

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103074493 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 01

(21) 申请号 201310054168. 6

(22) 申请日 2013. 02. 20

(71) 申请人 广西银亿科技矿冶有限公司

地址 537624 广西壮族自治区玉林市博白县
龙潭镇白树村

(72) 发明人 付海阔 王多冬 周彩凤 赵易
刘柏余

(51) Int. Cl.

G22B 3/46 (2006. 01)

G22B 23/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

水镁石用于回收镍钴

(57) 摘要

本发明涉及水镁石用于红土镍矿湿法冶炼回收镍钴的用途,将水镁石直接作为中和剂代替石灰用于红土镍矿浸出液或浸出矿浆的净化除杂过程,将煅烧后的水镁石作为中和剂代替氢氧化钠或石灰用于含镍溶液的沉镍过程。本发明以水镁石粉取代石灰用于红土镍矿湿法冶炼中回收镍钴的净化除杂过程具有产渣量小、无需煅烧、无二氧化碳温室气体放出、对环境友好的优点;使用煅烧后水镁石用于红土镍矿湿法冶炼回收镍钴的沉镍过程,效果与氢氧化钠和石灰乳相当,但与氢氧化钠相比具有价格低廉的优点,与石灰乳相比具有无石膏废渣产生和避免了后续工序中氢氧化镍和石膏分离的过程,克服了使用石灰的一些缺陷,如渣量大,用水量大,硫酸钙结垢堵塞工艺管网等问题。

1. 水镁石用于红土镍矿湿法冶炼中回收镍钴的用途,所述的水镁石是天然水镁石矿物,其主要成份为氢氧化镁。

2. 根据权利要求 1 所述的用途,所述的水镁石经破碎、磨细后作为中和剂,用于红土镍矿酸浸后的浸出液或浸出矿浆的净化除杂过程。

3. 根据权利要求 2 所述的用途,所述的红土镍矿酸浸方法包括有常压酸浸、加压酸浸和堆浸,所述的净化除杂方法包括有黄钠铁矾法、黄钾铁矾法、黄铵铁矾法、针铁矿法、水合氢氧化铁法的除杂过程。

4. 根据权利要求 1 所述的用途,所述的水镁石经破碎、磨细、煅烧处理后作为中和剂,用于经净化后含镍溶液的沉镍过程。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,所述的水镁石磨细到粒度小于 0.14mm,煅烧处理温度为 450 ~ 800°C,煅烧时间为 1 ~ 10 小时。

水镁石用于回收镍钴

技术领域

[0001] 本发明涉及水镁石用于从红土镍矿酸浸体系中回收镍钴的技术。

背景技术

[0002] 现有的红土镍矿湿法提镍技术中主要采用酸浸工艺来浸出矿石中的镍钴金属,无论是采用加压浸出、常压浸出或是堆浸,通常使用硫酸作为浸矿剂,浸矿过程矿石中的镍、钴被浸出的同时,铁、铜、锌、铬、锰等杂质也被溶出,后续需要对含镍浸出液进行沉淀除杂。现有技术中,浸出液或浸出矿浆是通过加添加石灰石浆或石灰乳中和并升高溶液的 pH 值来沉淀铁、铜、锌、铬、锰等杂质的。用石灰作中和剂除杂剂具有廉价、易获取、方便的优点。但也存在有明显的缺点,沉淀过程石灰与硫酸反应生成不溶的石膏产物,导致产渣量过大,耗水量大,主金属镍钴的回收率低。

[0003] $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow$

[0004] $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow$ 过程产生大量的沉渣

[0005] 生成物还包裹在石灰的表面,导致中和剂石灰的利用率低、产渣量大、渣难洗涤、镍钴回收率低等。此外,硫酸钙还对生产操作有不利影响,硫酸钙易在工艺管网、泵阀乃至设备(如浓密机等)产生结垢、引起堵塞等,所导致的麻烦也是众所周知的。

[0006] 21 世纪以来随着环保事业的发展,节水、减渣的呼声日益高涨,企业降低生产成本的及要求及压力增大!因此,国内外有识之士已提出用镁取代钙作中和除杂剂,以达到减渣节水的目的。用镁作中和除杂剂的反应有:

[0007] $\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 不产生沉渣,利用率高!

