



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102712965 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 16

(21) 申请号 201080036095. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 07. 14

G22B 3/10 (2006. 01)

G22B 23/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/225, 264 2009. 07. 14 US

12/835, 455 2010. 07. 13 US

(56) 对比文件

WO 2007/071020 A1, 2007. 06. 28,

CN 101285127 A, 2008. 10. 15, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 02. 14

审查员 徐方明

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/BR2010/000227 2010. 07. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/006223 EN 2011. 01. 20

(73) 专利权人 淡水河谷公司

地址 巴西里约热内卢

(72) 发明人 安东尼奥·克拉勒蒂佩雷拉

蒂亚戈·瓦伦廷贝尔尼

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 蔡胜有 董文国

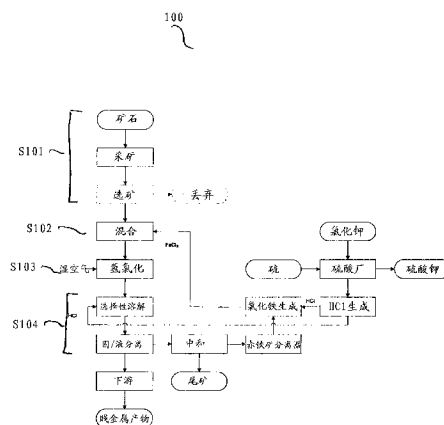
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

从氧化物矿石回收贱金属的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种从氧化物矿石回收有价值贱金属的方法,其中所述矿石含选自镍、钴和铜的第一组金属。所述方法包括:减小矿石粒径以适于后续单元操作,促成金属元素的接触,使矿石与水合或无水的氯化铁或氯化亚铁接触以产生矿石与铁(II或III)氯化物的混合物,使矿石与氯化铁或氯化亚铁的混合物经受足够的能量以使氯化物分解成氢氯酸和来自第二组的铁氧化物,形成其相应的氯化物,选择性地溶解所产生的贱金属氯化物,留下作为氧化物的和固态的金属,和从水溶液回收溶解的有价值贱金属。



1. 一种从包含选自铁、镁和铝中的第一金属和选自镍、钴和铜中的第二金属的氧化物矿石回收贱金属的方法,所述方法包括:

使所述氧化物矿石与氯化铁或氯化亚铁中的至少一种接触以产生所述氧化物矿石与铁氯化物的混合物;

向所述氧化物矿石中加入氧化剂;

将所述氧化物矿石与氯化铁或氯化亚铁中的至少一种以及所述氧化剂的混合物加热至 60°C 到 600°C 或 100°C 到 300°C 的温度以使所述氯化物分解成氢氯酸和赤铁矿;

使所述氢氯酸与所述第二金属的贱金属氧化物接触以形成第二金属氯化物;和

选择性地溶解所述第二金属氯化物,留下固态的第一金属氧化物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在使所述氧化物矿石与氯化铁或氯化亚铁中的至少一种接触前,将矿石粒径从 2mm 减至 0.050mm 或从 2mm 减至小于 0.5mm。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述氯化铁以 0.05 到 1.5 倍于氧化物矿石质量或 0.1 到 0.5 倍于氧化物矿石质量的比例加入。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述氯化亚铁以 0.05 到 1.5 倍于氧化物矿石质量或 0.1 到 0.5 倍于氧化物矿石质量的比例加入。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中以 0.0001 到 10 倍于所述矿石质量的比例向所述氧化物矿石中加入氧化剂以与所述氯化亚铁反应。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述氧化剂选自氧气、高锰酸钾、臭氧和过氧化氢。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中加热进行 0.5 小时到 12 小时的时间段。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括在所述混合物的加热期间加入水。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中所述水的加入还包括湿空气注入。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在所述第二金属氯化物的选择性溶解之前或期间中的至少之一时,将所述氧化物矿石堆积成堆并用包含最高 100g/L 的氢氯酸、pH 介于 1 到 3 之间的酸化水浸提。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括在选择性溶解所述第二金属氯化物之后的固-液分离步骤。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中使来自所述固-液分离步骤的尾矿与高强度磁场接触以分离赤铁矿。

13. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括:

通过再利用用于与所述氧化物矿石接触的氯化铁或氯化亚铁中的至少之一使再循环的赤铁矿与氢氯酸接触,以再生氯化铁或氯化亚铁;和

在再生氯化亚铁时,加入还原剂。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述还原剂包括金属铁。

从氧化物矿石回收贱金属的方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 2009 年 7 月 14 日提交的名为“Method for Extraction of Base Metal Value from Oxide”的美国临时专利申请 61/225,264 的优先权,通过引用将该申请全文并入本文中。

技术领域

[0003] 本公开涉及从氧化物类型材料回收有价值贱金属如镍、钴、铜等。

背景技术

[0004] 本领域技术人员可用若干方法来从氧化物矿石尤其是红土提取镍和其他贱金属。这些常规方法通常具有若干缺点,这些缺点使得从红土生产镍是一项困难的任务。

[0005] 因为没有常规方法可以完全普遍适用,所以镍红土的湿法冶金路线的选择高度依赖于矿特性。参数如灵活性、高回收率及能源、试剂和水的节省不仅是需要的,而且对于可行的湿法冶金设备来说是必要的。镍红土有几种可用的浸提选择,例如 Caron 方法(焙烧/还原/氨浸)或加压酸浸(PAL 或 HPAL- 高压酸浸),但这些浸提选择通常伴随高的运行和投资成本。人们还开发出其他选择,例如在搅拌罐中常压酸浸或堆浸以设法降低这些成本(McDonald and Whittington,2007 ;Whittington, McDonald, Johnson and Muir,2002)。

[0006] 虽然镍红土有商业可用的湿法冶金选择且该领域中有许多技术背景良好的发展,但这些选择仍然成本很大。高的投资和经济成本与镍提取目前所需的单元操作的数量及其复杂性有关。研究人员一直在努力寻找针对问题如高酸消耗、杂质提取、固/液分离等的解决方案。镍的湿法冶金纯化常涉及高体积和低浓度的有价值金属,故将大大增加总的运行成本。

[0007] 高酸消耗是红土浸提的操作成本的主要组成部分。在含铁的矿如褐铁矿或腐岩基质(二者均富含镁)中,镍和其他贱金属通常是结合的。因此,为有效地浸提这些元素,需要浸提铁和镁,铁和镁二者均可以大量得到,从而增大总酸消耗。这是常规常压浸提或堆浸操作的主要问题,如从全部可得到的文献中例如专利申请 WO/2010/000029、WO/2009/146518、WO/2009/018619、EP1790739 及许多其他专利申请可见。需要过量的酸来获得可采金属的高提取率。本领域技术人员已知,因为所有铁均水解,所以高压酸浸(PAL 或 HPAL)可处理高含铁矿石,但镁仍是问题。

[0008] 文件 WO 2010000029(BHP Billiton SSM)教导了一种通过堆浸和/或常压搅拌浸提从含镍氧化矿石回收镍和钴的方法,该方法一般包括以下步骤:混入含硫还原剂,所述还原剂选自不向含镍氧化矿石中引入铜的还原剂;用酸性浸提试剂浸提还原剂/矿石的混合物以产生富集浸提液,所述富集浸提液含镍、钴、基本上以亚铁形式存在的铁和其他可溶于酸的杂质;以及从所述富集浸提液回收镍和钴。

[0009] WO 2009146518-(VALE S. A.)描述了一种回收镍和钴并再生主要原材料的方法,该方法包括:在仅一个阶段中进行粒度分离、浸提、中和、产生混合氢氧化物沉淀(MHP),以

及亚硫酸镁的压力结晶。该方法提出了一种通过常压堆浸并分阶段加入矿石（按大小分开）和 H_2SO_4 而从红土矿回收镍和钴的方式，从而减少镍损失、简化中和流程并产生更纯净的 MHP。此方法路线被用于镍提取，包括从含高镁的红土矿提取镍。

