



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105980585 A

(43)申请公布日 2016. 09. 28

(21)申请号 201580008537.5

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

(22)申请日 2015.02.18

代理人 李英艳 张永康

(30)优先权数据

2014-029537 2014.02.19 JP

(51)Int. Cl.

G22B 59/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.08.12

G22B 3/04(2006.01)

G22B 7/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/054434 2015.02.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/125821 JA 2015.08.27

(71)申请人 住友金属矿山株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 永仓俊彦 尾崎佳智 永井秀昌

桧垣达也

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

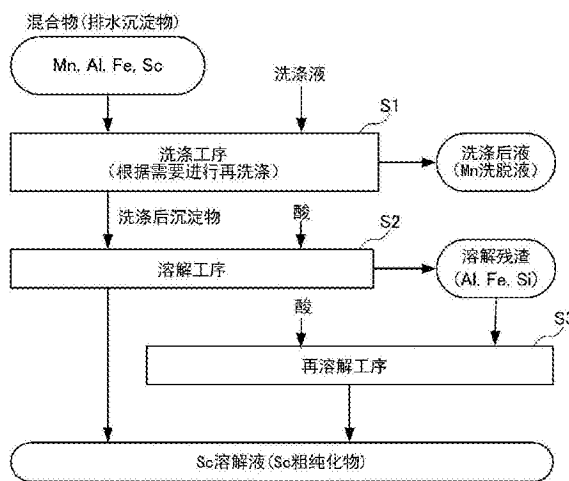
(54)发明名称

钪回收方法

(57)摘要

在不进行复杂的操作的情况下,以高效率从对含有硫磺成分的酸性矿山排水进行中和时生成的中和沉淀物(排水沉淀物)中,回收经高纯度化至能够应用于钪的高纯度化技术的程度的钪粗纯化物。本发明包括:洗涤工序S1,其中将中和沉淀物(排水沉淀物)进行洗涤;以及,溶解工序S2,其中将在该洗涤工序S1中洗涤后的洗涤后沉淀物溶解于酸中。而且,本发明优选进一步地包括用酸溶解在溶解工序S2中溶解后的溶解残渣的再溶解工序S3。在洗涤工序S1中,优选使用洗涤液洗涤中和沉淀物(排水沉淀物)直至洗涤工序中洗涤之后的洗涤后洗涤液的pH达到6以上,在溶解工序S2中,优选将洗涤后沉淀物溶解于酸中,将pH调整至1以上且4以下。

(本发明的钪回收方法)



1. 一种钨回收方法,其包括:

洗涤工序,将含有氢氧化钨、氧化钨和/或碳酸钨、与氢氧化锰、氧化锰和/或碳酸锰的混合物进行洗涤;以及

溶解工序,将在所述洗涤工序中洗涤后的洗涤后沉淀物溶解于酸中。

2. 如权利要求1所述的钨回收方法,其中,所述洗涤工序包括使用洗涤液对所述混合物进行洗涤,直到在所述洗涤工序中洗涤之后的洗涤后洗涤液的pH达到6以上的工序。

3. 如权利要求2所述的钨回收方法,其中,每次洗涤的所述洗涤液的重量为所述混合物的重量的3倍以上且5倍以下。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的钨回收方法,其中,所述混合物是对含有硫磺成分的酸性矿山排水进行中和时生成的中和沉淀物。

5. 如权利要求1至4中任一项所述的钨回收方法,其中,所述溶解工序包括将所述洗涤后沉淀物溶解于所述酸中,将pH调整为1以上且4以下的工序。

6. 如权利要求1至5中任一项所述的钨回收方法,其中,所述溶解工序包括将所述洗涤后沉淀物溶解于所述酸中,使所述洗涤后沉淀物的浆料浓度为10重量%以上且50重量%以下的工序。

7. 如权利要求1至6中任一项所述的钨回收方法,其中,进一步包括使用酸溶解在所述溶解工序中溶解后的溶解残渣的再溶解工序。

钨回收方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钨的回收方法,更具体地,涉及一种对含有硫磺成分的酸性矿山排水进行中和时生成的中和沉淀物中含有的氢氧化钨、氧化钨和/或碳酸钨作为资源回收的方法。

