



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102994746 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 27

(21) 申请号 201210474439. 9

(22) 申请日 2012. 11. 21

(71) 申请人 广西藤县雅照钛白有限公司

地址 543312 广西壮族自治区梧州市藤县濠江镇

(72) 发明人 容小邕 梁兴泉

(74) 专利代理机构 广西南宁明智专利商标代理有限公司 45106

代理人 冯菁

(51) Int. Cl.

C22B 3/06 (2006. 01)

C22B 23/00 (2006. 01)

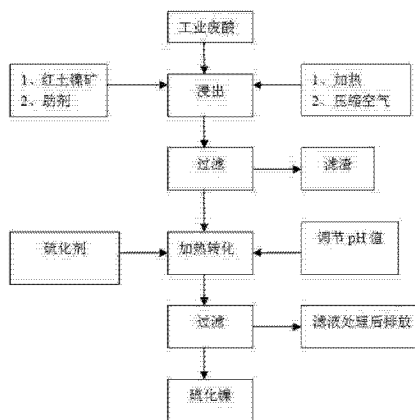
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

## (54) 发明名称

工业废酸制取硫化镍精矿的方法

## (57) 摘要

本发明提供了一种由工业废酸制取硫化镍精矿的方法。具体技术方案是：采用工业废酸浸泡红土镍矿，升温搅拌浸提一段时间后，加入助剂，吹入压缩空气或氧气，反应一段时间后过滤，滤液升温到指定温度后加入硫化剂，搅拌并保温一段时间后过滤，得到硫化镍精矿。本发明是一条综合利用工业废酸的有效途径，既能变废为宝，又能降低湿法冶炼生产硫化镍精矿的成本，并且减少了大气污染，可产生很好的经济效益。



1. 一种由工业废酸制取硫化镍精矿的方法,其特征在于:采用工业废酸与红土镍矿混合,调成浆状后,在  $60 \sim 110^{\circ}\text{C}$  下浸提  $20 \sim 120$  分钟,加入助剂,调节  $\text{pH}=0.5 \sim 4.5$ ,然后在保温条件下吹入压缩空气或氧气,继续反应  $0.5 \sim 5$  小时后过滤,滤液放入反应釜,启动搅拌并加热到  $40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ ,加入硫化剂,继续搅拌并保温  $0.5 \sim 5$  小时,过滤,滤渣为硫化镍精矿;

所述的废酸重量浓度是  $10\sim 50\%$ ,用量为红土镍矿的  $2 \sim 7$  倍。

2. 根据权利要求 1 所述的由工业废酸废酸制取硫化镍精矿的方法,其特征在于:所述的工业废酸为硫酸法生产钛白粉产生的废酸、湿法炼铜工业产生的废酸、钢铁及其制品、机械等行业清洗产生的废酸、电镀行业产生的废酸和钾长石粉工业废酸中的一种或它们的组合物。

3. 根据权利要求 1 所述的由工业废酸制取硫化镍精矿的方法,其特征在于:所述的浸提方式为常压浸提。

4. 根据权利要求 1 所述的由工业废酸制取硫化镍精矿的方法,其特征在于:所述的助剂为硫酸钾、氯化钾、硝酸钾、氢氧化钾、磷酸钾、硫酸钠、氯化钠、硝酸钠、氢氧化钠、磷酸钠、硫酸铵、氯化铵、硝酸铵和磷酸铵中的一种或它们的组合物,加入量为红土镍矿重量的  $1 \sim 15\%$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的由工业废酸制取硫化镍精矿的方法,其特征在于:所述的调节  $\text{pH}$  采用碱性物质,所述的碱性物质为氢氧化钠、氨水、碳酸钠、碳酸氢钠和碳酸钙中的一种或它们的组合物。

6. 根据权利要求 1 所述的由工业废酸制取硫化镍精矿的方法,其特征在于:所述的过滤方式为直接过滤或降温过滤。

7. 根据权利要求 1 所述的由工业废酸制取硫化镍精矿的方法,其特征在于:所述的硫化剂为硫化钙、硫化镁、硫化钡、硫化亚铁、硫化铝、硫化锌、硫化铜、硫化锰、硫化铅、硫化锡、硫化铵和它们的二硫化物或多硫化物中的一种或它们的组合物;加入硫化剂的量为滤液中镍离子含重量的  $0.5 \sim 5$  倍。

