

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22B 3/06 (2006.01)

C22B 23/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810031602.8

[43] 公开日 2008年11月5日

[11] 公开号 CN 101298638A

[22] 申请日 2008.6.27

[21] 申请号 200810031602.8

[71] 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市麓山南路1号

[72] 发明人 李新海 李金辉 胡启阳 王志兴

郭华军 符芳铭 杜朝军

[74] 专利代理机构 中南大学专利中心

代理人 龚灿凡

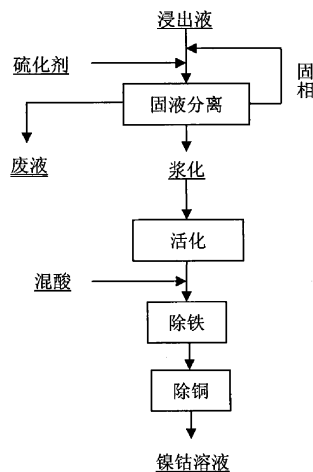
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

[54] 发明名称

一种从红土镍矿浸出液分离富集镍钴的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种从红土镍矿浸出液分离富集镍钴的方法，将红土镍矿浸出液与矿渣固液分离后，向浸出液中加入硫化剂，反应沉淀后固液分离，沉淀固体用新浸出液进行洗涤得硫化物沉淀；硫化物沉淀浆化后，加入硫酸和硝酸混酸溶液氧化浸出；采用针铁矿法对上级酸浸液除铁；加入硫代硫酸钠溶液进行除铜；所得滤液即为镍钴富集溶液。与现有技术相比，本方法在常温、常压下进行，无须使用高压釜，设备投资少，运行费用低；工艺路径简单，流程短，生产规模大小可控；工艺中所用的硫化剂和酸可最大限度的循环利用，无排放，不污染环境；镍钴提取率在95%以上，生产成本低，易于产业化。



1. 一种从红土镍矿浸出液分离富集镍钴的方法，依次包括下述步骤：

A、将硫酸或盐酸体系的浸出液与红土矿残渣固液分离后，以浸出液中金属量为基础，以反应计量的 1.2~1.5 倍率，向红土镍矿浸出液中加入硫化剂，反应沉淀后固液分离，排出废液，沉淀固体用新浸出液进行洗涤，洗涤后得硫化物沉淀；收集洗涤液返回作为原矿的浸出液，再次参与硫化沉淀反应。

B、硫化物沉淀经机械搅拌浆化后，加入相对于硫化物沉淀反应计量比 1.5~2.0 倍的硫酸和硝酸混酸溶液，硫酸和硝酸体积比 90：10，混酸与水的体积比为 90：10~30。

C、采用针铁矿法对上级酸浸液除铁并进行固液分离；

D、控制滤液 pH 值为 0.5~1.5，加入 0.10~0.15mol/L 硫代硫酸钠溶液进行除铜，并进行固液分离，所得滤液即为镍钴富集溶液。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于：步骤 A 中所述硫化剂为硫化钠、硫化氢或硫化铵中的一种；所述沉淀反应时间控制在 10~20 min；所述洗涤时间控制在 10~20 min。

3. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于：所述硫化剂为硫化铵。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 B 中所述浆化过程工艺参数为：所述硫化物沉淀产物与水固液比为 1:3，机械搅拌速率为 300rpm，时间为 15~30min。

5. 如权利要求 1~4 所述之一的方法，其特征在于：步骤 B 中所述的浸出时间为 20~30 min，反应过程中不断鼓入空气。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于：步骤 C 中所述针铁矿法除铁是将上一级酸浸液加入还原剂还原后，用碳酸钠调节 pH 至 3.0~4.0，在 90~95 °C 下用双氧水氧化生成 FeOOH 沉淀除去 Fe。

一种从红土镍矿浸出液分离富集镍钴的方法

技术领域

本发明涉及有色湿法冶金领域，特别涉及一种从镍矿中提取镍钴的方法。

背景技术

世界上可供开采的镍资源有两类：一类是硫化镍矿，占陆地镍资源的 40%，另一类为氧化镍矿（俗称红土镍矿），占 60%。而世界上 55% 的镍产品都是从硫化矿中提取的，从红土镍矿中提取的镍不到 45%。但随着不断的开采，硫化镍矿资源越来越少，红土镍矿已被认为将来开发的主要镍资源。

红土矿中镍、钴、铜的品位较低，不宜火法冶炼，常采用两种湿法冶金工艺：一种是还原焙烧、氨浸工艺（RRAL），另一种是硫酸加压酸浸工艺（HPAL）。HPAL 工艺处理氧化镍矿生成的浸液中有价金属的浓度很低，增大了后续工艺设备的体积、萃取剂用量及能耗，因此酸浸液中的有价金属 Ni、Cu、Co 的富集就成为湿法冶金中的热点。