背景技术

[0002] 钨作为高强度合金的添加剂、燃料电池的电极材料非常有用。但是,由于生产量少,价格高昂,所以没有达到广泛的应用。

[0003] 另外,在红土矿、褐铁矿等氧化镍矿中含有微量的钨。但是,在氧化镍矿中,由于含镍品位低,所以在很长一段时间内,没有将氧化镍矿作为镍原料在工业上利用。因此,也几乎没有进行在工业上从氧化镍矿中回收钨的研究。

[0004] 但是,近年来,将氧化镍矿和硫酸一起装入加压容器,加热至240~260℃左右的高温,并对含有镍的浸出液和浸出残渣进行固液分离的高压酸浸(HPAL,High Pressure Acid Leaching)工艺正逐步实用化。对在该HPAL工艺中得到的浸出液添加中和剂,分离杂质,然后添加硫化剂,将镍以镍硫化物的方式回收,通过现有的镍冶炼工序处理该镍硫化物,从而得到电镀镍、镍盐化合物(参照专利文献1)。

[0005] 图2是在公知技术中用于从氧化镍矿中回收金属的流程图。在使用HPAL工艺的情况下(图2的工序S101~S103),氧化镍矿中含有的钨与镍一起包含于浸出液(图2的工序S101)中。而且,对HPAL工艺中得到的浸出液添加中和剂,从而使pH为1以上且小于4,将杂质分离(图2的工序S102),然后添加硫化剂(图2的工序S103),将镍以镍硫化物的方式回收,另一方面,钨包含于添加硫化剂后的硫化后液中。因此,通过使用HPAL工艺,能够有效地分离镍和钨。

[0006] 接着,将硫化后液中含有的钨吸附于将亚氨基二乙酸盐作为官能团的螯合树脂,从而能分离锰等杂质(图2的工序S104)。而且,还提出了将吸附于螯合树脂后的钨进行浓缩(图2的工序S105)。专利文献2~4等中公开了使硫化后液中含有的钨吸附于螯合树脂,进一步地进行浓缩的技术。

[0007] 但是,出于含有品位、物质的量、或者设备投资费用等方面的考虑,有时未必设置如图2的工序S104和S105所述的钨回收工序。图3是在不设置钨回收工序的情况下的流程图。关于HPAL工艺,使用与图2相同的符号。对于硫化剂添加后的硫化后液(图3的工序S103)而言,在含有钨的状态下送至排水处理工序(图3的工序S106),添加中和剂,从而使pH为4以上,将含有钨化合物的排水沉淀物与锰化合物等杂质一起形成,通过将该排水沉淀物积累等而进行处分。由于钨是稀少的,所以需要开发从排水沉淀物中回收钨的技术。

[0008] 作为从氢氧化钨或者碳酸钨中得到高纯度的氧化钨的方法,提出了一种方法,所述方法包含:溶解工序,其中将氢氧化钨或者碳酸钨溶解于酸性水溶液中,从而得到含钨溶液;液体调整工序,其中通过使用还原剂,从而形成还原液;吸附工序,其中使所述还原液与螯合树脂接触,从而形成吸附了钨的螯合树脂;洗涤工序,其中使用稀酸洗涤吸附螯合树

脂;溶解工序,其中对吸附螯合树脂使用强酸,并从螯合树脂中将钽溶解,得到含钽溶液;沉淀工序,其中使用沉淀剂得到钽沉淀物;烧成工序,其中将沉淀物烧成(参照专利文献5)。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开平3-173725号公报;

[0012] 专利文献2:日本特开平1-133920号公报;

[0013] 专利文献3:日本特开平9-176756号公报;

[0014] 专利文献4:日本特开平9-194211号公报;

[0015] 专利文献5:日本特开平9-208222号公报。

发明内容

[0016] 发明要解决的课题

[0017] 但是,排水沉淀物中含有的钽的品位为10ppm左右,非常低。而且,排水沉淀物大量含有锰、铝等应该除去的杂质。因此,如果将排水沉淀物直接用于专利文献5中所述的技术,则经过溶解工序和液体调整工序而得的浸出液中的钽纯度低,即使经过上述吸附工序、洗涤工序以及溶解工序,也存在不能回收具有充分的纯度的氧化钽的可能性。需要将尽可能充分地应用于以专利文献5中所述的技术为代表的钽的高纯度化技术的钽粗纯化物从排水沉淀物中回收的技术。

