



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104404267 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 11

(21) 申请号 201410614868. 0

(22) 申请日 2014. 11. 05

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253 号

(72) 发明人 彭金辉 崔维 王仕兴 张利波

(51) Int. Cl.

G22B 23/00(2006. 01)

G22B 3/46(2006. 01)

G22B 3/26(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种镍钴矿生物浸出液除杂和镍钴分离提取方法

(57) 摘要

本发明公开一种镍钴矿生物浸出液除杂和镍钴分离提取方法,属于湿法冶金技术领域。本发明采用针铁矿法除去镍钴矿生物浸出液中的铁,除铁率在 99.9% 以上;针对除铁后溶液中高浓度的镁离子,采用氟化钠沉淀法进行脱镁,除镁率达 99.9% 以上。经过针铁矿法除铁和 NaF 沉淀法除镁后,浸出液中铁离子含量低于 $0.01\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,镁含量低于 $0.07\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;对除镁后溶液中的镍钴离子采用 P507 萃取的方法进行分离;然后对 P507 负载有机相采用 $6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸的水溶液进行反萃分离;本发明成功的实现了对镍钴矿生物浸出液的除杂和镍钴的分离提取;本发明工艺流程简单,设备简单,成本较低,除杂率高,镍钴分离比较完全,并且在整个工艺过程中镍钴的损失很小。

1. 一种镍钴矿生物浸出液除杂和镍钴分离提取方法,其特征在于:具体包括以下步骤:

- (1) 采用针铁矿法除去镍钴矿生物浸出液中的铁;
- (2) 对除铁后的生物浸出液,采用氟化钠沉淀法除镁;
- (3) 针对除铁和除镁的镍钴生物浸出液,采用萃取法分离提取镍钴。

2. 根据权利要求1所述镍钴矿生物浸出液除杂和镍钴分离提取方法,其特征在于:步骤(1)所述针铁矿法首先制备针铁矿晶种,然后在pH值为2~5、反应温度为50~90℃、氧化剂为浓度4~10%的 H_2O_2 ,沉淀时间为20~80min条件下除铁。

3. 根据权利要求1所述镍钴矿生物浸出液除杂和镍钴分离提取方法,其特征在于:步骤(2)所述氟化钠沉淀法除镁的沉淀剂为氟化钠,除镁条件为pH值为3~6、反应时间为20~80min、NaF用量为理论用量的1~2倍和反应温度为50~90℃。

4. 根据权利要求1所述镍钴矿生物浸出液除杂和镍钴分离提取方法,其特征在于:步骤(3)中所述萃取法分离所用的萃取剂为P507,萃取剂浓度为2~8%;萃取分离条件为pH为2~5、相比O/A为1:3~2:1,温度为25~40℃,时间为4~10min;反萃过程中的硫酸浓度为4~8g/L。

一种镍钴矿生物浸出液除杂和镍钴分离提取方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种镍钴矿生物浸出液除杂和镍钴分离提取方法,属于湿法冶金技术领域。

背景技术

[0002] 镍、钴是重要的有色金属,具有抗腐蚀、抗氧化、高强度、延展性好等特点,广泛应用于制造高强度合金,硬度合金,抗腐蚀合金,精密仪器合金等合金材料。

[0003] 钴、镍是化学性质非常相近的过渡金属,在矿中常共生、伴生。在镍钴矿中含有大量的战略金属钴和镍,采用生物冶金技术从镍钴矿中回收钴和镍具有重要的经济价值和环保意义。在镍钴矿的生物浸出过程中镁和铁等金属元素将被浸出而进入生物浸出液。由于浸出液中存在铁镁等杂质,导致镍钴的分离困难,所以要有效的分离提取镍钴,首先必须先将浸出液中的铁镁等杂质除去或者使其低于一定的浓度。

[0004] 由于生物浸出过程需要铁而且矿物浸出过程产铁,导致铁离子在生物浸出液中不断累积,严重影响镍钴矿生物浸出液中镍钴的分离提取,因此需要研究生物浸出液的除铁技术。目前工业上主要应用的主要除铁方法有铁矾法、赤铁矿法。铁矾除铁法是一种常压除铁的方法。在湿法冶金工业中,铁矾沉铁法具有沉淀速率快、除铁效果好、渣比较稳定优点。而正是由于铁矾的稳定,不易被降解,且其含铁量较低无法被再利用,因此铁矾法存在的最大缺陷是环境压力大,污染严重。赤铁矿法除铁的操作温度较高,一般在 200℃左右,在高温及控制较高的溶液 pH 条件下,溶液中的 Fe^{3+} 便水解形成赤铁矿渣,铁渣的过滤性能良好。赤铁矿法沉淀除铁工业应用较少,目前只在锌冶炼中有应用。

