，通过本发明的实施例及比较例进一步详细地说明本发明，但本发明并不受这些实施例的任何限定。

[0081] 需要说明的是，对于实施例及比较例中使用的金属的分析，使用ICP发光分析法(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)。另外，利用在氧气流中使其高频燃烧而通过红外线吸收法进行测定的一般的碳硫分析装置测定碳品位，由密度计和电磁流量计的测定值计算流量。

[0082] (概况)

[0083] 实施例及比较例的概况如下所述。即，将矿石浆料中的固体成分的碳(C)品位为0.3重量％以下、镍品位为1.15～1.35重量％、及铁品位为40～46重量％的氧化镍矿石制成固态率大约为40～45重量％的浆料，投入加压反应容器内连续地进行浸出反应。

[0084] 此时，以使反应终液中的游离硫酸浓度大约为50g/l的方式添加硫酸，同时吹入大约5MPaG的高压水蒸气，一边搅拌一边保持在245℃的温度，测定得到的浸出浆料的铁浓度和氧化还原电位(ORP)(以Ag/AgCl为基准)。

[0085] 在实施例中，在加压反应容器内吹入大约5MPaG的高压空气及高压氧气，将其氧气纯度调节至21～60％的范围内。另一方面，在比较例中，不吹入高压氧气，仅吹入高压空气，因而氧气纯度为20％。另外，在实施例中，能够以相对于每1吨碳量(A)为200～600[Nm^3-O_2/t-C]的氧气吹入量来吹入，其结果，容器内的氧气分压为100～350kPaG。

[0086] 另一方面，在比较例2中，由于碳负荷较高，因此，只能以相对于矿石浆料的固体成分中的每1吨碳为167[Nm^3-O_2/t-C]的氧气吹入量来吹入，其结果，容器内氧气分压为90kPaG左右。

[0087] 另外，对于硫酸的用量，在实施例中，相对于每1吨干燥矿石为200～235[kg-H_2SO_4/t-干固体]，相对于此，比较例中为240[kg-H_2SO_4/t-干固体]以上。

[0088] 另外，在得到的浸出浆料中添加碳酸钙浆料，氧化中和去除3价Fe离子，由此分析残留在液体中的2价Fe浓度。基于2价Fe浓度的分析结果，使用浸出浆料中的浸出液的Fe总浓度和中和后液体中的2价Fe浓度及由液体量反算的浸出液的3价Fe浓度，求出浸出液中的铁氧化率((3价铁浓度/铁总浓度)×100)。

[0089] 图1中示出相对于处理矿石浆料中所包含的每1吨单位碳的氧气吹入量与加压反应容器(高压釜)内的酸浸出液的氧化还原电位。可知，与矿石的碳品位没有关系(没有限

制)，在相对于处理矿石浆料中所包含的每1吨单位碳的氧气吹入量为200～600[Nm^3-O_2/t-C]的范围内，酸浸出液的氧化还原电位为500～650mV。

[0090] 另一方面，矿石的碳品位与酸浸出液的ORP的关系如下。图2及图3中示出测定结果。图2是表示矿石的碳品位与酸浸出液的ORP的关系的曲线图，图3是表示矿石的碳品位与表示铁氧化率的(Fe(III)/总Fe)比的关系的曲线图。

[0091] 如图2及图3的曲线所示可知，如果矿石的碳品位为0.15～0.30重量%，则浸出液的氧化还原电位为500～650mV是不言而喻的，浸出液中的铁氧化率为90%以上。另外可知，如果矿石的碳品位为0.15重量%以下，则浸出液中的铁氧化率为100%。

[0092] 另外，图4中示出表示加压反应容器内的氧气分压与酸浸出液的ORP的关系的曲线图。如该图4的曲线所示可知，通过提高吹入容器内的气体的氧气纯度或增加氧气吹入量来提高加压反应容器内的氧气分压，浸出液的ORP与其成比例地提高。另外可知，该ORP受投入反应容器的矿石浆料的固体成分中的碳品位的影响，因此，为了保持一定的ORP，需要调节加压反应容器内的氧气分压。

[0093] ＜实施例1～4、比较例1、2＞

[0094] (实施例1)

[0095] 实施例1以如下方式进行操作：使固体成分中的碳(C)品位为0.22重量%，对于大约5MPaG的高压空气及高压氧气，将其氧气纯度调节至46.6%，以相对于每1吨碳量为426[Nm^3-O_2/t-C]的氧气吹入量吹入，容器内氧气分压调节至277kPaG。需要说明的是，吹入大约5MPaG的高压水蒸气，一边搅拌一边保持在245℃的温度一边进行操作。