[0018] 本发明的目的在于,能够在不进行复杂的操作的情况下,以高效率从对含有硫磺成分的酸性矿山排水进行中和时生成的中和沉淀物(排水沉淀物)中,回收高纯度化至能够应用于钽的高纯度化技术的程度钽粗纯化物。

[0019] 解决课题的方法

[0020] 为了解决上述课题,本发明人等反复进行了精心的研究,结果发现,通过对中和沉淀物进行洗涤后的洗涤后沉淀物溶解于酸中,从而能够以高效率将固定为中和沉淀物的形态的钽化合物作为资源回收,从而完成本发明。具体地,在本发明中,提供如下技术方案。

[0021] (1)本发明提供一种钽回收方法,其中,其包括:洗涤工序,将含有氢氧化钽、氧化钽和/或碳酸钽、与氢氧化锰、氧化锰和/或碳酸锰的混合物进行洗涤;溶解工序,将在所述洗涤工序中洗涤后的洗涤后沉淀物溶解于酸中。

[0022] (2)而且,在本发明的(1)中所述的钽回收方法中,所述洗涤工序包括使用洗涤液洗涤所述混合物直至在该所述洗涤工序中洗涤之后的洗涤后洗涤液的pH达到6以上的工序。

[0023] (3)而且,在本发明的(2)中所述的钽回收方法中,每次洗涤时的所述洗涤液的重量为所述混合物的重量的3倍以上且5倍以下。

[0024] (4)而且,在本发明的(1)至(3)中任一项所述的钽回收方法中,所述混合物是对含有硫磺成分的酸性矿山排水进行中和时生成的中和沉淀物。

[0025] (5)而且,在本发明的(1)至(4)中任一项所述的钽回收方法中,所述溶解工序包括将所述洗涤后沉淀物溶解于所述酸中,将pH调整为1以上且4以下的工序。

[0026] (6)而且,在本发明的(1)至(5)中任一项所述的钽回收方法中,所述溶解工序包括将所述洗涤后沉淀物溶解于所述酸中,从而使所述洗涤后沉淀物的浆料浓度为10重量%以上且50重量%以下的工序。

[0027] (7)而且,在本发明的(1)至(6)中任一项所述的钽回收方法中,进一步包括使用酸溶解在所述溶解工序中溶解后的溶解残渣的再溶解工序。

[0028] 发明效果

[0029] 基于本发明,能够在不进行复杂的操作的情况下,以高效率从对含有硫磺成分的酸性矿山排水进行中和时生成的中和沉淀物(排水沉淀物)中,回收粗纯化至能够作为用于使用了螯合树脂的吸附、溶剂提取等钽的高纯度化技术时的原料而提供的程度的钽粗纯化物。

附图说明

[0030] 图1是用于说明本发明的钽的回收方法的图。

[0031] 图2是用于说明用于将金属从矿石中回收的第1现有技术的图。

[0032] 图3是用于说明用于将金属从矿石中回收的第2现有技术的图。

具体实施方式

[0033] 下面,对本发明的具体实施方式进行详细的说明,但本发明并不受下述实施方式的任何限定,可以在本发明的目的的范围内施加适当的改变而实施。

[0034] 图1是用于说明本发明的钽的回收方法的图。本发明包括:洗涤工序S1,所述洗涤工序S1将含有氢氧化钽、氧化钽和/或碳酸钽、与氢氧化锰、氧化锰和/或碳酸锰的混合物进行洗涤;以及,溶解工序S2,所述溶解工序S2将在该洗涤工序S1中洗涤后的洗涤后沉淀物溶解于酸中。而且,虽然不是必须的方式,但优选进一步地包括使用酸溶解在溶解工序S2中溶解后的溶解残渣的再溶解工序S3。