[0005] 镍、钴元素具有很多相似的物理化学性质,常出现在一起,使得两者的分离极为困难。因此镍、钴分离与回收技术的研究特别值得关注。多年来,许多冶金研究者进行了大量的研究工作。目前,冶金工业上主要的镍钴分离方法有:化学沉淀法、离子交换法和溶剂萃取法。化学沉淀法操作简单、工艺成熟,在镍、钴分离中得到广泛应用,但沉淀法对钴、镍的选择性低,得不到较纯的产品,需要后续处理,生产成本低。离子交换法虽分离速度快、回收率高、分离效果好,但还未大规模应用,仍处在实验室研究阶段。相对而言,溶剂萃取法由于具有分离效果好、金属回收率高、易于实现自动化、有机试剂可以循环利用等特点,而被广泛应用于镍、钴的提取和分离。

[0006] 申请专利号为:CN103184337A,名称为:低品位硫化矿生物浸出液镍钴协萃分离提取,申请专利权人为:北京有色金属研究总院,该申请所述方法首先采用生物成矾沉淀法除铁,然后采用 P204 萃取法除铁浸出液中的钙镁等杂质,最后采用协萃与反萃相结合实现镍钴分离提取。

[0007] 从上述文献了解到:采用生物成矾沉淀法除铁虽然除铁率相对较高,在 95% 以上,但是对于含铁量较高的浸出液,即使除铁后浸出液然后含有较多铁离子,影响后续分离提取;在用 P204 萃取除去钙镁杂质的同时也会存在不足之处,如一部分镍钴离子会被一起萃到有机相中,造成镍钴离子的分离困难以及回收率低。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种镍钴矿生物浸出液除杂和镍钴分离提取方法,所述方法通过针铁矿法除铁、氟化钠沉淀法除铁和萃取法来实现,具体包括以下步骤:

(1) 首先制备针铁矿晶种,然后在 pH 值为 2~5、反应温度为 50~90℃、氧化剂浓度为 4~10% 的 H_2O_2 , 沉淀时间为 20~80min 条件下除铁;

(2) 在 pH 值为 3~6、反应时间为 20~80min、NaF 用量为理论用量的 1~2 倍和反应温度为 50~90℃ 条件下采用氟化钠沉淀除镁;

(3) 采用 P507 为萃取剂,其浓度为 2~8%,在 pH 为 2~5、相比 O/A 为 1:3~2:1,温度为 25~40℃ 和时间为 4~10min 条件下萃取镍钴;

(4) 采用 4~8g/L 的硫酸进行反萃。

[0009] 本发明的有益效果在于:

(1) 传统除铁一般使用成矾法除铁,虽然除铁率相对较高,在 95% 以上,但针对本发明研究对象为低浓度高杂质镍钴矿生物浸出液,采用针铁矿法除铁,除铁率比使用成矾法高,在 99.9% 以上;

(2) 对于低浓度镍钴矿生物浸出液,传统大多使用萃取法除镁,本发明针对 MgF_2 的浓度为 6.4×10^{-9} , 而 NiF_2 和 CoF_2 为可溶物,采用化学沉淀法就实现含镁钴镍溶液除镁,除镁率高,在 99.9% 以上,比使用其他试剂时除镁率高,浸出液中镁的残留量少,并且氟化钠成本低,比大多数的萃取剂便宜,降低了试验成本;

(3) 虽然经过除铁、除镁,但浸出液中镍钴的损失小,最终镍钴直收率大于 98%

(4) 本发明在除杂以后,对于镍钴生物浸出液,采用萃取与反萃相结合,总的分离系数相当高,为 4523.06,分离效果良好;

(5) 本发明流程简单,设备简单,成本较低,对环境不会造成污染,为湿法冶金中镍钴溶液的分离除杂提供了一种新途径。

[0010] 附图说明

图 1 为本发明工艺流程图。

具体实施方式

[0011] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细说明,但本发明的保护范围并不限于所述内容。

[0012] 实施例 1

本实施例以某矿山的镍钴矿生物浸出液为处理对象,所述浸出液的成分及含量为:Co 为 $1.79 g \cdot L^{-1}$ 、Ni 为 $7.73 g \cdot L^{-1}$, Fe 为 $19.99 g \cdot L^{-1}$, Mg 为 $20.01 g \cdot L^{-1}$ 。

[0013] 本实施例所述镍钴矿生物浸出液除杂和镍钴分离提取方法(如图 1 所示),具体包括以下步骤:

(1) 取镍钴矿生物浸出液 200ml 于烧杯,制备针铁矿晶种,然后在 pH 值为 2、反应温度为 50℃、氧化剂浓度为 6% 的 H_2O_2 , 沉淀时间为 1h 条件下除铁;