[0010] WO 2009 018619 (BHP Billiton SSM) 描述了一种从红土矿中回收镍和钴的常压浸提方法，该方法包括以下步骤：提供红土矿的褐铁矿和腐岩矿部分；分别将褐铁矿和腐岩矿部分制成浆以产生褐铁矿浆和腐岩矿浆；从腐岩矿浆中分离任何褐铁矿类型的矿物以产生腐岩进料浆；将腐岩进料浆碾磨或湿磨；在初级浸提步骤中，用浓硫酸浸提褐铁矿浆；在基本上完成初级浸提步骤后，通过将腐岩进料浆与浸提的褐铁矿浆合并来将腐岩进料浆引入次级浸提步骤中的浸提过程，并释放硫酸以辅助浸提该腐岩进料浆，其中该腐岩进料浆在引入浸提过程前基本上不含任何褐铁矿类型的矿物。

[0011] EP 1790739 (Companhia Vale do Rio Doce) 披露了一种通过堆浸从红土矿提取镍、钴和其他金属的方法以及所获得的产物，其特征包括破碎、团聚、堆积和堆浸阶段的事实，此最后阶段为具有两个或更多个阶段的连续逆流堆浸系统，所述两个或更多个阶段由两相构成，一相由矿石或溶质构成，另一相由浸提液或溶剂构成，所述两相在所述阶段系列的相反末端处供给并以相反的方向流动。在此最后阶段中浸提停止后，移除其溶质并在第一位置处引入新的阶段，所述新的阶段由待由溶剂溶液浸提的新矿形成，所述溶剂溶液自最后阶段引入，其渗透过或流过所有前面的阶段，直至到达第一阶段，如果载有目标金属则经分离。

[0012] 用酸浸提氧化物贱金属的另一问题是中和以及固-液分离。需要中和剂如但不限于石灰、石灰石或氧化镁来提高溶液 pH 和从溶液水解一些杂质。此操作将产生氢氧化物，例如氢氧化铁，其使固-液分离非常麻烦。流变学也常常是问题。为避免该问题，需要高度稀释溶液，从而需要纯化更大量的贫液。

[0013] 因为镁含量可能过高，所以排出物处理也可能是问题。有若干从溶液移除镁的方法，但所有这些方法都伴随高成本。固体残渣也不非常稳定并需要大的尾矿池。

[0014] Berni 等的一件专利申请 WO/2009/026694 试图通过使 HCl 气体与氧化物矿石接触来解决上述问题。该专利申请利用铁、铝和镁氯化物可自可采金属选择性地分解然后回收 HCl 并产生纯净得多且不含铁、镁、锰或铝的待处理溶液的事实。该技术还产生稳定的固体残渣且量较小。

[0015] 使用 HCl 提取贱金属的主要障碍通常集中在使用高度耐腐蚀材料和控制氯化氢气体排放的需要上。

[0016] Gybson 和 Rice (1997) 示出了使用氢氯酸提取镍红土的优势。大量文献研究了氢氯酸的使用，近年来人们提出的若干基于新化学的新方法但仅仅在强氯化物液中实现。

发明内容

[0017] 本发明的各方面涉及一种受控的方法，所述方法促进 HCl 的原位生成、减少腐蚀问题，从而降低投资成本。将氯化铁或氯化亚铁与矿石团聚并随后经受铁氯化物的选择性水解。团聚和水解取决于铁氧化阶段并原位生成 HCl，该 HCl 攻击贱金属氧化物，从而形成金属氯化物。这些氯化物随后溶解在水中，生成不含铁和铝的浸提排出物。因为不再需要铁移除阶段，所以该排出物可然后经受任何已知并更简化的纯化技术。

[0018] 本发明的方面通过使用氯化铁或氯化亚铁的间接氢氯化减小了使用直接 HCl 浸提氧化物矿石的影响。因此, HCl 的使用限于较小的单元操作, 从而降低了总成本、减少了维护。