[0035] <洗涤工序S1>

[0036] 在洗涤工序中S1,对含有氢氧化钽、氧化钽和/或碳酸钽、与氢氧化锰、氧化锰和/或碳酸锰的混合物进行洗涤。在下文中,对混合物为对含有硫磺成分的酸性矿山排水进行中和时生成的中和沉淀物(排水沉淀物)的情况进行说明,但是并不限于这种情况,混合物只要是含有氢氧化钽、氧化钽和/或碳酸钽、与氢氧化锰、氧化锰和/或碳酸锰的物质,则为何种物质均可。

[0037] 在洗涤工序S1中,在中和沉淀物(排水沉淀物)中添加洗涤液并搅拌,对洗涤后洗涤液与洗涤后沉淀物进行固液分离。在洗涤后洗涤液中含有锰离子,在洗涤后沉淀物中含有钽化合物。由此,能够将锰化合物从中和沉淀物(排水沉淀物)中适宜地除去。对于洗涤液的种类没有特别的限定,但是从没有放流后的环境问题的角度出发,洗涤液优选为水、重复中和后放流的排水的再生水等,更优选为纯水。

[0038] 对于洗涤工序S1中的洗涤液的重量没有特别的限定,但是优选每次洗涤的洗涤液的重量为中和沉淀物(排水沉淀物)的重量的3倍以上且5倍以下。如果洗涤液过少,则洗涤不充分,对于洗涤而言,需要较多的洗涤次数。如果洗涤液过多,则在设备容量、特别是过滤设备的容量变大的同时,也不能看出与洗涤液的量相称的洗涤次数的减少效果。

[0039] 搅拌时间不受设备规模、结构的影响,但是,通常30分钟左右是充分的,即使进行更久的搅拌,也没有什么效果。而且,通过将搅拌时的温度设为60℃左右,能缩短搅拌时间,所以更优选。

[0040] 作为判断洗涤工序S1是否完成、是否对洗涤后沉淀物进行再次洗涤的标准,还考虑了对洗涤后沉淀物的组成进行分析,并从锰成分的含量的变化进行判断,但是由于这种方法耗费时间,所以优选测定洗涤后洗涤液的pH的方法代替。例如,优选对混合物进行洗涤至洗涤后洗涤液的pH达到6以上,更优选对混合物进行洗涤至洗涤后洗涤液的pH达到6.5以上,进一步优选对混合物进行洗涤至洗涤后洗涤液的pH达到7以上。

[0041] 在对洗涤后沉淀物进行再次洗涤的情况下,再洗涤的操作可以以与洗涤工序S1相同的方法、条件进行。

[0042] 通过进行洗涤工序S1中的洗涤,能够在早期阶段适当地除去中和沉淀物(排水沉淀物)中含有的锰成分。其结果是能够减少在溶解工序S2中使用的酸的量。

[0043] <溶解工序S2>

[0044] 在溶解工序S2中,将在洗涤工序S1中洗涤后的洗涤后沉淀物作为浆料,添加酸,使洗涤后沉淀物中的铈在酸性溶液中浸出,从而得到铈溶解液和溶解残渣。

[0045] 酸只要是现有公知的即可,例如,能够举例硫酸、盐酸、硝酸等,如果考虑之后的排水处理等,则酸优选为硫酸。

[0046] 在溶解工序S2中,优选将pH调整为1以上且4以下,更优选为调整为2.5以上且3.5以下。当pH低于1时,由于洗涤后沉淀物中含有的铝、铁等杂质在铈溶解液中浸出,铈溶解液中的铈纯度下降,所以不优选。而且,洗涤后沉淀物中含有的硅在铈溶解液中浸出,铈溶解液变成凝胶状,从而使铈溶解液与溶解残渣的固液分离变得不容易,在这一点上也不优选。另一方面,如果pH超过4,则由于铈向铈溶解液的溶解率(浸出率)下降,所以不优选。

[0047] 在溶解工序S2中,优选将洗涤后沉淀物溶解于酸中,从而使洗涤后沉淀物的浆料浓度为10重量%以上且50重量%以下,更优选将洗涤后沉淀物溶解于酸中,从而使洗涤后沉淀物的浆料浓度为20重量%以上且40重量%以下,进一步地优选将洗涤后沉淀物溶解于酸中,从而使洗涤后沉淀物的浆料浓度为25重量%以上且35重量%以下。浆料浓度低于10重量%时,得到的铈溶解液中的铈浓度低,然后,在使用使用了树脂的吸附、溶剂提取等对铈溶解液进行纯化时,对最终的铈回收率、设备容量有影响,所以不优选。而且,如果浆料浓度超过50重量%,则由于浆料的处理变得困难,所以不优选。