(2) 在 pH 值为 3、反应时间为 20min、NaF 用量为理论用量的 1.5 倍和反应温度为 80℃ 条件下采用氟化钠沉淀除镁;

(3) 采用 P507 为萃取剂,其浓度为 2%,即 2%P507+10%TBP+88% 磺化煤油,在 pH 为 2、相比 O/A 为 1:2,温度为 25℃和时间为 6min 条件下萃取镍钴;

(4) 为了回收油相中的钴,使用硫酸溶液对浸出液进行反萃取,反萃过程中的硫酸浓度为 4g/L。

[0014] 经过以上工艺步骤对镍钴矿生物浸出液进行除杂与镍钴分离,除杂率和镍钴回收率不太理想,最终除铁率只有 65%,除镁率在 84% 左右,钴的回收率为 80.8%,镍的回收率为 75.0%,总的分离系数为 500.08。

[0015] 实施例 2

本实施例以某矿山的镍钴矿生物浸出液为处理对象,所述浸出液的成分及含量为:Co 为 $1.85 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、Ni 为 $7.87 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,Fe 为 $20.20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,Mg 为 $21.02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

[0016] 本实施例所述镍钴矿生物浸出液除杂和镍钴分离提取方法(如图 1 所示),具体包括以下步骤:

(1) 取镍钴矿生物浸出液 200ml 于烧杯,制备针铁矿晶种,然后在 pH 值为 5、反应温度为 90℃、氧化剂浓度为 6% 的 H_2O_2 ,沉淀时间为 1h 条件下除铁;

(2) 在 pH 值为 6、反应时间为 80min、NaF 用量为理论用量的 1.5 倍和反应温度为 80℃ 条件下采用氟化钠沉淀除镁;

(3) 采用 P507 为萃取剂,其浓度为 8%,即 8%P507+10%TBP+82% 磺化煤油,在 pH 为 5、相比 O/A 为 1:2,温度为 40℃和时间为 6min 条件下萃取镍钴;

(4) 为了回收油相中的钴,使用硫酸溶液对浸出液进行反萃取,反萃过程中的硫酸浓度为 5g/L。

[0017] 经过以上工艺步骤对镍钴矿生物浸出液进行除杂与镍钴分离,虽然除镁率和除铁都很理想,在 99.9% 以上,但是镍钴回收率很不理想,钴的回收率只有为 60.8%,镍的回收率为 55.0%,总的分离系数为 109.08。

[0018] 实施例 3

本实施例以某矿山的镍钴矿生物浸出液为处理对象,所述浸出液的成分及含量为:Co 为 $1.65 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、Ni 为 $7.22 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,Fe 为 $21.29 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,Mg 为 $21.21 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

[0019] 本实施例所述镍钴矿生物浸出液除杂和镍钴分离提取方法(如图 1 所示),具体包括以下步骤:

(1) 取镍钴矿生物浸出液 200ml 于烧杯,制备针铁矿晶种,然后在 pH 值为 3、反应温度为 70℃、氧化剂浓度为 4% 的 H_2O_2 ,沉淀时间为 20min 条件下除铁;

(2) 在 pH 值为 4、反应时间为 60min、NaF 用量为理论用量的 1 倍和反应温度为 50℃ 条件下采用氟化钠沉淀除镁;

(3) 采用 P507 为萃取剂,其浓度为 5%,即 5%P507+10%TBP+85% 磺化煤油,在 pH 为 4、相比 O/A 为 1:3,温度为 30℃和时间为 4min 条件下萃取镍钴;

(4) 为了回收油相中的钴,使用硫酸溶液对浸出液进行反萃取,反萃过程中的硫酸浓度为 7g/L。

[0020] 经过以上工艺步骤对镍钴矿生物浸出液进行除杂与镍钴分离,除铁率为 95%,除镁率在 99.9% 以上,但是镍钴回收率很是不太理想,钴的回收率为 85.8%,镍的回收率为 82.0%,总的分离系数为 1009.08。

[0021] 实施例 4

本实施例以某矿山的镍钴矿生物浸出液为处理对象,所述浸出液的成分及含量为:Co 为 $1.71 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、Ni 为 $7.03 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,Fe 为 $22.23 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,Mg 为 $22.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

[0022] 本实施例所述镍钴矿生物浸出液除杂和镍钴分离提取方法(如图 1 所示),具体包括以下步骤:

(1) 取镍钴矿生物浸出液 200ml 于烧杯,制备针铁矿晶种,然后在 pH 值为 3、反应温度为 70°C 、氧化剂浓度为 10% 的 H_2O_2 ,沉淀时间为 80min 条件下除铁;