## 工业废酸制取硫化镍精矿的方法

### 技术领域

[0001] 本发明提供了一种由工业废酸制取硫化镍精矿的方法,属于工业废酸综合利用及金属镍的湿法冶金领域。

### 背景技术

[0002] 硫酸法生产钛白粉行业、湿法炼铜工业、电镀行业、钢铁及其制品,机械等行业清洗都产生了大量的废酸,如果这些废酸不处理直接排放,将对环境产生强大的破坏。为了处理废酸,降低其对环境的危害,人们想出了很多可行的方法。其中中和排放是一种比较简便的方法,中和排放是指往废酸中加入石灰或碳酸钙等中和剂中和废酸,使废液 pH 值达到或接近中性后排放,此类方法产生大量低值的石膏,由于石膏用途少,又面临跟其他石膏生产企业的竞争,因此销路是比较困难的问题,而且大量石膏的堆存及运输成本比较高,将会增加生产企业的成本。浓缩废酸回收利用,是一个不错的选择,但浓缩废酸需要耐腐蚀性强的设备及蒸发水分来达到浓缩的目的将耗费很大的能源,也会增加生产企业的运营成本。相比之下,工业废酸直接利用于湿法冶金,由于不需要对工业废酸进行浓缩等工序,而且使用废酸,将大大降低冶金企业的成本而受到人们竞相研究的对象。

[0003] 镍(Nickel)是一种银白色金属,密度 8.9g/cm<sup>3</sup>,熔点 1445℃,沸点 2730℃。质坚硬,具有磁性和良好的可塑性。有好的耐腐蚀性,在空气中不被氧化,又耐强碱。因此广泛应用于生产不锈钢和其它抗腐蚀合金。镍的冶炼方法有:1. 火法冶炼铁镍 2. 高压酸浸法。近几年红土型镍矿高压酸浸技术项目的详细可行性研究报告,将钴的价值计算在内,每磅镍的生产成本均在 1.4 美元以下。因此,红土型镍矿开发利用的技术中心已由火法转为湿法的酸浸金属。但高压酸浸法也有不足之处,如高压需要耐高压设备,设备投资大,高压意味着高能耗,高压环境下生产的安全性低。因此人们在高压酸浸技术的基础上加以研究,提出了常压酸浸技术。如专利 CN200510010916.6 (从红土镍矿酸浸液中获得硫化镍的方法)提供一种从红土镍矿酸浸液中获得硫化镍的方法,其特征在于:调整常压酸浸后的浸出液 pH 值  $\geq 1.7$ ,在浸出液中按镍:硫化碱 = 1 : 3 - 8 的质量比加入硫化碱,搅拌混匀,控制镍离子浓度小于 0.02 克 / 升时,过滤;滤渣按固液比为 1 : 2 的量,加水调浆、洗涤、过滤后,即得硫化镍产品。专利 CN200810031703.5 (一种采用硫化沉淀从红土镍矿浸出液中富集镍钴的方法)提供了一种从红土镍矿浸出液中富集镍钴的方法,包括酸浸液浓缩、pH 值调整,采用复合硫化剂沉淀、固液分离、洗涤、滤液处理。调整红土镍矿的酸浸液的 pH 值到设定值,缓慢加入复合硫化剂,使浸出液的 pH 值保持不变或缓慢变化,得到富集镍钴的硫化物产品。上述方法采用常压酸浸红土镍矿法生产硫化镍精矿,相比高压酸浸法有了很大的进步,成本相对也较低,但也存在不足的地方,比如:1. 沉淀步骤采用简单的沉淀剂如硫化钠,硫化钾等,将产生大量污染环境的硫化氢气体,降低硫离子的使用率,导致加入的硫化剂量大,成本升高。2. 酸浸采用的是普通工业无机酸,成本相对高 3. 红土矿中含有大量的铁元素,酸浸浸出液含有硫酸铁、硫酸亚铁、硫酸镍等,它们都易溶于水,酸浸出液除铁非常麻烦。采用浓缩酸浸液来达到析出硫酸铁、硫酸亚铁晶体而除铁的目的,设备投入大,能

