



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102912124 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 04

(21) 申请号 201210446316. 4

(22) 申请日 2012. 11. 09

(73) 专利权人 连云港市东茂矿业有限公司

地址 222000 江苏省连云港市连云区板桥工
业园区连云港市东茂矿业有限公司

(72) 发明人 董书通

(74) 专利代理机构 南京众联专利代理有限公司

32206

代理人 刘喜莲

(51) Int. Cl.

C22B 3/10 (2006. 01)

C22B 3/44 (2006. 01)

C22B 23/00 (2006. 01)

C22B 47/00 (2006. 01)

C01G 49/00 (2006. 01)

审查员 李海丽

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法

(57) 摘要

本发明是一种盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法,该方法先将氧化镍矿进行球磨得矿粉;然后向矿粉中加入矿粉添加剂;再使用盐酸对矿粉混合物进行浸出处理,得到氧化镍矿的盐酸浸出液;向盐酸浸出液中加入氧化剂进行处理获得钴氧化物和锰氧化物的共沉淀,向滤液中加入氧化钙或氢氧化钠进行处理,获得含镍和铁的混合物沉淀。本发明方法工艺设计合理,可操作性强,可有效地利用矿产资源,可以实现大规模工业化生产;实现了氧化镍矿盐酸浸出液中镍、钴、锰和铁共4种元素的回收利用;节约了生产成本。

1. 一种盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法,其特征在于,其步骤如下:

(1)球磨:将氧化镍矿在湿式球磨机中进行球磨,至矿粉细度为-100目占60%以上,得矿粉;

(2)混合:向矿粉中加入矿粉质量5~30%的添加剂;所述的添加剂由质量比为1:4~20的第一组分和第二组分混合组成,第一组分选自氯化钠、氯化镁或者氯化钙中的至少一种,第二组分选自焦粉、焦炭、煤或者碳中的至少一种;得矿粉混合物;

(3)浸出:使用盐酸对矿粉混合物进行浸出处理,得到氧化镍矿的盐酸浸出液;浸出处理时的温度为20~100℃,时间为30~180min,盐酸加入量占矿粉重量的10~250%;

(4)富集回收钴和锰:向盐酸浸出液中加入氯酸钠、次氯酸、次氯酸盐、氯气、黑镍或者高锰酸钾中的至少一种作为氧化剂进行处理,氧化剂使用量为沉淀钴和锰所需理论量的1~5倍,处理时在温度30~100℃的条件下进行搅拌,搅拌线速度为3~6m/s,反应时间30~120min,过滤获得钴氧化物和锰氧化物的共沉淀,滤液备用;

(5)中和共沉淀镍和铁:向步骤(4)制得的滤液中加入氧化钙或氢氧化钠进行处理,所述的氧化钙或氢氧化钠的使用量为滤液中的铁镍铝所需理论量的1~3倍;在温度30~100℃的条件下进行搅拌,反应时间30~120min,终点pH=7~9,过滤获得含镍和铁的混合物沉淀。

2. 根据权利要求1所述的盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法,其特征在于,步骤(2)中:向矿粉中加入矿粉质量15~20%的添加剂;所述的添加剂由质量比为1:10~15的第一组分和第二组分混合组成。

3. 根据权利要求1所述的盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法,其特征在于,步骤(3)中:浸出处理时的温度为20~45℃,时间为60~120min,盐酸加入量占矿粉重量的50~100%。

4. 根据权利要求1所述的盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法,其特征在于,步骤(4)中:氧化剂使用量为沉淀钴和锰所需理论量的2~3倍,处理时在温度50~70℃的条件下进行搅拌,搅拌线速度为4~5m/s,反应时间60~90min。

5. 根据权利要求1所述的盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法,其特征在于,步骤(5)中:所述的氧化钙或氢氧化钠的使用量为滤液中的铁镍铝所需理论量的2倍。

6. 根据权利要求1所述的盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法,其特征在于,步骤(5)中:在温度40℃~60℃的条件下进行搅拌,反应时间60~90min,终点pH=8。

盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种冶金方法,特别是一种盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法。