[0048] <再溶解工序S3>

[0049] 再溶解工序S3是为了提高中和沉淀物(排水沉淀物)中含有的铈成分的回收率,而向在溶解工序S2中得到的溶解残渣中添加酸,再次形成浆料,通过向该浆料中添加酸,从而几乎以总量回收浸出残渣中残存的铈的工序。

[0050] 再溶解工序S3可以与溶解工序S2的操作相同。另外,在溶解残渣中的铈品位低的情况下,将在溶解工序S2中得到的溶解残渣和在洗涤工序S1中得到的洗涤后沉淀物混合并形成浆料,从而能够组合使用溶解工序S2和再溶解工序S3。

[0051] 经过上述工序得到的铈溶解液能够作为铈粗纯化物而被用于以专利文献5中所述的技术为代表的铈的高纯度化技术的原料。

[0052] 实施例

[0053] 下面,基于实施例对本发明进一步地进行详细的说明,但本发明并不受这些记载的任何限制。

[0054] <原料的制备>

[0055] 首先,将氧化镍矿与浓硫酸一起装入至高压釜中,在245℃的条件下用1小时生产含有钽、镍等有价金属的浆料,从该浆料中固液分离出含有各种有价金属的浸出液和浸出残渣。

[0056] 接着,向该浸出液中添加碳酸钙,将pH调整为3,从而得到中和沉淀物和中和后液。中和后液中含有钽、镍等有价金属,中和沉淀物中含有以铝为代表的杂质的大部分。

[0057] 接着,将硫化氢气体吹入中和后液中,将镍、钴、锌以硫化物的方式与硫化后液进行分离。

[0058] 而且,向该硫化后液中添加碳酸钙,将pH调整为9,将排水沉淀物与排液分离。表1表示排水沉淀物的组成。将该排水沉淀物作为提供于实施例和比较例的原料。

[0059] [表1]

[0060] 排水沉淀物的组成(单位:重量%)

[0061]

Ni	Fe	Cr	Si	Al	Ca	Mg	Mn	Sc	水分
0.04	33.00	1.30	3.20	2.10	7.60	0.50	0.72	0.0009	27.35

[0062] <实施例和比较例>

[0063] [表2]

[0064]

	洗涤	再洗涤
实施例1	有	有
实施例2	有	无
比较例1	无	无

[0065] (实施例1)

[0066] [排水沉淀物的洗涤]

[0067] 将上述排水沉淀物作为20重量%的浆料,在室温下搅拌30分钟,然后使用吸滤器(ヌッチェ)和滤瓶对洗涤后洗涤液和洗涤后沉淀物进行固液分离。再次向洗涤后沉淀物中添加水,使用与上述相同的方法进行再洗涤。表3表示洗涤以及再洗涤后的再洗涤后沉淀物的组成。

[0068] [表3]

[0069] 再洗涤后沉淀物的组成(单位:重量%)

[0070]

Ni	Fe	Cr	Si	Al	Ca	Mg	Mn	Sc
0.04	33.00	1.30	3.20	2.10	7.50	0.49	0.07	0.0009

[0071] 由表3可知,通过洗涤和再洗涤,能够除去中和沉淀物中含有的锰成分的约90%。

[0072] [再洗涤后沉淀物的溶解]

[0073] 向再洗涤后沉淀物中添加硫酸溶液,将浆料浓度调整至50重量%,并将pH调整至3.5,在室温下搅拌30分钟,得到钽溶解液和溶解残渣。将该钽溶解液作为实施例1的试样。

[0074] (实施例2)

[0075] 除了对洗涤后洗涤液和洗涤后沉淀物进行固液分离后,未对洗涤后沉淀物进行再洗涤,将洗涤后沉淀物直接溶解于硫酸溶液以外,采用与实施例1相同的方法,得到钽溶解