[0008] 很明显用氧化镁作中和除杂剂的减渣效果是明显的。

[0009] 而且氧化镁的碱性不强,使用时其浓度可以大大高于石灰乳浓度,可以减少用水量与废水处理量,提高沉镍前液中的镍浓度等。

[0010] 镁系中和剂用于红土镍矿中回收镍钴的专利申请的案例有不少。

[0011] W02006/069416CN101094926A 名为“从树脂洗出液提取镍和钴”中就使用氧化镁浆液中和萃余液。

[0012] W02007/035978CN101273146A 名为“常压酸浸红土矿石的方法”中就使用了 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgCO_3 用中和剂,在该专利中,所述的 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCO_3 是由硫酸镁还原煅烧生成的 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgCO_3 。

[0013] W02009/146518A1 名为“在浸出红土镍矿中回收镁和硫”的专利所述的氧化镁中和剂与 W02007/035978 一样,是由硫酸镁热分解而制得的氧化镁。

[0014] 但无论是购买的氧化镁产品还是方案过程回收制得的氧化镁成本都较高。

[0015] CN200910113991.3 名为“从红土镍矿回收镍钴镁铁硅的方法”该专利中公开了使用菱镁矿粉作中和剂的技术方案,所述的菱镁矿粉是一种未经处理的天然碳酸镁矿物,实际上,菱镁矿粉作为中和剂使用在与酸反应的过程中会产生大量二氧化碳气体和泡沫,影响实际操作的进行。

发明内容

[0016] 针对于现有技术中存在的缺陷,本发明提供了一种在红土镍矿硫酸浸出体系中不产出额外废渣、不产生二氧化碳温室气体、不堵塞工艺管网、价格低廉、对环境友好的中和剂。

[0017] 本发明所述的水镁石,系指由天然的水镁矿石,在工业上,水镁石主要用于生产镁质耐火材料、阻燃剂、造纸、化工、建材、橡胶、陶瓷等用途,而本发明将其用于一种新的用途——从红土镍矿硫酸浸出体系中回收镍钴。与将硫酸镁加工处理所获得的氧化镁,以及由化工厂出售的工业氧化镁、氢氧化镁是不同的,本发明所指水镁石是一种易得的价格低廉的含有氢氧化镁成分的矿物质。

[0018] 本发明的目的是根据以下方案实现的:

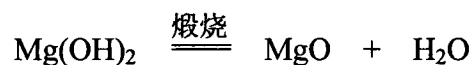
水镁石用于红土镍矿湿法冶炼中回收镍钴的用途,所述的水镁石是天然水镁石矿物,其主要成份为氢氧化镁。

[0019] 根据上述的用途,具体的用法是:将开采的水镁石矿经过破碎、磨细成粉体后作为中和剂代替石灰石或石灰乳,用于红土镍矿经酸浸后的浸出液或浸出矿浆的净化除杂过程。

[0020] 所述的红土镍矿酸浸方法包括常压酸浸、加压酸浸和堆浸,所述的净化除杂过程包括用于黄钠铁矾法、黄钾铁矾法、黄铵铁矾法、针铁矿法、水合氢氧化铁法的除杂过程所用的中和剂。

[0021] 水镁石还可作为含镍溶液的沉镍剂,但水镁石的碱性较弱,不能直接用作含镍溶液的沉镍剂,需要经煅烧处理成氧化镁来提高活性,根据水镁石的热重分析图(见说明书附图2),水镁石的减重大约在330℃下开始,至750℃失重减缓。因此,水镁石的分解温度为450℃~800℃,煅烧温度过高或过低将减低煅烧后产物的化学活性。具体的做法是:将水镁石矿破碎、磨细到粒度小于0.14mm,经过温度为450℃~800℃,煅烧1~10小时处理后作为中和剂,代替氢氧化钠或石灰乳作为含镍溶液的沉镍剂。过程反应式为:

[0022]



[0023] $\text{MgO} + \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}^{2+} + \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$

