



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108396157 B

(45)授权公告日 2020.01.10

(21)申请号 201810213786.3

G22B 3/24(2006.01)

(22)申请日 2018.03.15

B03C 1/015(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 黄霞

申请公布号 CN 108396157 A

(43)申请公布日 2018.08.14

(73)专利权人 李宾

地址 100101 北京市朝阳区逸园阳光新干线6-3-1302室

(72)发明人 李宾

(74)专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有限公司 11100

代理人 张晶 郭佩兰

(51)Int.Cl.

G22B 23/00(2006.01)

G22B 3/08(2006.01)

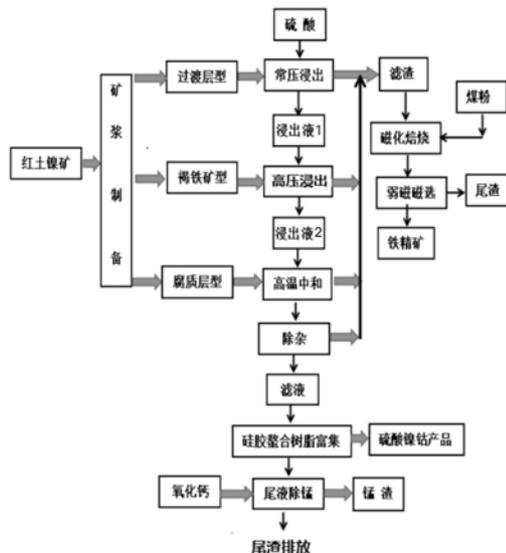
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种红土镍矿硫酸浸出液和硅胶螯合树脂提纯生产硫酸镍钴的方法

(57)摘要

本发明提供一种红土镍矿硫酸浸出液和硅胶螯合树脂提纯生产硫酸镍钴的方法,包括:1)将红土镍矿(褐铁矿型、过渡层型、腐质层型)磨矿至-0.15mm占95%以上的矿粉;2)将磨矿后的红土镍矿过渡层型加入硫酸和水进行常压浸出,分离浸出液1和滤渣1;3)褐铁矿型放入高压釜,加入硫酸和水进行高压浸出,分离浸出液2和滤渣2;4)将浸出液加入到腐植层红土镍矿中进行中和除杂浸出,分离中和液和滤渣3;5)加入双氧水反应沉淀,固液分离,分离出滤液和滤渣4;6)将滤液进行硅胶螯合树脂分离生产硫酸镍和硫酸钴;7)在滤渣中加入煤粉,进行磁化焙烧,然后进行弱磁磁选,分离出铁精矿和尾渣;8)尾液除锰;9)尾渣排放。



CN 108396157 B

1. 一种红土镍矿硫酸浸出液和硅胶螯合树脂提纯生产硫酸镍钴的方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 将干燥的褐铁矿型红土镍矿、过渡层型红土镍矿、腐植土层型红土镍矿分别磨矿至-0.15mm占95%以上的矿粉;

2) 将过渡层型红土镍矿矿粉按照硫酸加入量900kg/t矿、液固比4:1的比例添加硫酸和水,进行常压浸出,浸出温度80℃、浸出时间2.5h、然后冷却至室温,固液分离出浸出液1和滤渣1;

3) 褐铁矿型红土镍矿矿粉在高压釜中按照硫酸投入量350kg/t矿,液固比为3:1的比例添加硫酸和浸出液1,然后搅拌升温至240-250℃,控制压力4MPa,继续搅拌浸出60min,降至室温,真空抽滤,固液分离出浸出液2和滤渣2;

4) 将腐植土层型红土镍矿矿粉按照100g/L的用量加入到浸出液2中,搅拌升温至80℃时再加入腐植土层型红土镍矿矿粉50g/L,继续升温至水解温度220℃,反应2h,然后冷却至室温,固液分离出中和液和滤渣3;

5) 在中和液中加入双氧水除杂,添加量为 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ 的理论用量的1.2倍,然后同时滴加8mol/L氨水和浓度为10%的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,反应温度为85℃,至中和液pH恒定于3.5~4.0,然后进行固液分离,分离出滤液和滤渣4;

6) 滤液通过硅胶螯合树脂富集镍钴,获得硫酸镍钴富集液,尾液加入氧化钙除锰,尾渣排放;