红土矿浸出液中主要的杂质金属就是铁，传统的除铁方法如氢氧化铁除铁法、黄钠钾矾除铁法、针铁矿法等均有耗酸大、废渣不易处理、镍离子损耗大等问题。

发明内容

本发明的目的在于解决目前低品位红土镍矿（含镍在 1.5% 以下）冶矿中浸出液杂质含量大、处理工艺复杂、投资大、镍损失大的问题，提出一种投资少、工艺简单、能耗低、生产成本低和镍钴回收率高的从红土镍矿浸出液中提取镍钴的方法。

本发明通过下列技术方案实现：

A、将硫酸或盐酸体系的浸出液与红土矿残渣固液分离后，以浸出液中金属量为基础，以反应计量的 1.2~1.5 倍率，向红土镍矿浸出液中加入硫化剂，反应沉淀后固液分离，排出废液，沉淀固体用新浸出液进行洗涤，洗涤后得硫化物沉淀；

B、硫化物沉淀经机械搅拌浆化后，加入相对于硫化物沉淀反应计量比

1.5~2.0 倍的硫酸和硝酸混酸溶液，硫酸和硝酸体积比 90: 10，混酸与水的体积比为 90: 10~30。

C、采用针铁矿法对上级酸浸液除铁并进行固液分离；

D、控制滤液 pH 值为 0.5~1.5，加入 0.10~0.15mol/L 硫代硫酸钠溶液进行除铜，并进行固液分离，所得滤液即为镍钴富集溶液。

步骤 A 中所述硫化剂为硫化钠、硫化氢或硫化铵中的一种。由于硫化铵碱性较弱，不易引起 pH 的较大波动而导致铁的氧化沉淀，所以硫化铵为优选硫化剂。所述沉淀反应时间控制在 10~20 分钟；所述洗涤时间控制在 10~20 分钟。

步骤 A 中将硫化沉淀固体经新浸出液进行洗涤，目的在于利用新浸出液较高的酸度将沉淀出来的硫化亚铁沉淀重新溶解回溶液体系中去，并使新产生的硫离子与溶液中的镍等金属反应形成沉淀，既提高硫的使用率，也增加了镍的富集比。而洗涤后的洗涤液收集后可以返回作为原矿的浸出液使用，再次参与硫化沉淀反应，由于洗涤液中存在部分硫化物，因此，可以节约硫化沉淀反应硫化剂的加入量。

步骤 B 中所述浆化过程是将硫化物沉淀产物加水配成固液比为 1: 3 的浆料，在反应釜中以 300rpm 左右的速度机械搅拌 15~30min，使其成为浆状物。

步骤 B 中所述的浸出时间为 20~30 分钟，反应过程中还可以不断鼓入空气。

步骤 C 中所述针铁矿法除铁是将上一级酸浸液加入还原剂还原后，用碳酸钠调节 pH 至 3.0~4.0，在 90~95℃用双氧水氧化生成 FeOOH 沉淀除去 Fe。

本发明采用以酸浸出技术处理低含镍量红土矿的酸浸液为研究体系，采用硫化的方法富集分离有价金属镍钴与其他杂质金属，对富集后的硫化镍、硫化钴等采用搅拌活化、常压氧化浸出的方法来制备达到 GB6392-86 要求的硫酸镍和硫酸钴产品，镍和钴的提取率在 95% 以上。

与现有技术相比，本方法在常温、常压下进行，无须使用高压釜，设备投资少，运行费用低；工艺路径简单，流程短，生产规模大小可控；工艺中所用的硫化剂和酸可最大限度的循环利用，无排放，不污染环境；镍钴提取率高，能耗低，生产成本低，易于产业化。本发明为低品位红土镍矿的开发利用提供了极为有效且经济实用的途径。

附图说明

图 1: 本发明的工艺流程图。

具体实施方式

以下为本发明的部分具体实施例，这些实施例的给出是对本发明的进一步详细说明，而不意味着对本发明的限制。

实施例 1

A、将 25 升红土矿浸出液投入到 50 升的反应容器中，浸出液中：Ni 6g/L，Fe 33g/L，Cu 1g/L，Co 0.98g/L，Mg 3.3g/L，Zn 0.57g/L。按浸出液中金属当量的化学计量比的 1.2 倍投入硫化铵，pH 值升至 3.0；

B、将沉淀固液分离后，用新浸出液对沉淀洗涤 10min，pH 升到 1；

C、经过洗涤浸泡后的硫化物沉淀经固液分离后硫化亚铁占硫化物总沉淀质量的 5.6%，将其加水形成固液比 1: 3 的浆料，在搅拌釜中机械搅拌活化 15min，搅拌速度 280rpm；

D、将活化后的浆料按相对沉淀中金属当量化学计量比的 1.5 倍加入硫酸硝酸混酸（硫酸：硝酸的体积比为 90: 10）溶液，混酸与水的体积比为 90: 10，并不断鼓入空气进行氧化浸出 30min；