液和溶解残渣。将该钽溶解液作为实施例2的试样。

[0076] (比较例1)

[0077] 未对上述排水沉淀物进行洗涤而添加硫酸溶液,将浆料浓度调整至50重量%,并将pH调整为3.5,在室温下搅拌30分钟,从而得到钽溶解液和溶解残渣。将该钽溶解液作为比较例1的试样。

[0078] (评价)

[0079] 对实施例和比较例的试样中含有的各成分的浓度进行测定。表4表示在将钽浓度设为1的情况下的其他成分的比。

[0080] [表4]

[0081]

	Ni	Fe	Cr	Si	Al	Ca	Mg	Mn	Sc
实施例1	38	0	8	51	1698	104	906	95	1
实施例2	38	0	8	51	1698	104	906	830	1
比较例1	44	36667	1444	3556	2333	8444	556	800	1

[0082] 由表4可知,通过经过将排水沉淀物进行洗涤的洗涤工序和将在该洗涤工序中洗涤后的洗涤后沉淀物溶解于酸中的溶解工序,能得到钽纯度更高的钽溶解液(实施例1和实施例2)。特别地,可知通过重复多次进行洗涤工序,能够进一步地提高钽纯度(实施例2)。

[0083] 根据本实施例,能够在不进行复杂的操作的情况下,以高效率从对含有硫磺成分的酸性矿山排水进行中和时生成的中和沉淀物(排水沉淀物)中,将粗纯化至能够作为用于使用了螯合树脂的吸附、溶剂提取等钽的高纯度化技术时的原料而提供的程度的钽粗纯化物进行回收。

[0084] 而且,通过在溶解工序前,在洗涤工序中从排水沉淀物中将锰成分除去,从而能够在后续溶解工序中,节约了相当于将与在洗涤工序中除去的锰成分相当的量的锰以硫酸锰的方式浸出所必须的硫酸的部分的硫酸的量。具体地,在溶解工序中,与不进行洗涤工序的情况相比,能够节约约10%的硫酸的量。

[0085] 附图标记说明

[0086] S1 洗涤工序;

[0087] S2 溶解工序;

[0088] S3 再溶解工序。

(本发明的钪回收方法)