7) 将滤渣1、滤渣2、滤渣3和滤渣4混合,然后加入20%的-80目煤粉,进行磁化焙烧,焙烧温度为650-900℃,焙烧时间为45-75min,水冷却,然后进行弱磁磁选,分离出铁精矿和尾渣。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述硅胶螯合树脂分离采用双柱串联、单柱解吸的方式,具体为:将三个树脂柱定义为1号树脂柱、2号树脂柱、3号树脂柱,将1号树脂柱和2号树脂柱进行串联,其中1号树脂柱为首柱,2号树脂柱为尾柱,原液从1号树脂柱的下端进液,2号树脂柱的上端出液进行逆流吸附,当1号树脂柱吸附饱和后,采用相同方法将2号树脂柱和3号树脂柱串联,以2号树脂柱为首柱,3号树脂柱为尾柱进行逆流吸附,1号树脂柱进行再生处理,当2号树脂柱吸附饱和后,将3号树脂柱和1号树脂柱串联,以3号树脂柱为首柱,1号树脂柱为尾柱进行逆流吸附,2号树脂柱进行再生处理;当3号树脂柱吸附饱和后,再将1号树脂柱和2号树脂柱串联进行逆流吸附,3号树脂柱进行再生处理,如此循环操作。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述硅胶螯合树脂分离采用双柱串联、双柱解吸的方式,具体为:将四个树脂柱定义为1号树脂柱、2号树脂柱、3号树脂柱、4号树脂柱,将1号树脂柱和2号树脂柱进行串联,其中1号树脂柱为首柱,2号树脂柱为尾柱,原液从1号树脂柱的下端进液,2号树脂柱的上端出液进行逆流吸附,当1号树脂柱吸附饱和后,采用相同方法将2号树脂柱和3号树脂柱串联,以2号树脂柱为首柱,3号树脂柱为尾柱进行逆流吸附,1号树脂柱进行再生处理,当2号树脂柱吸附饱和后,将3号树脂柱和4号树脂柱串联,以3号树脂柱为首柱,4号树脂柱为尾柱进行逆流吸附,2号树脂柱进行再生处理;当3号树脂柱吸附饱和后,再将4号树脂柱和1号树脂柱串联进行逆流吸附,3号树脂柱进行再生处理,如此循环操作。

4. 如权利要求2或3所述的方法,其特征在于,所述再生处理的步骤为:第一次清洗:用

自来水以下进上出的方式对吸附饱和的树脂柱进行清洗,清洗体积为6BV;解吸:将解吸剂以下进上出的方式对树脂柱进行解吸,解吸体积为1.26BV,解吸后液进行浓缩后进行提镍钴;第二次清洗:用自来水以下进上出的方式对解吸后的树脂柱进行清洗,清洗体积为3BV,清洗后树脂柱即获得再生,可进行下次吸附。

5.如权利要求4所述的方法,其特征在于,所述解吸剂为25-35%的硫酸或15-25%的盐酸。

6.如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述树脂为无机型硅胶螯合离子交换树脂。

7.如权利要求6所述的方法,其特征在于,所述无机型硅胶螯合离子交换树脂为SI-2树脂或IAA-PEI-SiO<sub>2</sub>树脂。

8.如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述弱磁磁选的磁场强度为160KA/M。

9.如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述氧化钙除锰的条件为:氧化钙添加量为尾液的3%,常温反应30min。

10.如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤3)和步骤4)中搅拌的速度为60-80转/分。

## 一种红土镍矿硫酸浸出液和硅胶螯合树脂提纯生产硫酸镍钴的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金领域,涉及一种红土镍矿生产镍钴的方法,具体涉及一种红土镍矿浸出液和硅胶螯合树脂提生产硫酸镍钴的方法。

### 背景技术

[0002] 红土镍矿资源为硫化镍矿岩体风化-淋滤-沉积形成的地表风化壳性矿床,世界上红土镍矿分布在赤道线南北30度以内的热带国家,集中分布在环太平洋的热带-亚热带地区,主要有:美洲的古巴、巴西;东南亚的印度尼西亚、菲律宾;大洋洲的澳大利亚、新喀里多尼亚、巴布亚新几内亚等。我国镍矿资源储量中70%集中在甘肃,其次分布在新疆、云南、吉林、四川、陕西和青海和湖北7个省,合计保有储量占全国镍资源总储量的27%。

[0003] 氧化镍矿床的上部为褐铁型红土矿,适合于湿法工艺处理;下部为镁质硅酸镍矿(蛇纹岩为主),适合用火法工艺处理。中间过渡段同时适于两种方法。据估计,适合用湿法处理的红土镍矿储量(褐铁矿、绿脱石、蒙脱石)是适合火法(硅镁镍矿、腐植矿)的两倍多。