E、控制 pH=3，除去溶液中剩余的铁；调整 pH 为 0.5 并加入相对于铜化学当量的化学计量比的 1.2 倍的 0.15mol/L 硫代硫酸钠溶液，除去铜，剩余净化液中含 Ni 29g/L，Co 4.1 g/L，Fe 0.002g/L，Cu 0.0017g/L，Mg 0.0009g/L，Zn 0.0012g/L。

通过以上条件控制，低品位红土镍矿浸出液中的镍回收率为 96%，钴的回收率为 97.7%，上述条件中所有固液分离后的溶液均可以返回作为原矿的浸出液，实现原料的最大利用。

实施例 2

A、将含 Ni 4.4g/L、Fe 38g/L、Cu 0.78g/L、Co 0.88g/L、Mg 2.3g/L、Zn 0.69g/L 红土矿硫酸体系浸出液 50 升投入到 100 升的反应釜中，按金属量化学计量比 1.3 倍投入硫化钠，pH 值升至 3.46。

B、用新浸出液对上一步固液分离后的硫化物沉淀进行充分洗涤 15min，pH 升到 1 左右并进行固液分离；

C、将上步分离后的固相按固液比 1: 3 进行浆化，对浆料机械搅拌活化

20 分钟，搅拌速度 300rpm，固相中硫化亚铁占硫化物总沉淀质量的 10.4%；

D、向活化后的浆料按相对金属量化学计量比 1.4 倍加入硫酸硝酸混酸（硫酸：硝酸的体积比为 90：10）溶液，混酸与水体积比为 90：30，氧化浸出 20 分钟；

E、控制 pH=3.5，利用针铁矿法除去溶液中剩余的铁，调整 pH=1.5 并加入相对于铜 1.2 倍化学计量比的 0.10mol/L 硫代硫酸钠除去铜，剩余净化液中含 Ni 24.6 g/L，Co 3.2 g/L，Fe 0.007g/L，Cu 0.0011g/L，Mg 0.0006g/L，Zn 0.0025g/L。

上述条件中所有固液分离后的溶液均可以返回作为原矿的浸出液，实现原料的最大利用，通过以上条件控制，低品位红土镍矿浸出液中的镍回收率为 97.6%，钴的回收率为 98.1%。

实施例 3

A、将 25 升红土矿硫酸体系浸出液投入到 50 升的反应容器中，浸出液中：Ni 6g/L，Fe 36g/L，Cu 1g/L，Co 0.68g/L，Mg 4.3g/L，Zn 0.55g/L。按浸出液中金属量的 1.5 倍投入硫化铵，pH 值升至 3.5；

B、将沉淀固液分离后，用新浸出液对沉淀进行充分洗涤 20min，pH 升到 1；

C、经过洗涤浸泡后的硫化物沉淀经固液分离后硫化亚铁占硫化物总沉淀质量的 5.9%，将其加水形成固液比 1：3 的浆料，在搅拌釜中机械搅拌活化 30 分钟，搅拌速度 320rpm；

D、将活化后的浆料按相对沉淀中金属当量化学计量比 1.5 倍加入硫酸硝酸混酸（硫酸：硝酸的体积比为 90：10），混酸与水体积比为 90：20，并不断鼓入空气进行氧化浸出 30 分钟；

E、控制 pH=4，除去溶液中剩余的铁；调整 pH 为 1.0，并加入相对于铜 1.2 倍化学计量比的 0.15mol/L 硫代硫酸钠除去铜，剩余净化液中含 Ni 29.5 g/L，Co 4 g/L，Fe 0.008g/L，Cu 0.0012g/L，Mg 0.0004g/L，Zn 0.0011g/L。

通过控制以上条件，低品位红土镍矿浸出液中的镍回收率为 98%，钴的回收率为 97.8%，上述条件中所有固液分离后的溶液均可以返回作为原矿的浸出液，实现原料的最大利用。

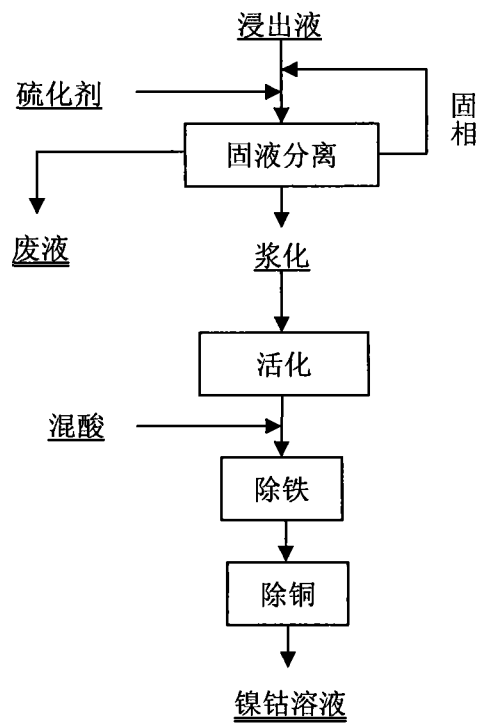


图 1