[0096] 其结果，得到的浸出浆料的ORP(以Ag/AgCl为基准)适当维持为559mV，相对于每1吨干燥矿石的硫酸用量为226[kg-H_2SO_4/t-干固体]的合适量。

[0097] (实施例2)

[0098] 在实施例2中，以如下方式进行操作：使固体成分中的碳(C)品位为0.23重量%，对于大约5MPaG的高压空气及高压氧气，将其氧气纯度调节至47.8%，以相对于每1吨碳量为317[Nm^3-O_2/t-C]的氧气吹入量吹入，容器内氧气分压调节至277kPaG。需要说明的是，吹入大约5MPaG的高压水蒸气，一边搅拌一边保持在245℃的温度一边进行操作。

[0099] 其结果，得到的浸出浆料的ORP(以Ag/AgCl为基准)适当维持为518mV，相对于每1吨干燥矿石的硫酸用量为219[kg-H_2SO_4/t-干固体]的合适量。

[0100] (实施例3)

[0101] 在实施例3中，以如下方式进行操作：使固体成分中的碳(C)品位为0.24重量%，对于大约5MPaG的高压空气及高压氧气，将其氧气纯度调节至54.7%，以相对于每1吨碳量为412[Nm^3-O_2/t-C]的氧气吹入量吹入，容器内氧气分压调节至325kPaG。需要说明的是，吹入大约5MPaG的高压水蒸气，一边搅拌一边保持在245℃的温度一边进行操作。

[0102] 其结果，得到的浸出浆料的ORP(以Ag/AgCl电极为基准)适当维持为528mV，相对于每1吨干燥矿石的硫酸用量为232[kg-H_2SO_4/t-干固体]的合适量。

[0103] (实施例4)

[0104] 在实施例4中，使用市售的气体混合装置，将高压空气及高压氧气预先混合，除此以外，进行与实施例1同样的操作。

[0105] 其结果，得到与实施例1同样的合适结果。

[0106] (比较例1)

[0107] 在比较例1中，进行如下操作：使固体成分中的碳(C)品位为0.14重量%，仅吹入大约5MPaG的高压空气(氧气纯度为20.0%)。因此，氧气吹入量相对于每1吨碳量为285[Nm^3-O_2/t-C]，容器内氧气分压为101kPaG。需要说明的是，吹入大约5MPaG的高压水蒸气，一边搅拌一边保持在245℃的温度一边进行操作。

[0108] 其结果，虽然得到的浸出浆料的ORP(以Ag/AgCl电极为基准)适当维持为670mV，但相对于每1吨干燥矿石的硫酸用量增加为292[kg-H_2SO_4/t-干固体]。可以认为其原因在于，为了将ORP维持在合适范围而减小了固体成分中的碳(C)品位，由此矿石浆料固体成分中的Mg+Al品位变高，其结果，硫酸被消耗了。

[0109] (比较例2)

[0110] 在比较例2中，进行如下操作：使固体成分中的碳(C)品位为0.24重量%，仅吹入大约5MPaG的高压空气(氧气纯度为20.0%)。因此，氧气吹入量相对于每1吨碳量为167[Nm^3-O_2/t-C]，容器内氧气分压为90kPaG。需要说明的是，吹入大约5MPaG的高压水蒸气，一边搅拌一边保持在245℃的温度一边进行操作。

[0111] 其结果，得到的浸出浆料的ORP(以Ag/AgCl电极为基准)降低为473mV。另外，相对于每1吨干燥矿石的硫酸用量为240[kg-H_2SO_4/t-干固体]，固体成分中的碳(C)品位与实施例3相比增加了。其原因在于，由于相对于每1吨碳量的氧气吹入量低于200[Nm^3-O_2/t-C]、ORP降低，因此，由高压釜内的铁的高温水解反应带来的硫酸的再生量减少，为了维持浸出所需的游离酸浓度而通过追加来添加硫酸。

[0112] (结果)

[0113] 下述表1中归纳示出实施例及比较例中的处理的结果。

[0114] [表1]

[0115]