[0004] 随着红土镍矿资源的不断开发利用,人们对其利用性能和类型又有了新的认识:一类称为“湿型”,主要分布于近赤道地区,如新喀里多尼亚、印尼、菲律宾、巴布亚新几内亚和加勒比海地区,其品位较高,粘土少,易于处理;一类称为“干型”,主要分布于距赤道较远的南半球大陆,其成分复杂,粘土含量高,不易处理。

[0005] 虽然红土镍矿有不同类型之分,但从总体上来看,它们都具有以下特点:

[0006] (一) 含镍1.0~3%,品位较低且组成比硫化镍矿复杂得多,很难通过选矿获得较高(6%以上)的镍精矿,同时含镍太低也难以直接用简单的冶金工艺富集。

[0007] (二) 成分含量波动大,不仅镍等有价元素的含量变化大,而且脉石成分如 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和水分波动也很大,即使是在同一矿床,红土矿成分(Ni,Co,Fe和 $\text{MgO}$ 等)也随着不同的矿层的深度而不断变化。

[0008] (三) 矿石中仅伴生有少量的钴,无硫,无热值。

[0009] (四) 矿石储量大,而且赋存于地表,易采,可露天操作,具有开发的优越条件。

[0010] 以新喀里多尼亚红土矿开发为标志,从红土矿中生产金属镍迄今已经有100多年的历史了。近年来,由于不锈钢行业对镍的巨大需求,很多产镍大国都积极加大对红土矿的开发利用。较有影响的有菲律宾住友/三井公司2005年开始的Coral Bay项目;2007年Inco在新喀里多尼亚正式启动的Goro镍项目,预计年产镍5.4万t;此外,在澳大利亚、印度尼西亚、巴西等国的一些镍矿资源的开发也在实施和研究中,

[0011] 红土镍矿的湿法冶金技术的现状

[0012] (一) 还原焙烧-氨浸工艺(RRAL)

[0013] Caron教授发明的还原焙烧-氨浸工艺,所以又叫做Caron法。古巴尼加罗镍厂用还原焙烧-氨浸法处理高氧化镁红土镍矿已达半个多世纪,适合采用这种氨碱浸出方法处理的矿典型成分为1.4%Ni,8%MgO,14% $\text{SiO}_2$ 。基本流程为粒度小于74 $\mu\text{m}$ 的矿石放在多膛炉

内进行还原焙烧。红土矿中的镍和钴基本上呈铁酸盐形式存在,经还原焙烧后,镍、钴转变为金属或合金。焙砂用氨-碳酸铵混合溶液浸出,经浓密机处理,溢流为富液,净化、蒸氨后产出碳酸镍浆料,经回转窑干燥和煅烧后,得到氧化镍产品,并用磁选法从浸出渣中选出铁精矿。为此,还原焙烧时既要使与铁结合的镍和钴充分还原,又要防止铁过分还原。我国在20世纪70年代援助阿尔巴尼亚爱尔巴桑钢铁联合企业项目中,首先在世界上完成从红土矿还原焙烧-氨浸提取镍钴-浸出渣磁选-铁精矿炼钢铁的研究,并成功地应用于工业生产。

[0014] 为了提高镍钴浸出率,美国矿物局发展了还原焙烧-氨浸法处理红土矿的新流程,简称USBM法。该法的要点在于还原焙烧前加入了黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )进行制粒,还原时用的是纯一氧化碳。浸出液用LIX64-N作为萃取剂实现钴镍的分离,整个系统为闭路循环,有效地利用了资源。据报道,用该法处理含镍1%、钴0.2%的红土矿时,镍、钴的回收率分别为90%和85%。若处理含镍0.53%和钴0.06%的低品位红土矿时,钴的回收率亦能达到76%。与原来的氨浸工艺相比较,大大提高了镍钴的回收率,降低过程的能耗。

[0015] 奥托昆普-鲁奇公司(Outokumpu-Lurgi)正在开发处理工艺为:焙烧和流化床预还原褐铁矿或腐殖土矿,还原后矿石分别用于后一步的Caron法处理。

[0016] 在产品工艺方面,还原焙烧-氨浸法可产出烧结氧化镍(99%)、电镍、镍粉或镍块。

[0017] (二) 硫酸加压酸浸工艺(HPAL)