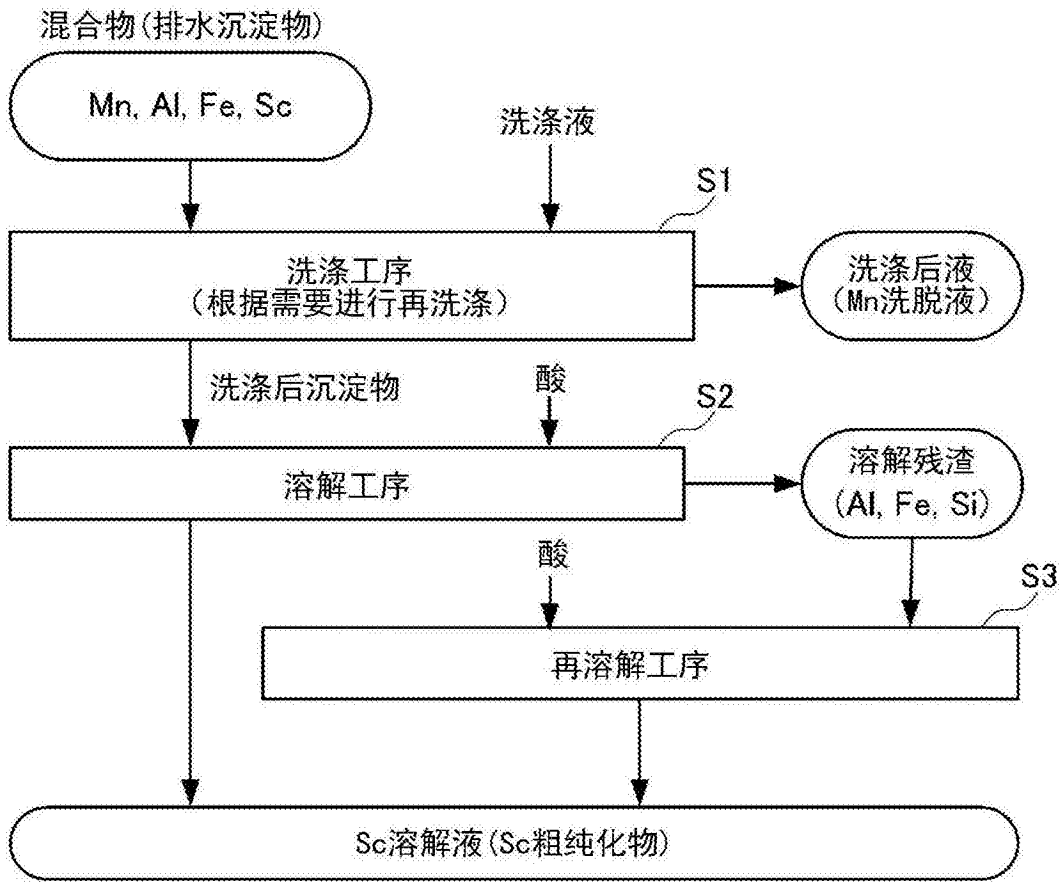


图1

(关于从矿石中回收金属的现有技术 1)