[0024] 本发明的有益效果:本发明使用水镁石粉取代传统的石灰石粉或石灰乳用于红土镍矿湿法冶炼中回收镍钴的净化除杂过程具有产渣量小、无需煅烧、无二氧化碳温室气体放出、对环境友好的优点;使用煅烧后水镁石用于红土镍矿湿法冶炼中回收镍钴的沉镍沉淀分离富集过程,效果与氢氧化钠和石灰乳相当,但与氢氧化钠相比具有价格低廉的优点,与石灰乳相比具有无石膏废渣产生和避免了后续工序中氢氧化镍和石膏分离的过程。另外,在中和除杂和沉镍过程中水镁石或煅烧过的水镁石均可直接加入粉体而不需浆化过程,操作简单,且可避免浆化过程中向系统中引入的水量。

附图说明

[0025] 图1为水镁石用于红土镍矿回收镍钴的工艺流程图。

[0026] 图2为水镁石热重分析图。

具体实施方式

[0027] 从红土镍矿中湿法回收镍钴一般是采用酸浸工艺,所述的酸浸工艺包括常压搅拌酸浸、加压酸浸和堆浸,使用廉价、对设备防腐要求不高的硫酸作为浸矿剂,红土镍矿浸出后的矿浆或含有镍钴的溶液需要进行初步除杂处理,除去溶液中那些不想要的金属杂质如铁等,除铁的方法有黄钠铁矾法、黄钾铁矾法、黄铵铁矾法、针铁矿法、水合氢氧化铁法等,在湿法冶金领域,这些都是公知的技术。然而在除铁过程,反应会释放出硫酸,为了使除铁反应能继续进行,需要中和掉这释放出来的多余硫酸,现有技术中通常使用石灰作为余酸中和剂,而石灰与硫酸反应会产出额外的石膏渣,即增加了工艺过程矿浆的处理量,又会导致镍钴在渣中的损失增加。而使用本发明的水镁石粉就可避免这些问题,在此,水镁石粉是作为碱性物质来中和多余的硫酸,水镁石粉可调成浆体方式加入,也可以干粉方式加入,水镁石中的氢氧化镁碱性较弱,不会造成局部过碱而沉淀损失溶液中的镍钴离子,与石灰乳相比具有明显的优点。此外,水镁石粉与硫酸的反应过程不会产出额外的废渣,因而利用率高,溶解后形成的硫酸镁可通过后继的工序回收,水镁石粉的加入量视具体的除铁方法中工艺要求的规定而定。

实施例 1

[0028] 一种红土镍矿经硫酸堆浸后的含镍溶液,成份见表 1。

表 1. 堆浸液成分表 (g/L)

元素	Ni	Fe	Al	SiO ₂	Cr	pH
含量	6.49	5.87	1.56	0.23	0.19	1.1

[0029] 所使用的水镁石矿主要成份为:Mg(OH)₂97.2%,SiO₂0.8%,Fe0.15%。将水镁石矿磨后调成浆体作为中和剂用于堆浸后含镍溶液的净化除杂处理,除杂采用针铁矿法进行,反应温度为 90℃,时间 2 小时,反应后过滤,渣液分离,同时用石灰在同等条件下做对比试验,除杂效果见表 2。

表 2. 净化除杂后物料成分表

数据	净化除杂后溶液成分 (g/L)						渣成分 (%)				
	pH 值	Ni	Fe	Al	SiO ₂	Cr	Ni	Fe	Al	SiO ₂	Cr
中和剂											
水镁石-100 目	3.67	5.71	0.0034	0.050	0.14	0.029	1.65	24.41	6.68	1.29	1.23
水镁石-325 目	3.73	6.12	0.0038	0.051	0.13	0.029	1.62	25.16	5.72	0.96	1.17
石灰	3.66	5.32	0.0034	0.059	0.16	0.025	2.08	23.08	6.22	1.2	1.26

[0030] 净化除杂过程水镁石消耗量和镍回收率的计算结果见表 3。

表 3. 水镁石消耗和回收率

中和剂 \ 数据	产渣量 (克/每升溶液)	中和剂消耗量 (克/每升溶液)	Ni 回收率 (%)
水镁石 (-100 目)	21.0	28.8	93.91
水镁石 (-325 目)	19.0	28.2	94.76
石灰	61.6	43.1	84.62