[0019] 根据本发明的各方面, 提供了一种自氧化物矿石回收有价值贱金属的方法。根据各方面, 矿石包含第一金属和第二金属, 第一金属选自铁、镁和铝中的至少一种, 第二金属选自镍、钴和铜。所述方法可包括以下步骤: 减小矿石粒径以适于后续单元操作, 促成金属元素的接触, 使矿石与水合或无水的氯化铁或氯化亚铁中的至少一种接触以产生矿石与铁(II 或 III) 氯化物的混合物, 矿石与氯化铁或氯化亚铁的混合物经受足够的能量以使氯化物分解成氢氯酸和铁氧化物(优选赤铁矿), 使该易于形成的氢氯酸与来自上述第二组的贱金属氧化物接触, 形成它们对应的氯化物, 和选择性地溶解所产生的贱金属氯化物, 从而作为氧化物以固态留下来自第一组的金属。所述方法还可包括从水溶液回收溶解的贱金属的方法。

附图说明

[0020] 图 1 为根据本发明的各方面从红土矿提取贱金属的方法的示意图;

[0021] 图 2 为示出根据本发明的各方面利用氯化铁的间接氢氯化的吉布斯自由能行为和温度关系的曲线图; 和

[0022] 图 3 为示出根据本发明的各方面利用氯化亚铁的间接氢氯化的吉布斯自由能行为和温度关系的曲线图。

具体实施方式

[0023] 本发明的方面涉及一种从氧化物材料回收有价值贱金属尤其是例如在红土矿中发现的金属如镍、钴和铜的方法。

[0024] 根据本发明的方面, 将氧化物材料例如红土矿与氯化铁或氯化亚铁混合, 通过间接氢氯化产生含贱金属氯化物如镍、钴和铜的不含铁、铝和镁的溶液, 如下面的式(1)至(3)所述。

[0025] 图 1 为根据本发明的各方面从红土矿提取贱金属的方法 100 的示意图。如下面结合图 1 更详细地描述的, 可在与氯化铁或氯化亚铁混合之前一开始将氧化物材料破碎或粒化以释放贱金属氧化物, 如步骤 S101 所示。可将该颗粒减小的氧化物材料与氯化铁或氯化亚铁混合并与无机酸团聚(如果必要的话), 如步骤 S102 所示。根据各方面, 使所述颗粒减小的矿石与氯化铁或氯化亚铁的混合物与足够的湿空气在高温下接触以使贱金属转化为氯化物, 铁、铝和镁转化为其相应的氧化物, 如步骤 S103 所示。图 2 和 3 示出使用氯化铁和氯化亚铁二者进行氢氯化的吉布斯自由能行为。为获得不含铁、不含铝并且不含镁的溶液, 可向转化的矿石中加入水使 pH 介于约 8 和 2 之间。pH 可用无机酸例如氢氯酸控制以避免新形成的氧化物浸出。

[0026] 根据本发明的方面, 在固-液分离(例如步骤 S104 所示)后, 溶液因此变得不含铁、不含铝并且不含镁。溶解的贱金属可然后通过本领域技术人员已知的各种方法纯化成可出售的产品。在适当洗涤残余溶液后, 可使固-液分离的固体部分经受高强度磁分离以将赤铁矿与其他氧化物分离开。可任选地需要中和。然后可使赤铁矿与氢氯酸接触以产生

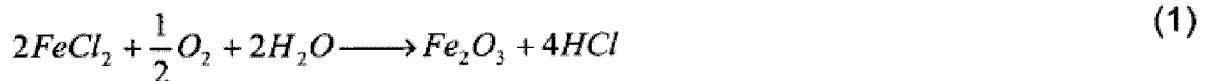
氯化铁和水。为产生氯化亚铁,可向系统中加入还原剂例如但不限于铁。

[0027] 根据本发明的方面,矿石从矿山采取以为选矿厂提供原矿。原矿可然后经准备以进给到提取厂中。为此,优选将矿石的尺寸减小到适宜的尺寸以释放贱金属氧化物以适于间接氢氯化 and 有效地溶解。根据本发明的方面,矿石尺寸可保持在 2mm 到 0.050mm 之间,任选地小于 0.5mm。这些尺寸可通过熟知并在文献中有述的不同常规单元操作获得,例如但不限于破碎和碾磨。可将矿石分离成两部分:富镍且尺寸约如上所述的第一部分,和贫镍的另一部分。贫镍的矿石部分可被弃去。应指出,上面讨论的部分和尺寸是示例性的,本领域技术人员可提供不同尺寸的更多或更少部分。