[0018] 硫酸加压酸浸工艺适合处理含氧化镁低的褐铁矿型红土矿,此流程最大的优势在于金属的回收率都能达到90%以上。该技术始于20世纪50年代,首次用于古巴Moa Bay矿,称A-MAX-PAL技术。此后,70年代澳洲QNI公司建成Yabula镍厂,酸浸处理新喀里多尼亚、印尼及澳洲昆士兰州的红土型镍矿。1998年下半年澳大利亚的莫林莫林(Murrin Murrin)、科斯(Cawse)和布隆(Bulong)三个公司采用加压酸浸新工艺的红土矿开发项目陆续投入生产运营,引起很大的关注。这三个工艺中的酸性加压浸出技术与古巴莫奥公司生产中应用的工艺相近,只不过用卧式高压釜取代了莫奥公司的立式高压釜而已。然而,回收步骤却有以下区别:

[0019] 1、在Cawse工艺中,混合氢氧化物是从高压浸出液中沉淀出来的,然后用氨浸出它们,接着再进行溶剂萃取和电积。

[0020] 2、在Bulong工艺中,用 $\text{H}_2\text{S}$ 从高压浸出液中沉淀出混合硫化物,然后在有氧条件下浸出硫化物,接着再进行溶剂萃取、氢还原、压片等作业。

[0021] 3、在Murrin工艺中,直接对高压浸出液进行溶剂萃取和电积。

[0022] 澳大利亚这三个红土矿HPAL项目的进程并不十分令人满意,仅Cawse达到设计产能的74%,生产成本从4.1美元/磅镍降至1.54美元/磅镍;Murrin Murrin为设计的1/3,并且是在原计划一推再推的情况下达到的,Bulong厂就因为技术和资金问题而被迫在2004年进入破产清算。

[0023] 这三个项目在技术、机械设计以及成本计算上存在着不少的问题,如设备选材不当、配套脱节等等。尽管这三个项目没有达到所期望的目标,但它们的建立为今后的加压酸浸技术的发展提供了宝贵的经验。

[0024] 由于约70%的红土矿资源是褐铁矿型的,高压酸浸技术受到了最大的关注,在技术上得到了很多的改进。从1998年以来,几家大公司,包括BHPB、巴西国有矿业公司(CVRD)、加拿大的鹰桥公司(Falcon bridge)等都进行了技术开发项目。BHPB公司和CVRD公司都倾

向于用新流程生产混合硫化物或氢氧化物。Inco公司采用了两步溶剂萃取法,镍从硫酸介质转入盐酸介质,然后将溶液高温水解,得到氧化镍产品和盐酸,盐酸可循环利用。

[0025] SGS Lakefield公司研究出一种高压酸浸方案,其特点为:在高压釜内加入元素硫和氧,就地产生硫酸。这可使矿浆进入高压釜前的预热变得没有必要,从而显著节约设备成本。

[0026] (三)其他的湿法流程

[0027] 常压浸出(AL):适合处理那些铁含量低和镁含量高的红土型镍矿石。目前Skye资源公司正在研究用于开发危地马拉红土矿矿床的常压浸出法,该法把褐铁矿浸出后的剩余酸和以针铁矿形式沉淀后释放的酸用于浸出大量的腐殖土组份。

[0028] 堆浸:主要适合于腐植土矿。大量的研究结果表明,采用堆浸技术,3个月内镍的浸出率可以达到75%以上,钴的浸出率可达到60%以上。欧洲镍公司(European Nickel)目前正在土耳其进行大规模浸试验,有望建成世界上第一座采用堆浸技术提取镍和钴的工厂。

[0029] 微波烧结-加压浸出法:将红土矿进行微波烧结以破坏矿物晶格,再在低温下加压浸出,使铁离子以赤铁矿的形式析出沉淀,达到强化浸出,降低高压酸浸温度和压力的目的。

[0030] 氯化离析-氨浸:在矿石中加入一定量的碳质还原剂和氯化剂(氯化钠或氯化钙),在中性或弱还原性的气氛下加热,使有价金属从矿石中氯化挥发,并同时使碳粒表面还原成金属颗粒。随后焙砂直接氨浸。王成彦采用此法处理元江贫氧化镍矿,实验结果为:镍浸出率大于80%,钴浸出率大于50%。

[0031] 生物浸出:通过微生物催化的氧化-还原作用能使金属从低品位矿石中有效溶解出来。Castro等研究了异养微生物从硅镁镍矿中浸出镍。矿样取自巴西Acesita矿业公司,化学成份为43.2%SiO<sub>2</sub>、0.09%Ni。磨至粒度为147μm以下,浸矿用了5种异养微生物。浸出条件为:矿样重5g(事先在121℃下灭菌),含微生物的培养基1000mL,温度30℃,摇瓶速率200r/min,Ni浸出率大于80%。