[0031] 从上面的数据可见,水镁石用于红土镍矿酸浸溶液的净化除杂过程明显优于用石灰。

实施例 2

[0032] 一种红土镍矿经过常压硫酸浸出后的矿浆,成份见表 4。

表 4. 矿浆成分数据表

矿浆数据		矿浆中溶液成分(g/L)					
矿浆密度	含固量	Ni	Fe	Al	SiO ₂	Cr	H ₂ SO ₄
1.356	52.93	7.89	72.04	6.12	0.23	0.19	50.61

[0033] 将水镁石矿磨细后作为中和剂,用于常压硫酸浸出后的矿浆直接进行净化除铁处理,除铁采用黄钠铁矾法进行,水镁石矿以干粉方式直接加入矿浆,反应温度为 95℃,时间 3 小时,反应后过滤,渣液分离,同时用石灰在同等条件下做对比试验,除杂效果见表 5

表 5 净化除杂后物料成分表

数据	净化除杂后溶液成分 (g/L)						渣成分 (%)					镍回收率 (%)
	pH 值	Ni	Fe	Al	SiO ₂	Cr	Ni	Fe	Al	SiO ₂	Cr	
水镁石粉	3.67	5.71	0.0034	0.050	0.14	0.029	0.35	24.41	5.72	1.29	1.23	89.03
石灰	3.66	5.32	0.0034	0.059	0.16	0.025	0.42	13.83	6.22	1.2	1.26	80.61

[0034] 从表中的数据可见,水镁石用于红土镍矿酸浸后的矿浆净化除杂过程明显优于用石灰。

[0035] 水镁石还可以作为含镍溶液的沉镍剂,但水镁石的碱性较弱,不能直接用作含镍溶液的沉镍剂,需要经煅烧处理成氧化镁来提高化学活性,具体的做法是:将水镁石矿破碎、磨细到粒度小于 0.14mm,经过温度为 450~800℃,煅烧 1~10 小时处理后作为中和剂,代替氢氧化钠或石灰乳作为含镍溶液的沉镍剂。

实施例 3~5(一段沉镍)

[0036] 将成份为:Mg(OH)₂97.2%, SiO₂0.8%, Fe0.15%的水镁石精矿磨成 0.043mm 粒度的粉体,然后将水镁石粉体做煅烧处理,煅烧条件和结果数据见表 6。

表 6. 水镁石矿粉煅烧处理数据表

处理条件 实施例	煅烧温度 (°C)	煅烧时间 (小时)	氧化镁含量 (%)	煅烧物活性数据 (碘吸附值)
实施例 3	450	7	89.13	121.94
实施例 4	600	3	91.25	93.26
实施例 5	800	1	94.63	83.33

表 7. 含镍溶液成分数据表 (单位 g/L)

Ni	Mg	Mn	Ca	pH 值
3.38	23.53	0.73	0.23	4.68

[0037] 分别将 1 升成份如表 7 所示的含镍溶液装入玻璃烧杯中, 加热并保持玻璃烧杯内溶液温度为 50°C, 在搅拌条件下将粉煅后的水镁石粉体各自慢慢加入, 中和沉淀溶液中的镍离子, 直至溶液的 pH 稳定为 7.8, 得出耗用粉体的总重量, 将获得的氢氧化镍沉淀物分析其中的总镍量, 将耗用粉体的总重量除以总镍量即得出表 1 中粉体的用量 (沉淀每克镍所消耗的粉体重量), 同时将用氢氧化钠按相同条件做的沉镍试验对比数据也列入表 8 中。

表 8. 一段沉镍试验结果数据表

指标 实施例	沉镍后溶液成分 (g/L)					固体氢氧化镍成分 (%)			
	pH 值	Ni	Mg	Ca	Mn	Ni	Mg	Ca	Mn
实施例 3	7.73	0.19	24.95	0.52	0.21	40.74	2.63	0.32	4.17
实施例 4	7.79	0.12	24.65	0.50	0.19	41.70	1.79	0.41	4.47
实施例 5	7.80	0.11	24.73	0.50	0.19	41.67	1.74	0.38	4.36
氢氧化钠 沉镍	7.80	0.12	24.91	0.45	0.16	41.20	1.50	0.31	4.27