[0028] 根据本发明的方面,在减小尺寸后,将矿石与足以完全氢氯化可采贱金属的氯化铁或氯化亚铁混合或团聚。氯化铁或氯化亚铁可以例如 0.05 到 1.5 倍于矿质量、任选地 0.1 到 0.5 倍于矿质量的比例加入。还可任选地加入水或无机酸以改善团聚。如果使用氯化亚铁,则还可向矿加入氧化剂,例如但不限于氧、高锰酸钾、臭氧或过氧化氢。氧化剂可以与氯化亚铁相似的质量比例范围加入。应指出,氯化铁或氯化亚铁可通过任何可得到的源获得。

[0029] 根据本发明的方面,氧化剂与氯化亚铁反应,形成赤铁矿和 HCl,如下面的反应所示。

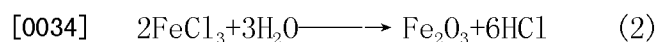
[0030]



[0031] 根据本发明的方面,出于动力学原因,该反应所需的温度范围可在 60°C 到 600°C 之间,任选地约 100°C 到约 300°C 之间。停留时间可在约 0.5 小时到 12 小时之间,任选地 1 小时到 2 小时之间。

[0032] 当使用氯化铁时,氧化剂可能不必要。经适当团聚的矿石被带到水解阶段,通常但不限于窑,在这里,矿经受在其下氯化铁和 / 或亚铁分解的条件,产生稳定的赤铁矿或其他水合铁氧化物和 HCl。在此步骤期间,团聚的矿然后经受 60°C 到 600°C 之间的高温,持续最少约 5 分钟、最多约 24 小时。可能需要加入足量水,但矿石水分中可能已经存在足够的水。

[0033] 氯化铁的分解反应可如下所示描述。



[0035] 此第二反应历程所需的温度范围可在 60°C 到 600°C 之间,任选地约 150°C 到 350°C 之间。停留时间要求可能与氯化亚铁的停留时间要求相同。

[0036] 因此,由式 (1) 和 (2) 所示的反应显见,必须向系统提供足够的水以确保适当的水解。矿游离水分可因此被控制在 1% 到 20% (m/m) 之间,也可向系统加入水蒸气来提供足够的水。

[0037] 在团聚的矿石内如上式 (1) 和 (2) 中所述生成的 HCl 被用来形成有价值贱金属氯化物,如下面针对形成氧化物 MO 的一般过渡金属 M 所示:



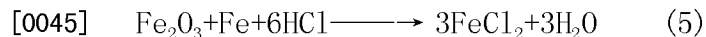
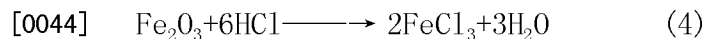
[0039] 根据本发明的各方面,新形成的氯化物可溶于水中,但金属 M 如铁、铝和镁已经呈氧化物的稳定形式。因此,式 (3) 将产生不含铁、镁和铝的排出物,该排出物易于通过文献中可得到的及本领域技术人员已知的各种方法纯化。

[0040] 根据本发明的各方面,在结束如前所述氯化之后,可将矿石堆积成堆并用 pH 至少为 7 的酸化水浸提。任何无机酸均可使用,例如硫酸、硝酸或氢氯酸。根据各方面,酸含量可至高为 100g/L,但 pH 可被保持在约 1 到约 3 之间。浸提液补充酸后可被再循环以提高可采金属浓度。溶解可采金属的另一可能方式是通过搅拌罐,pH 保持相同的范围。停留时间可确定在约 5 分钟到约 24 小时之间,任选地 30 分钟到 120 分钟之间。此外,溶液可被加热以提高溶解动力学,固体百分数可被保持在约 5%到约 50%之间,取决于需要的溶液浓度。任选地,固体百分数可在 15%到 35%范围内。应指出,也可采用本领域技术人员已知的任何其他溶解形式。