[0032] 传统的加压酸浸工艺越来越受重视,在未来几年新建的红土镍矿项目中,此法占了很大的比例。这是由于与火法和氨浸法相比较,加压酸浸在技术和经济上都占有优势。但是该技术也存在很多的问题,如一次性设备投入大;只适合处理含镁低的褐铁型矿石,且对矿石的品位有要求;同液废料多,污染环境等等,这些难题一直限制着该工艺的发展。人们在完善加压酸浸技术的同时也在不断地开发新的红土镍矿湿法流程,如常压浸出、生物浸出等技术。近年来这些新流程备受关注,与加压酸浸工艺相比较,它们具有以下优点:

[0033] (一)常压浸出、生物浸出技术能处理含镁比较高的红土镍矿,都适合处理低品位的矿石。

[0034] (二)常压浸出、生物浸出可以在常温常压的条件下进行,对设备要求低、工艺简单、操作方便,因而投资少,生产成本低。

[0035] (三)加压酸浸法固液废料多,污染环境。而新的流程如生物浸出不会产生SO<sub>2</sub>气体,产生的固液废弃物也能为环境所接受,十分环保。

[0036] 但是这些新流程还不成熟,还存在一些技术难题,如常压浸出中浸出液固液分离困难,生物浸出也存在有机酸不能循环的问题,且从目前的报道可知,常压和生物浸出技术处理红土镍矿时镍、钴的浸出率一般都低于加压酸浸。各种方法的固液分离达不到后序提

纯金属工艺的标准要求,并且成本高;因此需要研发一种新的红土镍矿提取技术以解决上述问题。

### 发明内容

[0037] 为了解决上述问题,本发明的目的在于提供一种红土镍矿浸出液和硅胶螯合树脂提纯生产硫酸镍钴的方法,该方法通过红土镍矿过度层型硫酸常压浸出、褐铁矿型硫酸高压浸出、腐质层型高温中和除杂浸出,浸出液和硅胶螯合树脂提纯可以获得高纯度的硫酸镍和硫酸钴产品。

[0038] 为了实现上述目的,本发明提供一种红土镍矿浸出液和硅胶螯合树脂提纯生产硫酸镍钴的方法,包括如下步骤:

[0039] 1) 将干燥的褐铁矿型红土镍矿、过渡层型红土镍矿、腐植土层型红土镍矿分别磨矿至-0.15mm占95%以上的矿粉;

[0040] 2) 将过渡层型红土镍矿矿粉按照硫酸加入量900kg/t矿、液固比4:1的比例添加硫酸和水,进行常压浸出,浸出温度80℃、浸出时间2.5h、然后冷却至室温,固液分离出浸出液1和滤渣1;

[0041] 3) 褐铁矿型红土镍矿矿粉在高压釜中按照硫酸投入量350kg/t矿,液固比为3:1的比例添加硫酸和浸出液1,然后搅拌升温至240-250℃,控制压力4MPa,继续搅拌浸出60min,降至室温,真空抽滤,固液分离出浸出液2和滤渣2;

[0042] 4) 将腐植土层型红土镍矿矿粉按照100g/L的用量加入到浸出液2中,搅拌升温至80℃时再加入腐植土层型红土镍矿矿粉50g/L,继续升温至水解温度220℃,反应2h,然后冷却至室温,固液分离出中和液和滤渣3;

[0043] 5) 在中和液中加入双氧水除杂,添加量为 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ 的理论用量的1.2倍,然后同时滴加8mol/L氨水和浓度为10%的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,反应温度为85℃,至中和液pH恒定于3.5~4.0,然后进行固液分离,分离出滤液和滤渣4;

[0044] 6) 滤液通过硅胶螯合树脂富集镍钴,获得硫酸镍钴富集液,尾液加入氧化钙除锰,尾渣排放;

[0045] 7) 将滤渣1、滤渣2、滤渣3和滤渣4混合,然后加入20%的-80目煤粉,进行磁化焙烧,焙烧温度为650-900℃,焙烧时间为45-75min,水冷却,然后进行弱磁磁选,分离出铁精矿和尾渣。