耗高,增加工序导致劳动强度增大。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的针对酸浸法由红土镍矿生产硫化镍现有技术的不足,提出了一种由工业废酸制取硫化镍精矿的方法。本发明是一条解决工业废酸综合利用难题的新途径,运用本方法,无需对工业废酸进行浓缩提高浓度,也不用净化除杂,减少了浓缩、净化工序,废酸综合利用的成本大大降低。同时运用本方法生产硫化镍精矿,成本低,使用的沉淀剂用量少,污染少。

[0005] 本发明是这样实现的:采用工业废酸与红土镍矿混合,调成浆状后,在 60 ~ 110℃ 下浸提 20 ~ 120 分钟,加入助剂,调节 pH=0.5 ~ 4.5,然后保温条件下吹入压缩空气或氧气,继续反应 0.5 ~ 5 小时后过滤,滤液放入反应釜,启动搅拌并加热到 40 ~ 100℃,加入硫化剂,继续搅拌并保温 0.5 ~ 5 小时,过滤,滤渣为硫化镍精矿。

[0006] 所述的工业废酸重量浓度为 10% ~ 50%,废酸的用量为红土镍矿的 2 ~ 7 倍。

[0007] 所述的工业废酸为硫酸法生产钛白粉产生的废酸、湿法炼铜工业产生的废酸、钢铁及其制品、机械等行业清洗产生的废酸、电镀行业产生的废酸和钾长石粉工业产生的废酸中的一种或它们的组合物。

[0008] 所述的浸提方式为常压浸提。

[0009] 所述的助剂为硫酸钾、氯化钾、硝酸钾、氢氧化钾、磷酸钾、硫酸钠、氯化钠、硝酸钠、氢氧化钠、磷酸钠、硫酸铵、氯化铵、硝酸铵和磷酸铵中的一种或它们的组合物,加入量为红土镍矿重量的 1 ~ 15%。

[0010] 一般红土镍矿中镍重量含量为 1-3% 左右,分为高铁低镁的褐铁矿层和高铁高镁的硅镁镍层以及两者之间的过渡层三种类型,通常高铁低镁的褐铁矿层镍含量较低,耗酸较少,高铁高镁的硅镁镍层镍含量高,耗酸量也大。本发明采用的废酸可以根据镍含量进行调整,镍含量高的红土镍矿可以采用高浓度的废酸,例如 1% 含量的镍重量含量可以用 10-15% 的废酸,3% 镍含量可以采用重量含量 15-50% 的废酸。

[0011] 所述的调节 pH 的物质采用碱性物质,所述的碱性物质为氢氧化钠、氨水、碳酸钠、碳酸氢钠和碳酸钙中的一种或它们的组合物。

[0012] 所述的过滤方式为直接过滤或降温过滤。

[0013] 所述的硫化剂为硫化钙、硫化镁、硫化钡、硫化亚铁、硫化铝、硫化锌、硫化铜、硫化锰、硫化铅、硫化锡、硫化铵和它们的二硫化物或多硫化物中的一种或它们的组合物;加入硫化剂的量为滤液中镍离子含重量的 0.5 ~ 5 倍。

[0014]

表 1:酸浸法生产硫化镍精矿不同工艺路线比较表

项目	现有技术	本发明技术
使用的酸	使用普通工业无机酸	使用工业废酸,综合利用废酸,变废为宝,镍的冶炼成本低。
使用的沉淀剂	为硫的碱金属盐,易产生大量污染环境的硫化氢气体,用量大。	使用特殊的硫化剂,几乎无硫化氢气体生成,硫化剂无损失,成本低。
除铁方式	浸出后再沉淀分离,增加设备及操作,并导致镍回收率下降	加入助剂及通入空气或氧气减少了铁的浸出、浸出液中的铁含量,镍回收率高。

与现有技术相比,本发明有如下优点:

1. 采用工业废酸代替普通无机酸浸提红土镍矿生产硫化镍精矿,解决了废酸综合利用

的难题,生产成本低,所用设备简单。

[0015] 2. 工业废酸直接综合利用,不需要浓缩到一定浓度,也不需要净化除杂,减少了浓缩、净化设备,降低了能耗。

[0016] 3. 浸提后期加入助剂及氧化剂,大大减少了铁的浸出,降低了浸提液中铁的含量,使浸提液无需另外进行除铁处理,减少除铁工艺,降低生产劳作强度。

[0017] 4. 采用特殊硫化剂,避免了转化过程中硫化氢的释放,既保护了车间和大气环境,又减少了硫化剂的损失,降低生产成本。

## 附图说明

[0018] 图 1 是本发明由工业废液制取硫化镍精矿的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0019] 实施例 1 (实施例中所有的酸和镍的含量均为重量含量)