	实施例 1 实施例 4	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
矿石浆料中固体成分 C 品位 [%]	0.22	0.23	0.24	0.14	0.24
矿石浆料中 碳供给量 [t/H]	0.33	0.35	0.36	0.21	0.36
矿石浆料中固体成分 Mg+Al品位[%]	2.92	2.72	3.04	3.48	3.04
吹入氧气纯度 [%]	47	48	55	20	20
吹入氧气流量 [Nm^3-O_2/h]	141	109	148	60	60
吹入氧气流量 [Nm^3-O_2/t-C]	426	317	412	285	167
加压反应容器内 氧气分压 [kPaG]	277	277	325	101	90
浸出液的 ORP[mV]	559	518	528	670	473
硫酸用量 [kg-H_2SO_4/t-干固体]	226	219	232	292	240

[0116] 如表1所示可知，在将氧气纯度调节至45～55%左右的范围、并使氧气吹入量(吹入氧气流量)相对于每1吨碳量为310～430[Nm^3-O_2/t-C]左右的实施例1～4中，ORP平均控制在535mV，可以在最佳ORP环境下进行浸出处理。另外，硫酸用量相对于每1吨干燥矿石平均

为227[kg-H_2SO_4/t-干固体]左右、最大值为232[kg-H_2SO_4/t-干固体]，可以在不使用过量的硫酸的情况下进行浸出处理。

[0117] 另一方面，在仅进行高压空气的吹入的比较例1的情况下，氧气纯度为20.0％，氧气吹入量为285[Nm^3-O_2/t-C]，但由于矿石浆料的碳品位低为0.21重量％，因此浸出液的ORP维持在670mV左右。然而，在该比较例1中，为了降低矿石浆料固体成分中的碳品位而提高了低碳矿石种的配合比率，因此，镁(Mg)及铝(Al)品位提高。其结果，这些成为高压酸浸出中的杂质而消耗硫酸，为了维持规定的游离硫酸浓度而使硫酸用量大幅度提高，相对于每1吨干燥矿石为超过270[kg-H_2SO_4/t-干固体]的量。

[0118] 另外，在由于仅吹入高压空气而只能确保相对于每1吨碳量为167[Nm^3-O_2/t-C]左右的吹入量的比较例2的情况下，ORP低于500mV，由高压釜内的铁的高温水解反应带来的硫酸的再生量减少，为了维持浸出所需的游离酸浓度而追加添加了硫酸，结果相对于每1吨干燥矿石的硫酸用量为240[kg-H_2SO_4/t-干固体]。

[0119] 如上所述可知，应用本发明，将为了维持氧化气氛而使用的高压空气的一部分置换成高压氧气来提高氧气纯度，同时增加氧气吹入量，由此可以将浸出时的液体的ORP控制在最佳范围，实现向3价铁氧化的高铁氧化率。

[0120] 另外，通过如上所述操作，能够提高处理矿石中的碳品位。即，能够选择碳品位较高的矿石配合比率，可以有效地充分利用有限配置资源，同时能够将酸浸出中成为杂质的镁及铝等的品位抑制在较低水平。由此可知，在浸出反应中可以抑制硫酸被这些杂质消耗，抑制硫酸用量以削减药剂成本，同时可以提高镍或钴相对于硫酸用量的浸出率。