[0046] 其中,所述树脂分离采用双柱串联、单柱解吸的方式,具体为:将三个树脂柱定义为1号树脂柱、2号树脂柱、3号树脂柱,将1号树脂柱和2号树脂柱进行串联,其中1号树脂柱为首柱,2号树脂柱为尾柱,原液从1号树脂柱的下端进液,2号树脂柱的上端出液进行逆流吸附,当1号树脂柱吸附饱和后,采用相同方法将2号树脂柱和3号树脂柱串联,以2号树脂柱为首柱,3号树脂柱为尾柱进行逆流吸附,1号树脂柱进行再生处理,当2号树脂柱吸附饱和后,将3号树脂柱和1号树脂柱串联,以3号树脂柱为首柱,1号树脂柱为尾柱进行逆流吸附,2号树脂柱进行再生处理;当3号树脂柱吸附饱和后,再将1号树脂柱和2号树脂柱串联进行逆流吸附,3号树脂柱进行再生处理,如此循环操作。

[0047] 或,所述树脂分离采用双柱串联、双柱解吸的方式,具体为:将四个树脂柱定义为1号树脂柱、2号树脂柱、3号树脂柱、4号树脂柱,将1号树脂柱和2号树脂柱进行串联,其中1号

树脂柱为首柱,2号树脂柱为尾柱,原液从1号树脂柱的下端进液,2号树脂柱的上端出液进行逆流吸附,当1号树脂柱吸附饱和后,采用相同方法将2号树脂柱和3号树脂柱串联,以2号树脂柱为首柱,3号树脂柱为尾柱进行逆流吸附,1号树脂柱进行再生处理,当2号树脂柱吸附饱和后,将3号树脂柱和4号树脂柱串联,以3号树脂柱为首柱,4号树脂柱为尾柱进行逆流吸附,2号树脂柱进行再生处理;当3号树脂柱吸附饱和后,再将4号树脂柱和1号树脂柱串联进行逆流吸附,3号树脂柱进行再生处理,如此循环操作。

[0048] 更进一步地,所述再生处理的步骤为:第一次清洗:用自来水以下进上出的方式对吸附饱和的树脂柱进行清洗,清洗体积为6BV;解吸:将解吸剂以下进上出的方式对树脂柱进行解吸,解吸体积为1.26BV,解吸后液进行浓缩后进行提镍钴;第二次清洗:用自来水以下进上出的方式对解吸后的树脂柱进行清洗,清洗体积为3BV,清洗后树脂柱即获得再生,可进行下次吸附。

[0049] 更进一步地,所述解吸剂为25-35%的硫酸或15-25%的盐酸。

[0050] 更进一步地,所述树脂为无机型硅胶螯合离子交换树脂。

[0051] 优选地,所述无机型硅胶螯合离子交换树脂为SI-2树脂或IAA-PEI-SiO<sub>2</sub>树脂。

[0052] 更进一步地,所述弱磁磁选的磁场强度为160KA/M。

[0053] 更进一步地,所述氧化钙除锰的条件为:氧化钙添加量为尾液的3%,常温反应30min。

[0054] 本发明采用红土镍矿硫酸浸出液和硅胶螯合树脂提纯生产硫酸镍钴方法,采用过度层型红土矿常压酸浸、褐铁矿型高压酸浸、腐质层型中和除杂酸浸,浸出液采用无机型硅胶螯合树脂提纯生产硫酸镍钴工艺;解决了其他各种浸出液固液分离工艺,大幅降低40%生产运营成本。

[0055] 本发明的有益效果在于:

[0056] 本发明提供的红土镍矿硫酸浸出液和硅胶螯合树脂提纯生产硫酸镍钴的方法,采用湿法一次性提取褐铁矿型红土镍矿及腐殖土层红土镍矿,适用于中间过渡段土层的红土镍矿的处理,镍钴提取效率高,酸法提取褐铁矿型红土镍矿的浸出液中含有的大量剩余游离酸继续用于浸出腐殖土层型红土镍矿,可以有效节省酸的使用量,从而降低生产运营成本。

## 附图说明

[0057] 图1为本发明提供的红土镍矿硫酸浸出液和硅胶螯合树脂提纯生产硫酸镍钴的方法流程图。

## 具体实施方式

[0058] 以下仅以实施例说明本发明可能的实施形式,然并非用以限制本发明所要保护的

范围。

[0059] 实施例1

[0060] 以如图1所示的流程提取硫酸镍和硫酸钴,具体过程如下:

[0061] 所用红土镍矿样品具体成分如表1所示:

[0062] 表1型红土镍矿样品成分(%)