1000Kg 红土镍,加入 3300Kg 含酸 21% 的钛白废酸,开启搅拌调成浆状,升温到 80℃,常压搅拌浸提 45 分钟,加入 150Kg 硫酸钠固体,加入氢氧化钠调节 pH=4.2,吹入压缩空气,继续反应 1.5 小时,降温到 40℃后过滤,滤液放入反应釜,搅拌下加热到 80℃,加入 200Kg 粉状硫化亚铁,保温反应 3 小时后降温到 50℃,过滤,滤渣即为硫化镍精矿,镍含量为 11.0%。

[0020] 实施例 2

1000Kg 红土镍,加入 4000Kg 含硫酸 18% 的电解铜工业废酸,开启搅拌调成浆状,升温到 80℃,常压搅拌浸提 60 分钟,加入 100Kg 氯化钾固体,加入氢氧化钠调节 pH=3.0,吹入压缩空气,继续反应 2 小时,过滤,滤液放入反应釜,搅拌下加热到 90℃,加入 160Kg 粉状硫化钙,保温反应 3 小时后降温到 50℃,过滤,滤渣即为硫化镍精矿,镍含量为 12.1%。

[0021] 实施例 3

1000Kg 红土镍,加入 6300Kg 浓度为 15% 的钢铁制品清洗产生的废酸,开启搅拌调成浆状,升温到 80℃,常压搅拌浸提 60 分钟,加入 100Kg 硫酸铵固体,加入氢氧化钠调节 pH=3.0,吹入压缩空气,继续反应 2 小时,过滤,滤液放入反应釜,搅拌下加热到 90℃,加入 150Kg 粉状 1:1 硫化铵和多硫化铵,保温反应 4 小时后降温到 50℃,过滤,滤渣即为硫化镍精矿,镍含量为 10.9%。

[0022] 实施例 4

1000Kg 红土镍,加入 4500Kg 20% 的钾长石粉工业废酸,开启搅拌调成浆状,升温到 80℃,常压搅拌浸提 60 分钟,加入 100Kg 氯化铵固体,加入氢氧化钠调节 pH=1.0,吹入压缩空气,继续反应 2 小时,过滤,滤液放入反应釜,搅拌下加热到 90℃,加入 50Kg 粉状硫化锌,保温反应 3 小时后降温到 50℃,过滤,滤渣即为硫化镍精矿,镍含量为 12.3%。

[0023] 实施例 5

1000Kg 红土镍,加入 6000Kg 17% 的电镀行业废酸,开启搅拌调成浆状,升温到 80℃,常压搅拌浸提 120 分钟,加入 60Kg 磷酸铵固体,加入氢氧化钠调节 pH=4.5,吹入压缩空气,继续反应 4 小时,过滤,滤液放入反应釜,搅拌下加热到 95℃,加入 280Kg 粉状 1:1 硫化铵和硫化锌,保温反应 3 小时后降温到 50℃,过滤,滤渣即为硫化镍精矿,镍含量为 9.8%。

[0024] 实施例 6

1000Kg 红土镍, 加入 4500Kg15% 的钛白废酸, 开启搅拌调成浆状, 升温到 110℃, 常压搅拌浸提 20 分钟, 加入 40Kg 磷酸钾和 60kg 氯化铵, 加入氢氧化钠调节 pH=1.5, 吹入压缩空气, 继续反应 2 小时, 过滤, 滤液放入反应釜, 搅拌下加热到 90℃, 加入 200Kg 粉状硫化锌, 保温反应 3 小时后降温到 50℃, 过滤, 滤渣即为硫化镍精矿, 镍含量为 13.6%。

[0025] 实施例 7

1000Kg 红土镍, 加入 5000Kg21% 的钛白废酸, 开启搅拌调成浆状, 升温到 100℃, 常压搅拌浸提 30 分钟, 加入 60Kg 硫酸钠和 20kg 氯化铵混合物, 加入氢氧化钠调节 pH=4.2, 吹入压缩空气, 继续反应 2.5 小时, 降温到 40℃ 后过滤, 滤液放入反应釜, 搅拌下加热到 80℃, 加入 280Kg 粉状的硫化钡和硫化镁的混合物, 保温反应 3 小时后降温到 50℃, 过滤, 滤渣即为硫化镍精矿, 镍含量为 12.5%。