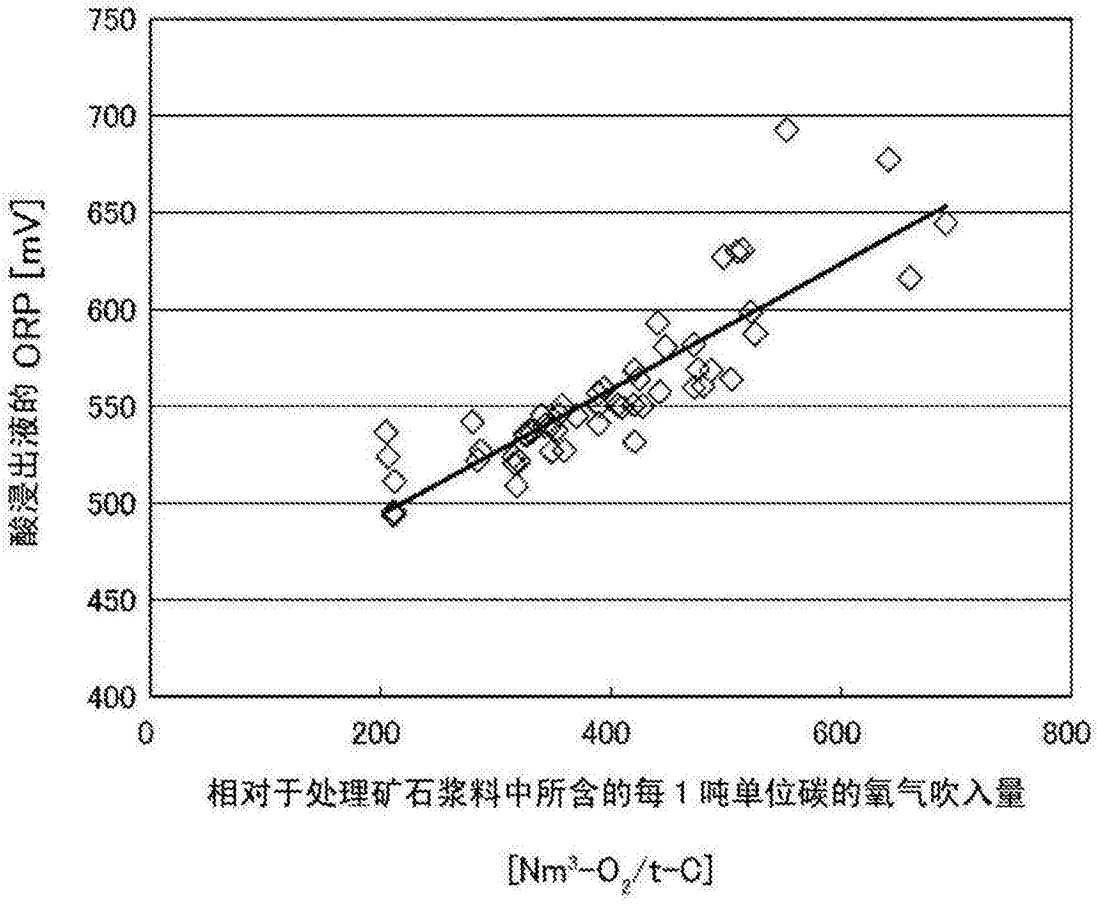

750
700
650
600
550
500
450
400
0
200
400
600
800
酸浸出液的 ORP [mV]
相对于处理矿石浆料中所含的每 1 吨单位碳的氧气吹入量
[Nm³-O₂/t-C]