[0038] 一段沉镍试验中煅烧后的水镁石粉消耗和回收率的结果数据见表 9

表 9. 煅烧后的水镁石粉消耗和回收率数据表

指标 实施例	中和剂消耗量 (克/每沉淀 1 克镍)	Ni 回收率 (%)
实施例 3	1.20	88.41
实施例 4	1.19	90.49
实施例 5	1.19	92.87
氢氧化钠沉镍	1.63	90.62

[0039] 从上面的数据可见, 煅烧后的水镁石粉用于含镍溶液沉镍过程与用氢氧化钠相比

效果差别不大,但用量要比氢氧化钠少。

实施例 6(二段沉镍)

[0040] 煅烧后的水镁石粉还可用于二段沉镍过程,将一段沉镍后的滤液(成份见表 10)在保持 45℃,在不断搅拌时,缓慢低加入煅烧后的水镁石粉,溶液的 pH 值从 7.8 左右,上升到 pH8.8 左右,并稳定时间约半小时,过滤,滤液和滤渣的成分与质量分数为 5%的 NaOH 作为沉淀剂对比见表 11 和表 12。

表 10 一段沉镍后的滤液成份数据 (g/L)

元素	pH	Ni	Mg	Mn	Ca
含量	7.8	0.18	18.07	0.045	0.23

表 11 二段沉镍后滤液成分数据 (g/L)

元素	pH	Ni	Mg	Mn	Ca
水镁石煅烧粉	8.73	0.0015	18.75	0.005	0.30
NaOH	8.79	0.0020	18.50	0.0005	0.26

表 12 二段沉镍渣成分数据 (%)

元素	Ni	Mg	Mn	Ca
水镁石煅烧粉	20.36	15.35	8.08	0.32
NaOH	20.17	15.10	8.99	0.10

[0041] 采用水镁石煅烧粉和氢氧化钠所得氢氧化镍干重基本一致,从以上数据可知,水镁石煅烧粉与氢氧化钠沉淀效果相当沉淀率约为 98.5%,因 Ni 低、含镁高可直接返回中和除杂步骤作为中和剂并重新溶解其中的镍。