背景技术

[0002] 氧化镍矿是一种含有多种金属元素的共生矿物。它含有铁、镍、钴、锰、铝和镁等。为了回收利用这些贱金属元素,人们采用了火法冶金和湿法冶金等方法。传统的氧化镍矿火法冶金处理技术有回转窑干燥预还原-电炉还原熔炼生产镍铁;烧结-鼓风机硫化熔炼生产低冰镍;以及烧结-高炉还原熔炼生产镍生铁。回转窑干燥预还原电炉还原熔炼是处理氧化镍矿的经典工艺,工艺过程如下:含水约30%的氧化镍矿经回转窑在800~900℃下干燥脱水和预还原处理后,再送入矿热电炉,在约1550~1600℃的高温下还原熔炼产出含镍>10%的镍铁,再经转炉进一步精炼富集至25%以上出售,供生产不锈钢。该方法具有工艺适应性强、流程简短、镍回收率高等特点。

[0003] 鼓风机硫化熔炼是将氧化镍矿在配入适量的氧化钙和二氧化硅后,在约1100℃下烧结成块(或挤压成团、自然晾干),再配入10~20%的黄铁矿和约20~30%的焦炭,在鼓风机内1300℃下熔炼,产出含镍8~15%的低冰镍产品。由于在氧化镍矿中每种有价金属元素含量相对较少,所以采用火法冶金冶炼的能耗较高,这是氧化镍矿火法冶炼的主要缺点。于是,人们采用湿法冶金的方法,选择性地提取其中的有价金属。近年来,氧化镍矿硫酸湿法提取技术获得迅速发展。

[0004] 常用的镍矿硫酸湿法提取技术有:硫酸加压浸出、硫酸常压浸出、硫酸堆浸以及还原焙烧-氨浸等。硫酸加压浸出处理氧化镍矿,是在230~260℃高温和4-5Mpa高压下浸出,镍、钴浸出率可以达到95%左右。还原焙烧氨浸工艺具有试剂NH₃可循环使用,消耗量小,能综合回收镍、钴、铁等优点,而镍、钴浸出率偏低是其主要缺点。硫酸常压浸出氧化镍矿,是在常压下根据所处理的氧化镍矿的矿物组成制备浸出液,所得到的浸出液中通常含有10~30g/L的铁、3~5g/L的镍、0.1~0.3g/L的钴、30~40g/L的镁。通常采用氧化钙或氢氧化钙预先中和,沉淀脱除浸出液中的铁和铝;然后再中和沉淀镍和钴或用碳酸盐沉淀镍和钴或用硫化沉淀镍和钴;其后再用氧化钙中和沉淀镁。上述工艺的重点是回收利用溶液中的镍和钴,而把有价元素铁、镁等均作为杂质元素处理废弃。另外,在该工艺的第一步骤中,即在用氧化钙或氢氧化钙预先中和去除铁和铝过程中,由于与铁和铝的吸附共沉淀,以及局部碱度过高,经常导致宝贵的镍和钴大量损失。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术的不足,提供一种工艺设计更为合理、有效地回收氧化镍矿中的多种元素、提高回收率及产品纯度的盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法。

[0006] 本发明所要解决的技术问题是通过以下的技术方案来实现的。本发明是一种盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法,其特点是,其步骤如下:

[0007] (1) 球磨 : 将氧化镍矿在湿式球磨机中进行球磨, 至矿粉细度为 -100 目占 60% 以上, 得矿粉 ;

[0008] (2) 混合 : 向矿粉中加入矿粉质量 5 ~ 30% 的添加剂 ; 所述的添加剂由质量比为 1 : 4 ~ 20 的第一组分和第二组分混合组成, 第一组分选自氯化钠、氯化镁或者氯化钙中的至少一种, 第二组分选自焦粉、焦炭、煤或者碳中的至少一种 ; 得矿粉混合物 ;

[0009] (3) 浸出 : 使用盐酸对矿粉混合物进行浸出处理, 得到氧化镍矿的盐酸浸出液 ; 浸出处理时的温度为 20 ~ 100℃, 时间为 30 ~ 180min, 盐酸加入量占矿粉重量的 10 ~ 250% ; 在得到的氧化镍矿盐酸浸出液中, 主要元素含量以 g/L 计一般如下 : Fe5 ~ 35、Ni0.5 ~ 10、Co0.1 ~ 1、Mn0.5 ~ 10、Mg5 ~ 45、Al0.5 ~ 5 ;