图1

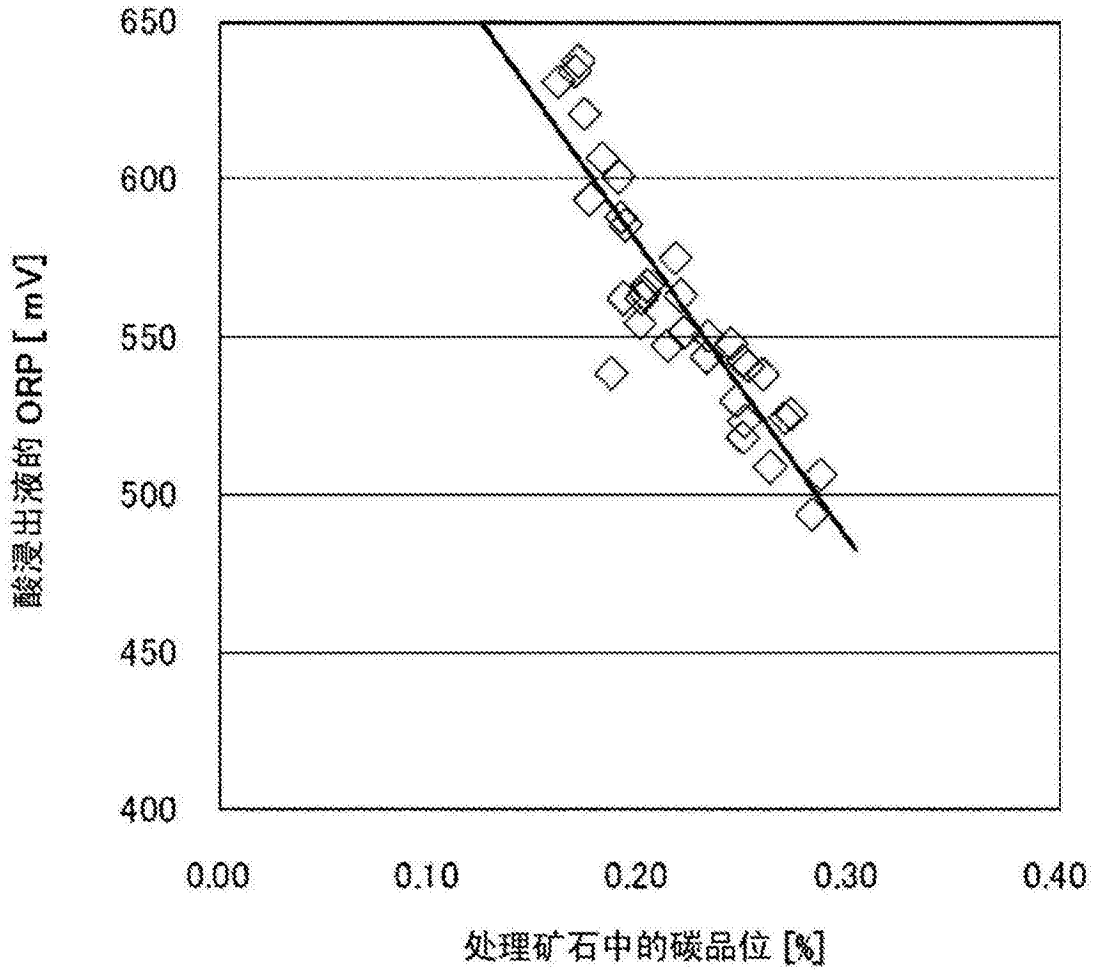

650
600
550
500
450
400
酸浸出液的 ORP [mV]
0.00
0.10
0.20
0.30
0.40
处理矿石中的碳品位 [%]

图2

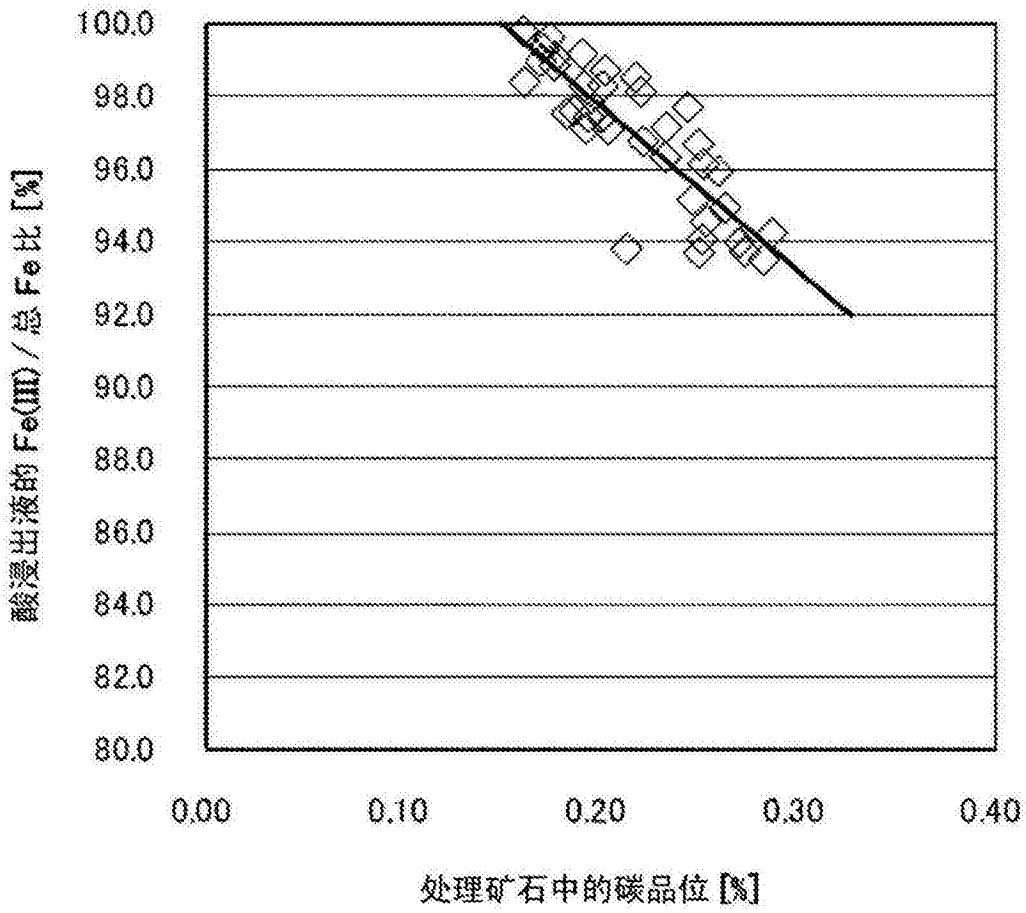

100.0
98.0
96.0
94.0
92.0
90.0
88.0
86.0
84.0
82.0
80.0
酸浸出液的 Fe(III) / 总 Fe 比 [%]
0.00
0.10
0.20
0.30
0.40
处理矿石中的碳品位 [%]