[0026] 上述实施例得到的硫化镍精矿可以直接用于提炼金属镍。

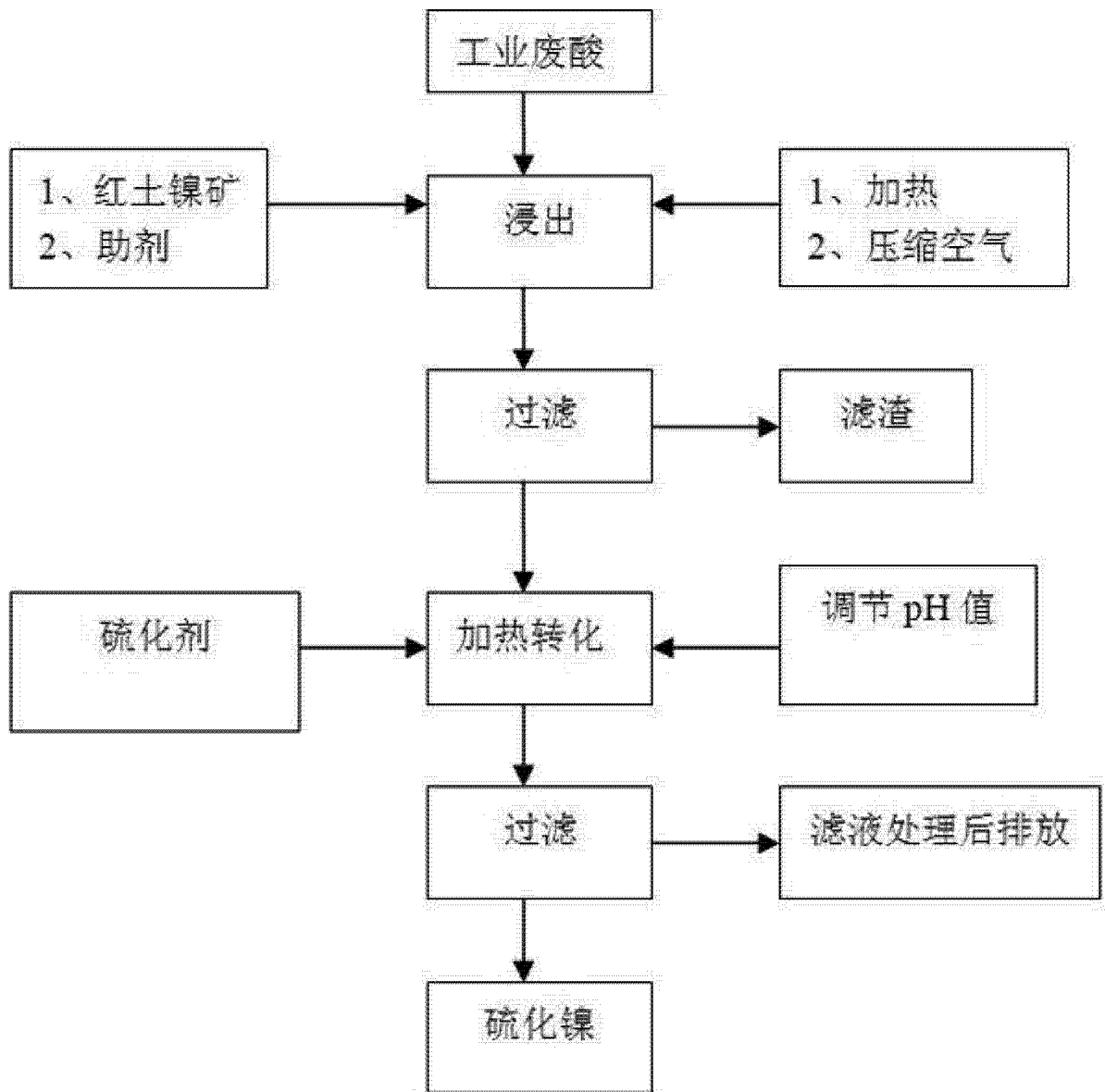


图 1