[0010] (4) 富集回收钴和锰 : 向盐酸浸出液中加入氯酸钠、次氯酸、次氯酸盐、氯气、黑镍或者高锰酸钾中的至少一种作为氧化剂进行处理, 氧化剂使用量为沉淀钴和锰所需理论量的 1 ~ 5 倍, 处理时在温度 30 ~ 100℃ 的条件下进行搅拌, 搅拌线速度为 3 ~ 6m/s, 反应时间 30n ~ 120min, 过滤获得钴氧化物和锰氧化物的共沉淀, 滤液备用 ;

[0011] (5) 中和共沉淀镍和铁 : 向步骤(4) 制得的滤液中加入氧化钙或氢氧化钠进行处理, 所述的氧化钙或氢氧化钠的使用量为滤液中的铁镍铝所需理论量的 1 ~ 3 倍 ; 在温度 30 ~ 100℃ 的条件下进行搅拌, 反应时间 30 ~ 120min, 终点 pH=7 ~ 9, 过滤获得含镍和铁的混合物沉淀。

[0012] 本发明所述的盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法技术方案中, 进一步优选的技术方案如下 :

[0013] 1. 步骤(2)中 : 向矿粉中加入矿粉质量 15 ~ 20% 的添加剂 ; 所述的添加剂由质量比为 1 : 10 ~ 15 的第一组分和第二组分混合组成。

[0014] 2. 步骤(3)中 : 浸出处理时的温度为 20 ~ 45℃, 时间为 60 ~ 120min, 盐酸加入量占矿粉重量的 50 ~ 100%。

[0015] 3. 步骤(4)中 : 氧化剂使用量为沉淀钴和锰所需理论量的 2 ~ 3 倍, 处理时在温度 50 ~ 70℃ 的条件下进行搅拌, 搅拌线速度为 4 ~ 5m/s, 反应时间 60 ~ 90min,

[0016] 4. 步骤(5)中 : 所述的氧化钙或氢氧化钠的使用量为滤液中的铁镍铝所需理论量的 2 倍。

[0017] 5. 步骤(5)中 : 在温度 40℃ ~ 60℃ 的条件下进行搅拌, 反应时间 60 ~ 90min, 终点 pH=8。

[0018] 本发明方法中, 原矿氧化镍矿的化学成分按重量 % 计一般为 : Ni0.5 ~ 5、Co0.05 ~ 0.15、Fe10 ~ 30、Mn0.5 ~ 5、Mg0.5 ~ 30、SiO₂5 ~ 45、Al₂O₃3 ~ 15、CaO 0.1 ~ 5。

[0019] 与现有技术相比, 本发明方法的技术效果如下 :

[0020] 1. 本发明方法实现了氧化镍矿盐酸浸出液中镍、钴、锰和铁共 4 种元素的回收利用 ;

[0021] 2. 本发明方法生产出了含钴氧化物和锰氧化物的混合物、含镍和铁的混合物, 多种产物具备了各种工业用途 ;

[0022] 3. 本发明方法可以提高含镍、锰、钴和铁的混合物产品的回收率和纯度 ; 节约了生产成本 ;

[0023] 4. 本发明方法工艺设计合理,可操作性强,可有效地利用矿产资源,可以实现大规模工业化生产。

具体实施方式

[0024] 以下进一步描述本发明的具体技术方案,以便于本领域的技术人员进一步地理解本发明,而不构成对其权利的限制。

[0025] 实施例 1,一种盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法,其步骤如下:

[0026] (1) 球磨:将氧化镍矿在湿式球磨机中进行球磨,至矿粉细度为-100 目占 60% 以上,得矿粉;

[0027] (2) 混合:向矿粉中加入矿粉质量 5% 的添加剂;所述的添加剂由质量比为 1:4 的第一组分和第二组分混合组成,第一组分选自氯化钠、氯化镁或者氯化钙中的至少一种,第二组分选自焦粉、焦炭、煤或者碳中的至少一种;得矿粉混合物;

[0028] (3) 浸出:使用盐酸对矿粉混合物进行浸出处理,得到氧化镍矿的盐酸浸出液;浸出处理时的温度为 20℃,时间为 30min,盐酸加入量占矿粉重量的 10%;

[0029] (4) 富集回收钴和锰:向盐酸浸出液中加入氯酸钠、次氯酸、次氯酸盐、氯气、黑镍或者高锰酸钾中的至少一种作为氧化剂进行处理,氧化剂使用量为沉淀钴和锰所需理论量的 1 倍,处理时在温度 30℃ 的条件下进行搅拌,搅拌线速度为 3m/s,反应时间 30min,过滤获得钴氧化物和锰氧化物的共沉淀,滤液备用;