[0063]	Ni	Co	Fe	SiO <sub>2</sub>	MgO
	0.97	0.15	48.1	4.88	1.26

[0064] 将干燥的褐铁矿型红土镍矿、过渡层型红土镍矿、腐植土层型红土镍矿分别磨矿至-0.15mm占95%以上的矿粉。

[0065] 将过渡层型红土镍矿矿粉按照硫酸加入量900kg/t矿、液固比4:1的比例添加硫酸和水,进行常压浸出,浸出温度80℃、浸出时间2.5h、然后冷却至室温,固液分离出浸出液1和滤渣1。

[0066] 褐铁矿型红土镍矿矿粉在高压釜中按照硫酸投入量350kg/t矿,液固比为3:1的比例添加硫酸和浸出液1,然后搅拌(70转/分)升温至250℃,控制压力4MPa,继续搅拌浸出60min,降至室温,真空抽滤,固液分离出浸出液2和滤渣2,此步骤中镍、钴浸出率均大于95%,而铁的浸出率小于2%。

[0067] 将腐植土层型红土镍矿矿粉按照100g/L的用量加入到浸出液2中,搅拌(70转/分)升温至80℃时再加入腐植土层型红土镍矿矿粉50g/L,继续升温至水解温度220℃,反应2h,然后冷却至室温,固液分离出中和液和滤渣3;

[0068] 采用两次添加腐植土层型红土镍矿的方式可把现有的中和效率由80%提升到99%以上。

[0069] 在中和液中加入双氧水,添加量为Fe<sup>2+</sup>氧化为Fe<sup>3+</sup>的理论用量的1.2倍,然后同时滴加8mol/L氨水和浓度为10%的Ca(OH)<sub>2</sub>,反应温度为85℃,至中和液pH恒定于3.5~4.0,然后进行固液分离,分离出滤液和滤渣4;

[0070] 采用双氧水可将中和液中残余的Fe<sup>2+</sup>氧化为Fe<sup>3+</sup>,进而水解为Fe(OH)<sub>3</sub>去除,铁去除率可达99%以上,除铁后滤液中铁浓度接近10ppm,而镍钴在渣中仅含钴0.2%,镍0.1%,镍钴损失很小。

[0071] 滤液通过树脂富集镍钴,然后解吸获得硫酸镍钴富集液,尾液加入3%氧化钙除锰,常温反应30min,尾渣排放输送至尾矿库。

[0072] 所用树脂为无机型硅胶螯合离子交换树脂SI-2,树脂富集镍钴采用双柱串联、单柱解吸的方式,具体为:将三个树脂柱定义为1号树脂柱、2号树脂柱、3号树脂柱,将1号树脂柱和2号树脂柱进行串联,其中1号树脂柱为首柱,2号树脂柱为尾柱,原液从1号树脂柱的下端进液,2号树脂柱的上端出液进行逆流吸附,当1号树脂柱吸附饱和后,采用相同方法将2号树脂柱和3号树脂柱串联,以2号树脂柱为首柱,3号树脂柱为尾柱进行逆流吸附,1号树脂柱进行再生处理,当2号树脂柱吸附饱和后,将3号树脂柱和1号树脂柱串联,以3号树脂柱为首柱,1号树脂柱为尾柱进行逆流吸附,2号树脂柱进行再生处理;当3号树脂柱吸附饱和后,再将1号树脂柱和2号树脂柱串联进行逆流吸附,3号树脂柱进行再生处理,如此循环操作。

[0073] 所述再生处理的步骤为:第一次清洗:用自来水以下进上出的方式对吸附饱和的树脂柱进行清洗,清洗体积为6BV;解吸:将35%硫酸解吸剂以下进上出的方式对树脂柱进行解吸,解吸体积为1.26BV,解吸后液进行浓缩后进行提镍钴;第二次清洗:用自来水以下进上出的方式对解吸后的树脂柱进行清洗,清洗体积为3BV,清洗后树脂柱即获得再生,可进行下次吸附。

[0074] 获得的硫酸镍钴富集液可按常规方法制备镍钴产品。

[0075] 表2硫酸镍钴滤液及树脂富集后解吸液成分(g/L)

溶液 类型	离子浓度 (mg/l)			
	Ni <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
[0076] 滤液	5000	1920	740	3100
解吸液	162400	18.31	1554	90.27

[0077] 6) 将滤渣1、滤渣2、滤渣3、滤渣4混合后加入20%的-80目煤粉,进行磁化焙烧,焙烧温度为750℃,焙烧时间为60min,水冷却,然后进行弱磁磁选,磁场强度为160KA/M,分离出铁精矿和尾渣。