图3

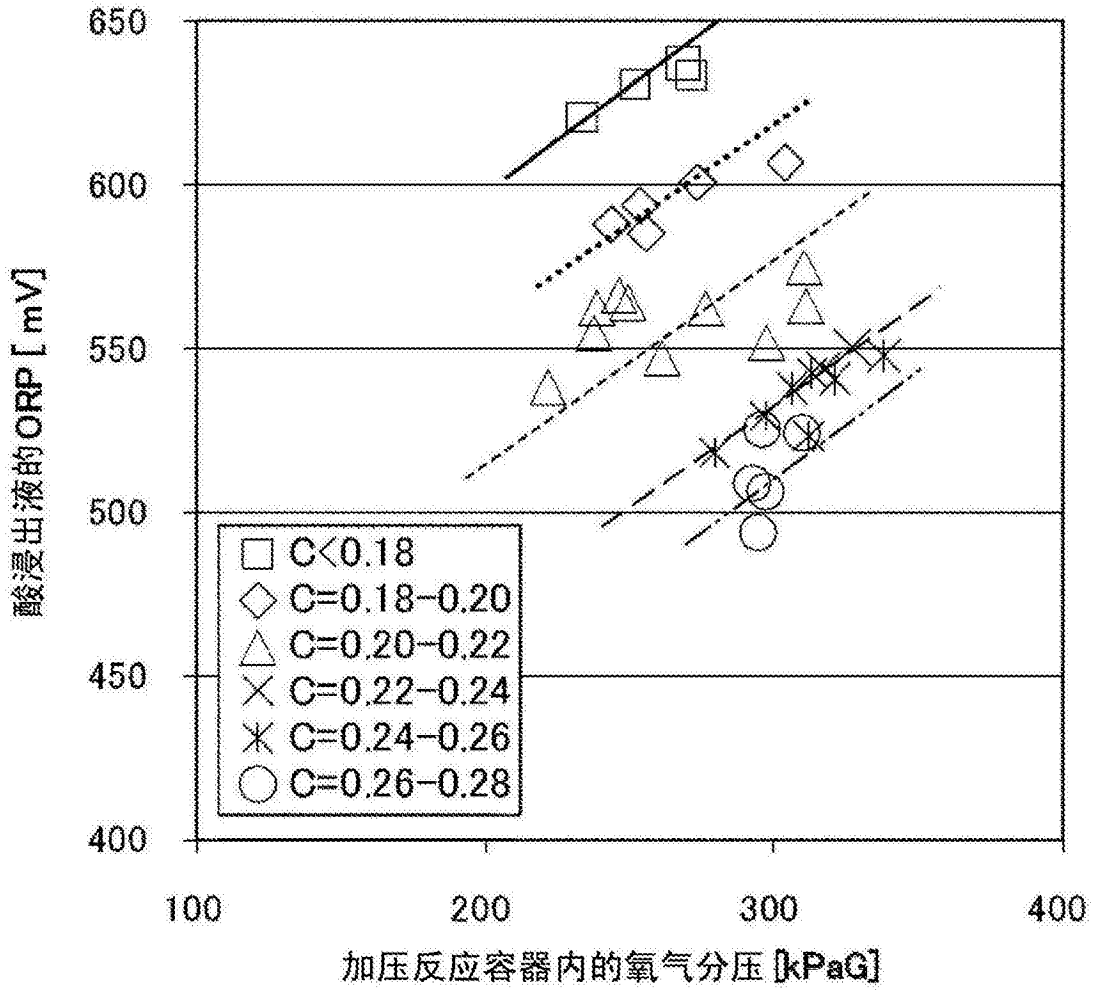

650
600
550
500
450
400
100
200
300
400
酸浸出液的ORP [mV]
加压反应容器内的氧气分压 [kPaG]
C<0.18
C=0.18-0.20
C=0.20-0.22
C=0.22-0.24
C=0.24-0.26
C=0.26-0.28

图4