[0030] (5) 中和共沉淀镍和铁:向步骤(4)制得的滤液中加入氧化钙或氢氧化钠进行处理,所述的氧化钙或氢氧化钠的使用量为滤液中的铁镍铝所需理论量的 1 倍;在温度 30~100℃ 的条件下进行搅拌,反应时间 30min,终点 pH=7,过滤获得含镍和铁的混合物沉淀。

[0031] 实施例 2,一种盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法,其步骤如下:

[0032] (1) 球磨:将氧化镍矿在湿式球磨机中进行球磨,至矿粉细度为-100 目占 60% 以上,得矿粉;

[0033] (2) 混合:向矿粉中加入矿粉质量 30% 的添加剂;所述的添加剂由质量比为 1:20 的第一组分和第二组分混合组成,第一组分选自氯化钠、氯化镁或者氯化钙中的至少一种,第二组分选自焦粉、焦炭、煤或者碳中的至少一种;得矿粉混合物;

[0034] (3) 浸出:使用盐酸对矿粉混合物进行浸出处理,得到氧化镍矿的盐酸浸出液;浸出处理时的温度为 100℃,时间为 180min,盐酸加入量占矿粉重量的 250%;

[0035] (4) 富集回收钴和锰:向盐酸浸出液中加入氯酸钠、次氯酸、次氯酸盐、氯气、黑镍或者高锰酸钾中的至少一种作为氧化剂进行处理,氧化剂使用量为沉淀钴和锰所需理论量的 5 倍,处理时在温度 100℃ 的条件下进行搅拌,搅拌线速度为 6m/s,反应时间 120min,过滤获得钴氧化物和锰氧化物的共沉淀,滤液备用;

[0036] (5) 中和共沉淀镍和铁:向步骤(4)制得的滤液中加入氧化钙或氢氧化钠进行处理,所述的氧化钙或氢氧化钠的使用量为滤液中的铁镍铝所需理论量的 3 倍;在温度 100℃ 的条件下进行搅拌,反应时间 120min,终点 pH=9,过滤获得含镍和铁的混合物沉淀。

[0037] 实施例 3,一种盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法,其步骤如下:

[0038] (1) 球磨:将氧化镍矿在湿式球磨机中进行球磨,至矿粉细度为-100 目占 60% 以上,得矿粉;

[0039] (2)混合:向矿粉中加入矿粉质量 15% 的添加剂;所述的添加剂由质量比为 1:100 的第一组分和第二组分混合组成,第一组分选自氯化钠、氯化镁或者氯化钙中的至少一种,第二组分选自焦粉、焦炭、煤或者碳中的至少一种;得矿粉混合物;

[0040] (3)浸出:使用盐酸对矿粉混合物进行浸出处理,得到氧化镍矿的盐酸浸出液;浸出处理时的温度为 30℃,时间为 120min,盐酸加入量占矿粉重量的 100%;

[0041] (4)富集回收钴和锰:向盐酸浸出液中加入氯酸钠、次氯酸、次氯酸盐、氯气、黑镍或者高锰酸钾中的至少一种作为氧化剂进行处理,氧化剂使用量为沉淀钴和锰所需理论量的 3 倍,处理时在温度 60℃ 的条件下进行搅拌,搅拌线速度为 4m/s,反应时间 60min,过滤获得钴氧化物和锰氧化物的共沉淀,滤液备用;

[0042] (5)中和共沉淀镍和铁:向步骤(4)制得的滤液中加入氧化钙或氢氧化钠进行处理,所述的氧化钙或氢氧化钠的使用量为滤液中的铁镍铝所需理论量的 2 倍;在温度 50℃ 的条件下进行搅拌,反应时间 60min,终点 pH=8,过滤获得含镍和铁的混合物沉淀。

[0043] 实施例 4,一种盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法实验一:

[0044] 所用氧化镍矿组成为(重量%):Ni 1.4、Fe 14、Co 0.08、MgO18.5、SiO₂35.7、Mn 1.2、CaO0.3、Al₂O₃6.08、Cr1.02。

[0045] 添加剂加入量(重量%):20%; 1:5 的氯化镁和焦粉;