(2) 在 pH 值为 4、反应时间为 60min、NaF 用量为理论用量的 2 倍和反应温度为 90°C 条件下采用氟化钠沉淀除镁;

(3) 采用 P507 为萃取剂,其浓度为 5%,即 5%P507+10%TBP+85% 磺化煤油,在 pH 为 4、相比 O/A 为 2:1,温度为 30°C 和时间为 10min 条件下萃取镍钴;

(4) 为了回收油相中的钴,使用硫酸溶液对浸出液进行反萃取,反萃过程中的硫酸浓度为 8g/L。

[0023] 经过以上工艺步骤对镍钴矿生物浸出液进行除杂与镍钴分离,除杂率和金属回收率都比较理想,除铁率和除镁率都在 99.9% 以上,钴的回收率只有为 92.8%,镍的回收率为 90.0%。总的分离系数为 2109.04。

[0024] 实施例 5

本实施例以某矿山的镍钴矿生物浸出液为处理对象,所述浸出液的成分及含量为:Co 为 $1.71 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、Ni 为 $7.03 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,Fe 为 $22.23 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,Mg 为 $22.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

[0025] 本实施例所述镍钴矿生物浸出液除杂和镍钴分离提取方法(如图 1 所示),具体包括以下步骤:

(1) 取镍钴矿生物浸出液 200ml 于烧杯,制备针铁矿晶种,然后在 pH 值为 4、反应温度为 70°C 、氧化剂浓度为 8% 的 H_2O_2 ,沉淀时间为 1h 条件下除铁;

(2) 在 pH 值为 3、反应时间为 1h、NaF 用量为理论用量的 1.5 倍和反应温度为 80°C 条件下采用氟化钠沉淀除镁;

(3) 采用 P507 为萃取剂,其浓度为 5%,即 5%P507+10%TBP+85% 磺化煤油,在 pH 为 4、相比 O/A 为 1:2,温度为 25°C 和时间为 6min 条件下萃取镍钴;

(4) 使用硫酸溶液对浸出液进行反萃取,反萃过程中的硫酸浓度为 6g/L。

[0026] 经过以上工艺步骤对镍钴矿生物浸出液进行除杂与镍钴分离,最终除铁率和除镁率都大于 99.9%,钴的回收率为 98.5%,镍的回收率为 98.1%,总的分离系数相当高,为 4523.06。

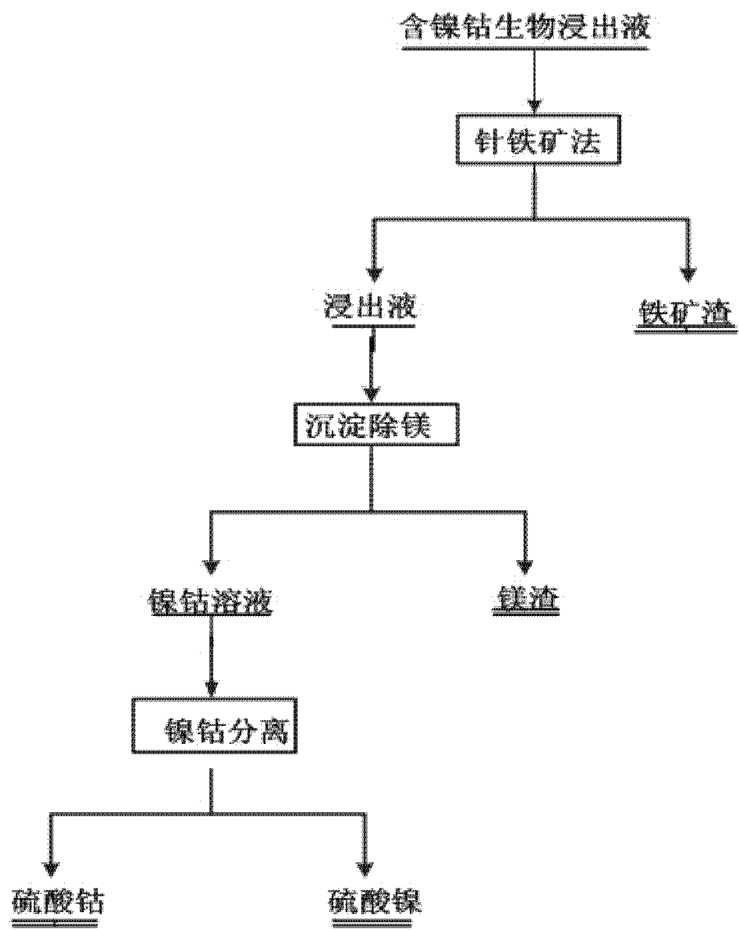


图 1