[0042] 每吨镍消耗水镁石的摩尔量约为氢氧化钠的 1/2,即二次沉镍过程沉淀每吨镍消耗天然水镁石 2.52 吨、固体氢氧化钠 5.05 吨。

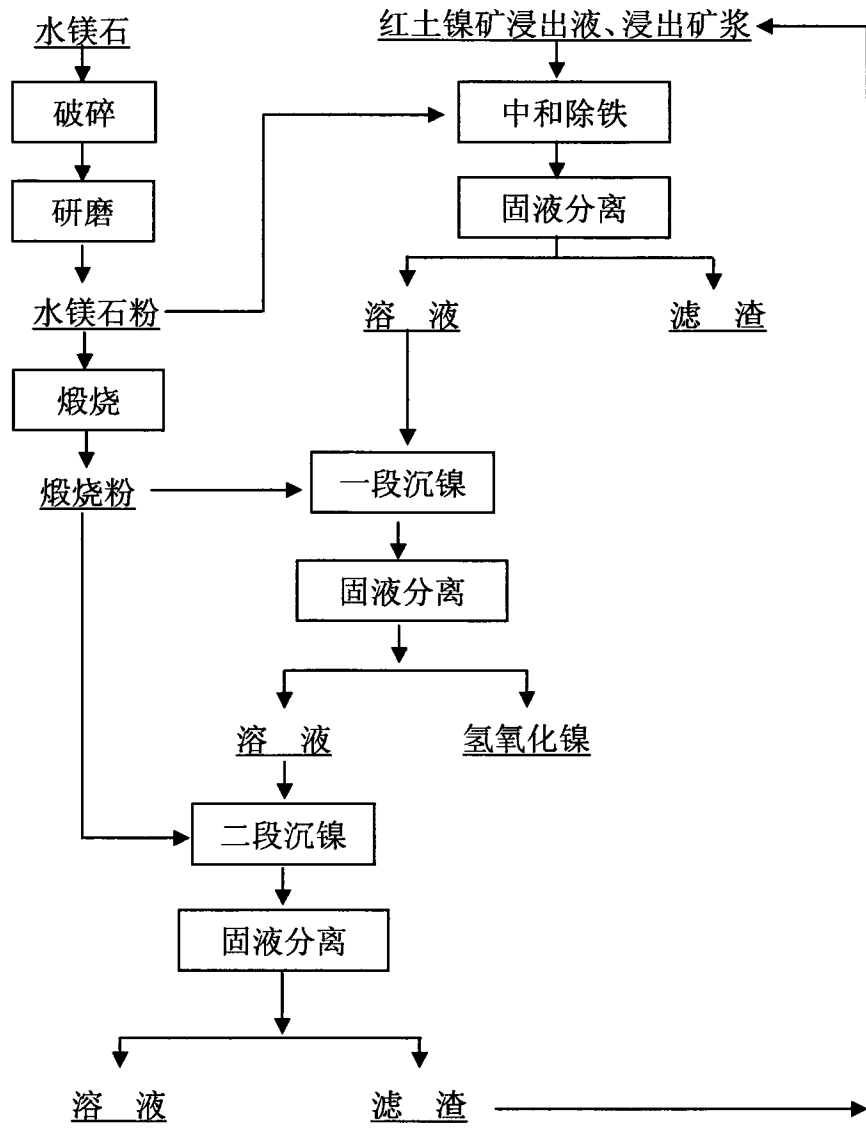


图 1

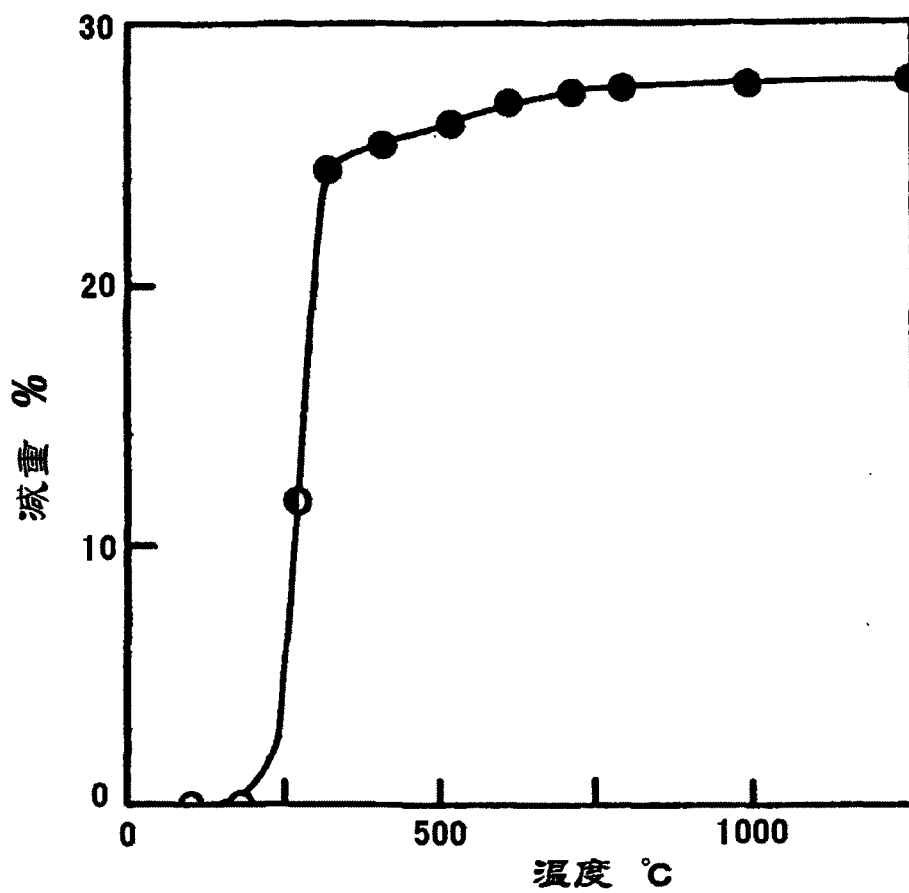


图 2