[0046] 浸出条件:物料粒度 -74 μm 占 70%、盐酸用量 2.0 倍理论量、浸出温度 85℃、浸出时间 60min、液固比 3:1、搅拌线速度 4.5m/s。浸出率:镍 99%、钴 94%、铁 99%、锰 85%。

[0047] 氧化镍矿盐酸浸出液主要元素含量如下(g/L):Fe 25、Ni 4.5、Co 0.25、Mg 35、Mn 3、Al 1.5、pH=1。

[0048] 钴锰氧化共沉淀工艺条件:加入氧化沉淀钴+锰理论量的 2 倍的氯酸钠、氧化沉淀温度 60℃、氧化沉淀时间 60min。沉淀率:钴 82%、锰 96%。得到的钴锰混合物重量百分含量为:Fe 3%、Ni 0.3%、Co 2.2%、Mn 32%。

[0049] 镍铁中和共沉淀工艺条件:中和沉淀温度 60℃、加入氢氧化钙浆液,控制终点 pH=8.5,铁沉淀率 99.9%、镍沉淀率 99.5%。镍铁富集物的重量百分含量为:镍 7%、铁 50%、MgO 4%。

[0050] 实施例 5,一种盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法实验二:

[0051] 所用氧化镍矿组成(重量%):Ni 1.6、Fe 16 Co 0.07、MgO15.8、SiO₂41.2、Mn1.1、CaO0.2、Al₂O₃5.28、Cr0.92。

[0052] 添加剂加入量(重量%):28%; 1:15 的氯化钠和焦炭;

[0053] 浸出条件:物料粒度 -74 μm 占 70%、盐酸用量 2.25 倍理论量、浸出温度 88℃、浸出时间 60min、液固比 3:1、搅拌线速度 5m/s。浸出率:镍 99%、钴 96%、铁 99%。

[0054] 氧化镍矿盐酸浸出液主要元素含量如下(g/L):Fe 28、Ni 5.2、Co 0.22、Mg 30、Mn 2.93、Al 1、pH=0.5。

[0055] 钴锰氧化共沉淀工艺条件:加入氧化沉淀钴+锰理论量的 3 倍的过黑镍、氧化沉淀温度 50℃、氧化沉淀时间 90min。沉淀率:钴 88%、锰 98%。得到的钴锰混合物重量百分含量为:Fe 4%、Ni 0.35%、Co 2.6%、Mn 38%。

[0056] 镍铁中和共沉淀工艺条件:中和沉淀温度 60℃、加入氢氧化钙浆液,控制终点 pH=9,铁沉淀率 99.9%、镍沉淀率 99.5%。镍铁富集物的重量百分含量为:镍 8.5%、铁 55%、

Mg05%。

[0057] 实施例 6, 一种盐酸浸出氧化镍矿回收镍钴锰铁的方法实验三:

[0058] 所用氧化镍矿组成(重量%):Ni 1.8、Fe 13、Co 0.08、Mg016.5、SiO₂38.2、Mn1.8、Ca00.32、Al₂O₃4.57、Cr1.15。

[0059] 添加剂加入量(重量%):18%; 1:8 的氯化钙和煤;

[0060] 浸出条件:物料粒度 $-74\mu\text{m}$ 占 60%、盐酸用量 2.5 倍理论量、浸出温度 90℃、浸出时间 60min、液固比 3:1、搅拌线速度 5m/s。浸出率:镍 99.5%、钴 99.5%、铁 99%。

[0061] 氧化镍矿盐酸浸出液主要元素含量如下(g/L):Fe 24、Ni 5.9、Co 0.26、Mg 31.5、Mn 4、Al 1.2、pH=0.6。

[0062] 钴锰氧化共沉淀工艺条件:加入氧化沉淀钴+锰理论量的 3 倍的次氯酸钠、氧化沉淀温度 40℃、氧化沉淀时间 60min。沉淀率:钴 80%、锰 92%。得到的钴锰混合物重量百分含量为: Fe 3%、Ni 0.15%、Co 1.6%、Mn 28%。

[0063] 镍铁中和共沉淀工艺条件:中和沉淀温度 40℃、加入氢氧化钠浆液,控制终点 pH=9,铁沉淀率 99.9%、镍沉淀率 99.5%。镍铁富集物的重量百分含量为:镍 12%、铁 60%、Mg03%。