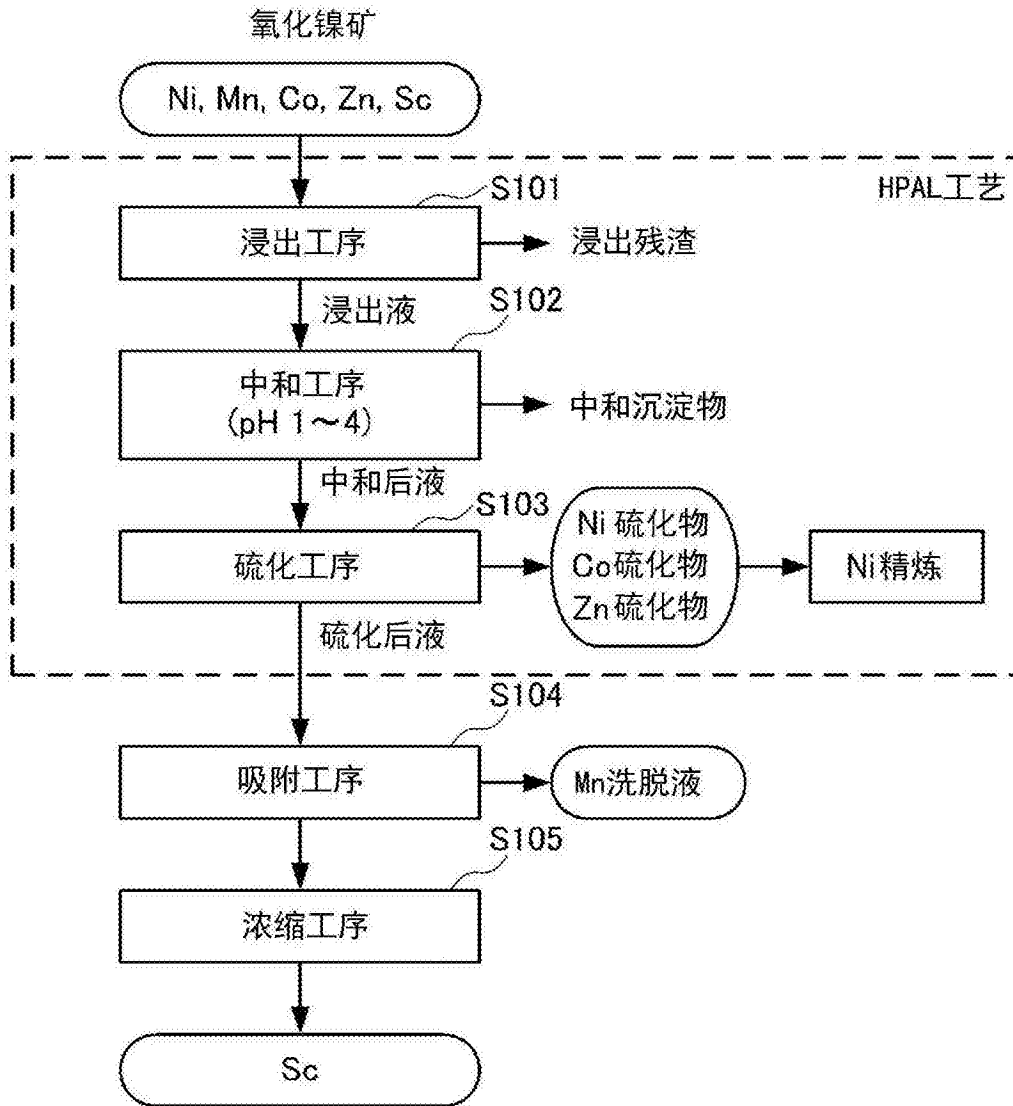


图2

(关于从矿石中回收金属的现有技术 2)

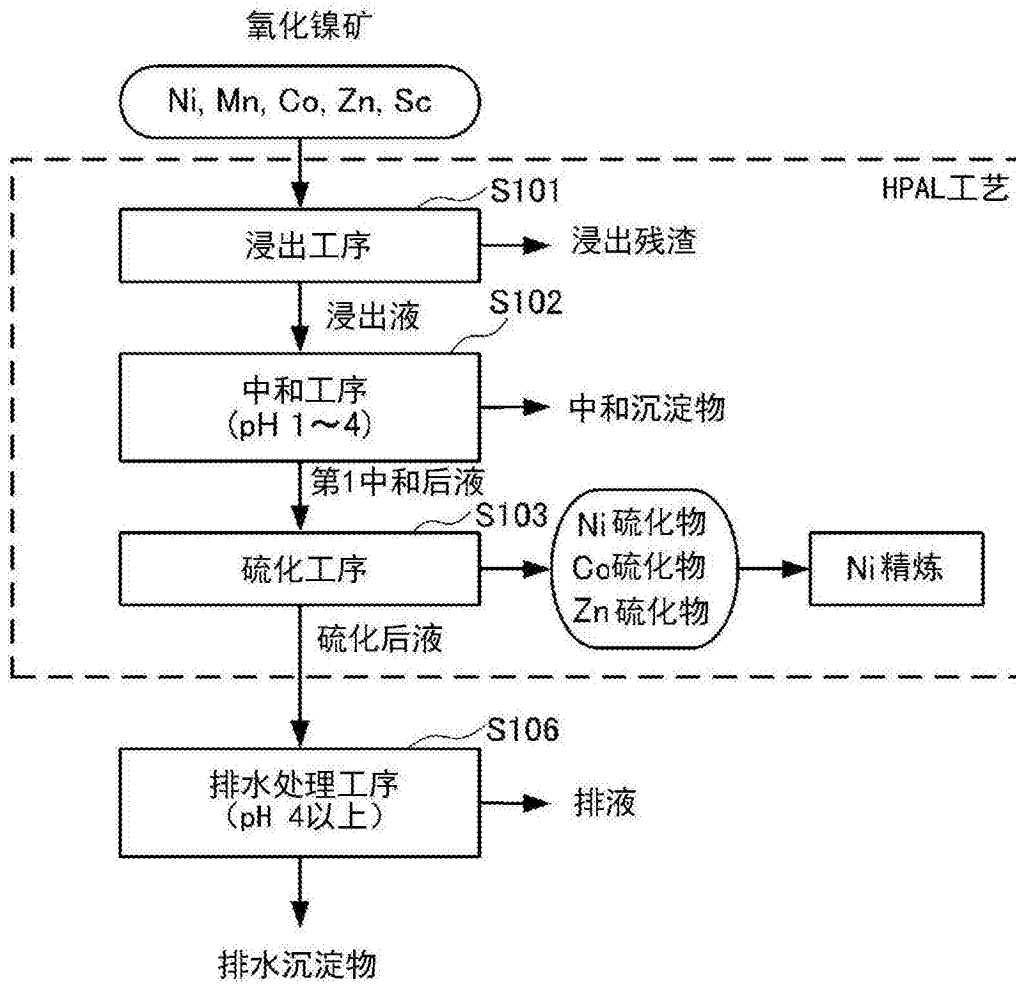


图3