[0041] 根据本发明的各方面,在适当的溶解和固-液分离后,可使用任何下游纯化方法。根据各方面,无需铁移除阶段和铝移除阶段,也无需进行排出物处理以移除镁或锰,这是因为这些元素已经作为氧化物稳定在炉中。

[0042] 根据本发明的各方面,在首先经洗涤以移除残余的贱金属溶液后,可使自固-液分离产生的尾矿与高强度磁场接触。也可能需要中和,但可能不需要。磁场将把赤铁矿与其他氧化物分离开。应指出,可使用本领域技术人员已知的其他分离方法代替磁分离器。

[0043] 根据本发明的各方面,为产生氯化铁或氯化亚铁,可使赤铁矿与氢氯酸接触,从而产生所选的铁氯化物,如下式所述:



[0046] 应指出,可使用任何还原剂例如金属铁(Fe)来形成氯化亚铁。还可通过使金属铁与氢氯酸在氧化条件下接触来产生氯化铁。氢氯酸可通过使氯化物盐如氯化钠、氯化钾与酸如硫酸反应来产生。根据各方面,可使用氯化钾作为氯化物盐。氯化钾与硫酸反应产生干燥的氢氯酸(例如无水)和硫酸钾,硫酸钾是一种有用的副产物。

[0047] 根据本发明的各方面,该技术的优势之一在于,HCl 以受控的形式使用,从而减少了对昂贵装置的需要。需要的是较价廉的结构材料和较简单的装置。气-固相互作用不是什么大问题,因为 HCl 在团聚的矿内生成,从而在整个材料中扩散。这样,水解阶段可采用简单的窑如但不限于回转窑,从而降低投资成本。因为没有高氯化物溶液产生,所以下游装置也较简单。

[0048] 根据本发明的方法的各方面提供了用氯化物提取贱金属的优势,同时消除了其缺点之一,即对特殊工程和结构材料的需要。

[0049] 此外,如下特征也可概括本发明的各方面的益处:i) 增加有价值金属如铜、镍和钴的提取;ii) 更好的矿床开采;iii) 减少酸消耗;iv) 更好的浆料沉降性;v) 减少絮凝剂的消耗;vi) 不需要腐岩/褐铁矿分离;vii) 受控的 HCl 使用;viii) 工程简单;ix) 操作简单;和 x) 减少投资成本。下面的实施例示出根据本发明的各方面的实验方法。

[0050] 实施例 1

[0051] 将 100g 褐铁矿类型的矿石与包含 1.03% Ni、35.06% Fe、12% Si、4.05% Mg、1.94% Al、0.64% Mn 和 0.065% 钴的红土矿以及 10g 六水合氯化铁于 400°C 混合 180 分钟。提取结果见下表 1 中。

[0052] 表 1- 实施例 1 的提取结果

[0053] 元素提取

	Al	Co	Fe	Mg	Mn	Ni
[0054]	0.10%	98.10%	0.50%	0.30%	0.40%	95%

[0055] 实施例 2

[0056] 使红土矿料于 300°C 和湿空气注入下经受 90 分钟间接氢氯化。样品含 2.01% Ni、0.073% Co、49.1% Fe、3.07% Mg 和 06% SiO₂。实验结果示于下表 2 中。

[0057] 表 2- 实施例 2 的提取结果

[0058] 元素提取

	Al	Co	Fe	Mg	Mn	Ni
[0059]	0.08%	94.12%	1.50%	0.21%	0.29%	96.70%

[0060] 虽然结合上面给出的示例性方面描述了本发明,但无论已知的还是目前无法预料的还是目前可能无法预料的各种替代方案、修改、变型、改进和 / 或实质等价物对于本领域中具有至少普通技术的人员来说均可能成为显然的。因此,上面给出的本发明的示例性方面意在示意而非限制。可作各种改变而不偏离本发明的精神和范围。因此,本发明意在涵盖所有已知的或后续开发的替代方案、修改、变型、改进和 / 或实质等价物。