[0078] 其中铁精矿中铁的含量达到60%以上,硫的含量达到0.2%以下,其化学成分完全达到炼铁行业对铁精矿化学成分的要求。

[0079] 从上述实施例可以看出,本发明采用的红土镍矿硫酸浸出液和硅胶螯合树脂提纯生产硫酸镍钴的方法,可以有效富集低品位红土镍矿中的镍钴,通过常压、高压、高温方式浸出提取与树脂提纯富集结合的方式,解决世界矿业湿法冶金固液分离的难题,减少了传统萃取富集方式中的大量外来试剂的使用,同时,精简了生产工艺,树脂提纯富集中采用了双柱串联、单柱或双柱解吸的方式,可进行连续生产,无需停工解吸,达到提质增效的生产效果。

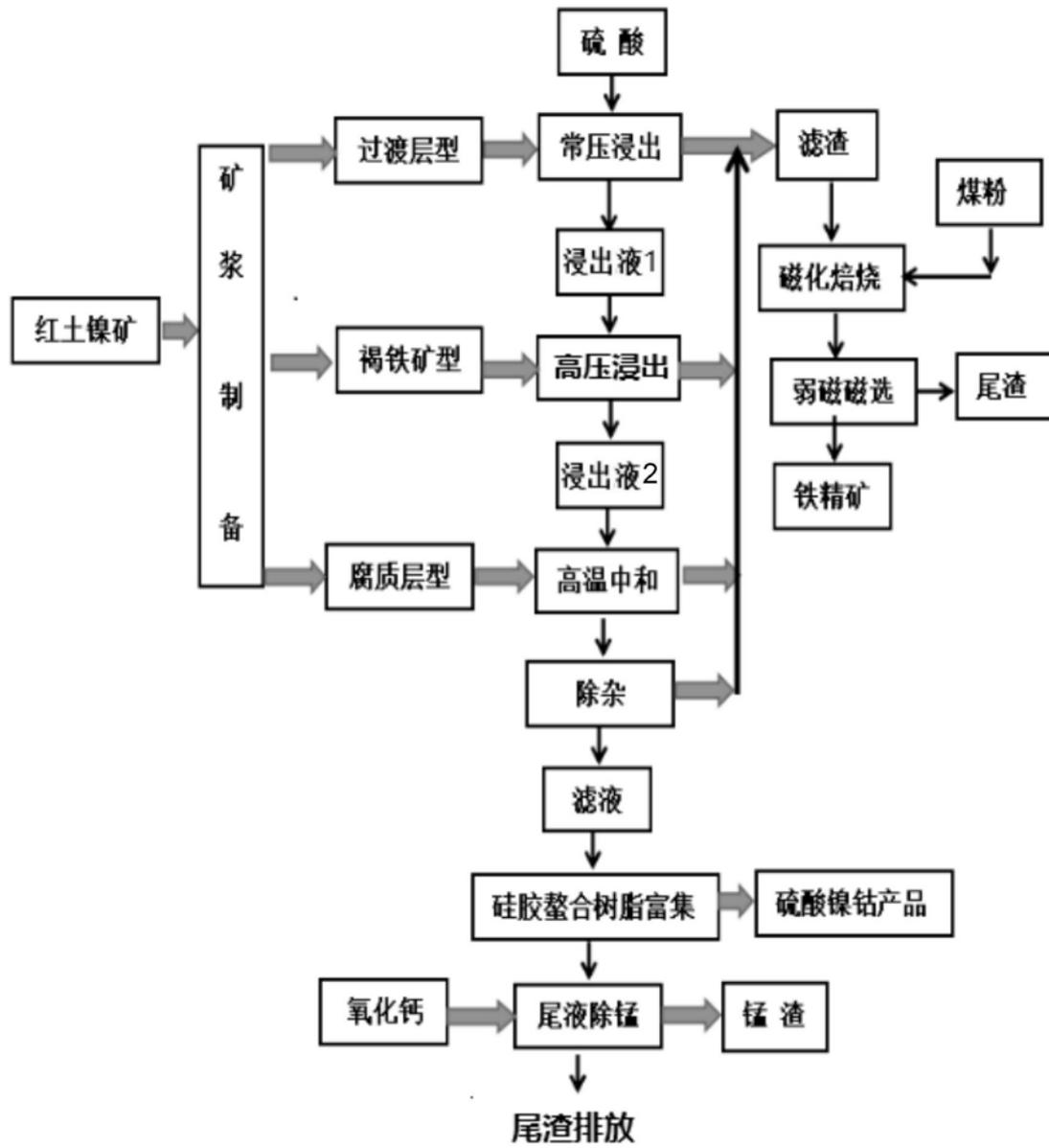


图1