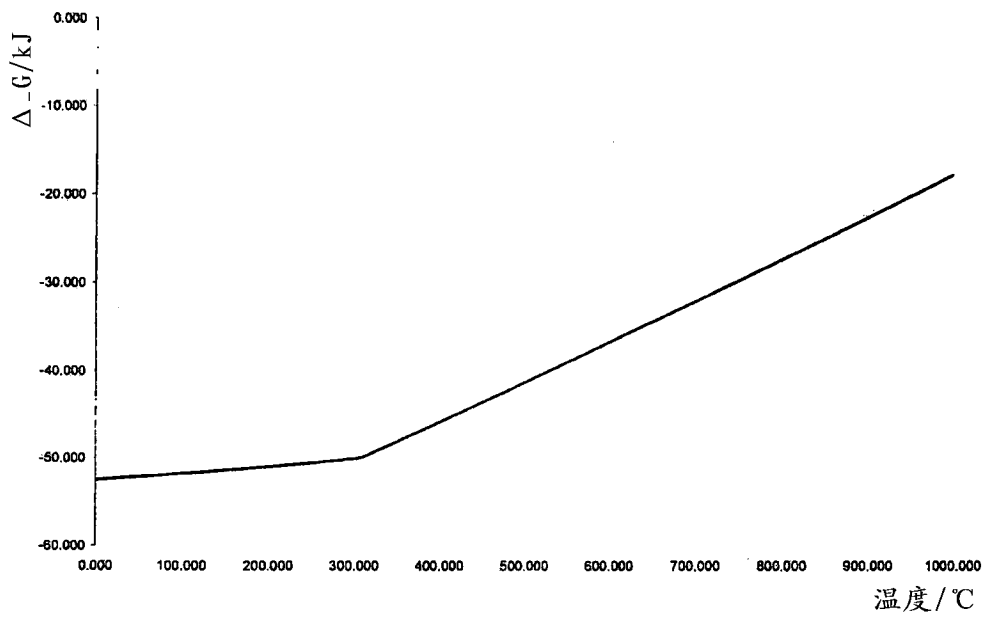


图 2

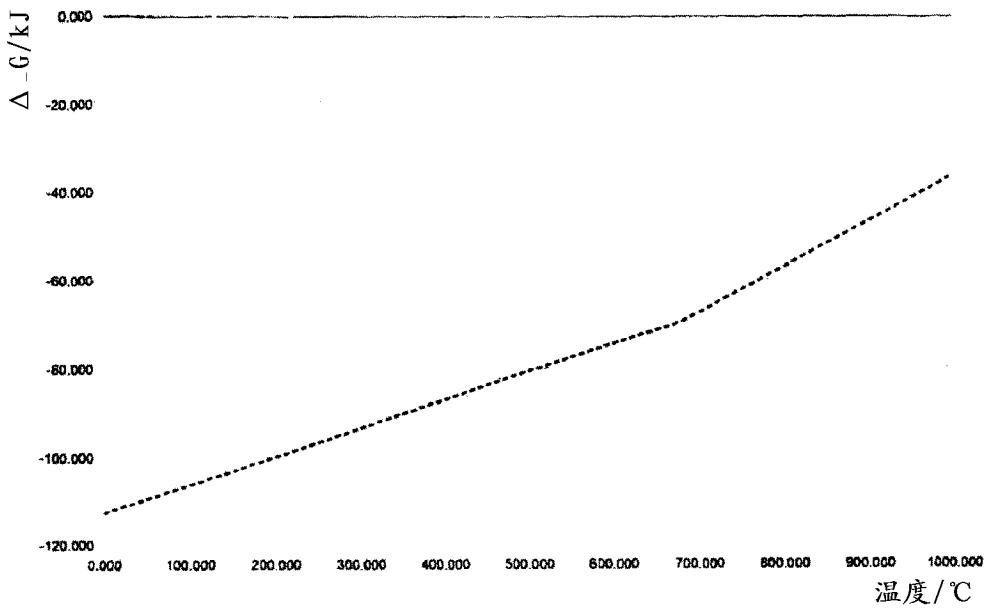


图 3