

红土镍矿湿法冶金工艺参数调整对钐走向的影响

孙宁磊, 吴 筱, 殷书岩, 吕 东, 王玮玮, 刘 诚

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘 要] 钐在红土镍矿中含量虽然不高,但由于红土镍矿处理量大,镍提取工艺中钐副产品产量较其他钐资源高得多。本文针对红土镍矿加压酸浸(HPAL)生产氢氧化镍钴中间产品(MHP)的典型工艺流程进行统计研究,分析各个关键工艺位置参数调整对钐分配的影响。研究结果表明:HPAL浸出红土镍矿过程中钐的浸出率很高,可以认为全部进入液相;钐主要分配在一段除铁铝渣、二段除铁铝渣和MHP产品中,三者均可作为钐提取的原料,各物相中钐的分配比例与工艺pH值有关;降低一段除铁铝后液和二段除铁铝后液的pH值有利于钐在MHP产品中的富集,但会导致杂质元素铁、铝进入MHP产品,增加后续精炼处理成本,实际生产中应定量考虑杂质元素带来的后续负面影响。

[关键词] 湿法冶金; 红土镍矿; 钐; 高压浸出; 氢氧化镍钴中间产品

[中图分类号] TF815; TF845+.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)05-0068-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.05.010

在红土镍矿的开发利用过程中,如何提升镍钴金属外伴生的各种有价金属综合回收效果,是实现资源充分利用和可持续发展战略、提高企业市场竞争力的重要途径,使在全球技术竞争中处于领先地位。其中,红土镍矿中钐元素的综合回收技术和工业化是一个重要环节。近年来,世界各国对钐冶金和钐应用日益重视,钐的消费量也随之增加。目前,钐、钐氧化物及钐合金产品已被广泛应用于国防军工、冶金化工、航天航空、核能发电、超导体、电光源材料、电子元器件和医疗等领域^[1-2]。在加压酸浸出(high-pressure acid leaching, HPAL)工艺镍、钴提取过程中,钐也随之浸出并分配在各个工序中,所以研究HPAL工艺中钐的走向分布以及主工艺操作条件的调整对钐分布的影响对红土镍矿提取钐元素的下游工艺研究开发至关重要^[3]。钐在红土镍矿中含量不高,但由于红土镍矿处理量大,并借

助于上述工艺,钐副产品产量较其他钐资源高得多。近年来由于EV动力锂电用量的增长,行业对镍资源需求量急剧增加,HPAL处理的低品位红土镍矿成为动力锂电用硫酸镍的主要原料来源,此类项目目前呈现爆发式增长,钐随着镍冶金过程的提取而富集,产量也随之急剧上升。所以低品位红土镍矿HPAL处理工艺日趋成熟可能会引发钐产量大幅增长,价格相应大幅下降,钐的大规模应用有望成为现实。

本文针对红土镍矿加压酸浸出生产氢氧化镍钴中间产品(MHP)的典型工艺流程中的各个关键工艺位置参数对钐分配的影响进行了阐述。

1 红土镍矿 HPAL 工艺

红土镍矿生产MHP的HPAL工艺:褐铁矿型红土镍矿在加压釜进行浸出,浸出后矿浆经过循环浸出后预中和到一定pH值,经过CCD逆流洗涤,溢流至一段除铁铝工序,底流排放至中和工序;一段除铁铝工序后底流排放至压滤工序,渣浆化后送至尾渣中和工序,溢流至二段除铁铝工序;矿浆浓密后,底流返回循环浸出回收镍、钴,溢流至一段沉淀镍、钴工序;镍和钴沉淀、浓密后,底流压滤,溢流至二段沉淀镍、钴工序;二段沉淀镍、钴浓密,溢流至尾渣中和工序,底流返回循环浸出以回收镍、钴。

[收稿日期] 2022-04-15

[作者简介] 孙宁磊(1980—),男,河北宣化人,博士,教授级高级工程师,主要研究方向为有色金属冶金。

[通信作者] 刘诚(1971—),男,贵州凯里人,教授级高级工程师,中国有色工程有限公司党委副书记,中国恩菲工程技术有限公司总经理、总工程师。

[引用格式] 孙宁磊,吴筱,殷书岩,等.红土镍矿湿法冶金工艺参数调整对钐走向的影响[J].中国有色冶金,2022,51(5):68-72.

2 钪在 HPAL 全工艺中的分布

1年内红土镍矿中钪的含量及变化趋势如图1所示。

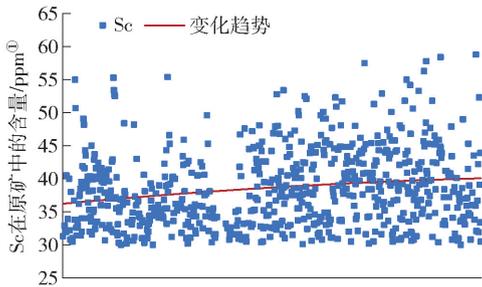


图1 1年内红土镍矿中钪的含量

Fig.1 Contents of scandium in laterite during one year

从图1中HPAL原料1年内的元素分析结果可以看出,钪的平均含量在35~40ppm,按年处理300万t干矿来计算,年均金属钪量为100多t。钪在镍、钴金属相关的主工艺流程操作条件下,主要分配在各级沉淀物中。

研究发现,HPAL浸出红土镍矿过程中,钪的浸出率很高,可以认为钪几乎全部浸出。工艺中的钪主要分3部分。

1)钪与一段除铁铝渣一同沉淀。钪开始沉淀的pH值与铝较为相近,所以一段除铁铝工序终点pH值的控制对钪沉淀率影响很大。2个工艺控制时期统计钪的沉淀率见表1。当工艺条件不同,钪在一段除铁铝渣工序液相中分配是不同的。二段除铁铝工序终点pH值是MHP产品工艺与前述除杂工艺的分界线,一段除铁铝工艺溢流中的钪二次沉淀率随工艺条件变化而变化。从表1中可以看出,2个时期差别很大,但二段除铁铝渣返回循环浸出工

表1 钪在2个关键工艺时期的直收率

Table 1 Recovery of scandium in two key process periods

钪分配	时期一	时期二
HPAL钪浸出率	98%	98%
氢氧化钪溶出率	100%	100%
一段除铁铝工序中钪沉淀率	56%	35%
二段除铁铝工序中钪沉淀率	37%	69%
镍钴沉淀工序中钪沉淀率	100%	100%

序回收镍、钴,此时沉淀的氢氧化钪完全溶解,循环回到一段除铁铝工序的终点控制点。

2)钪与MHP产品一同沉淀富集。MHP产品沉淀终点pH值超过7.0,钪在这段工艺中可完全沉淀。

3)钪分布于末级CCD底流中。末级CCD中钪主要为底流固体中未浸出的钪和底流液体中未洗涤干净的钪,此部分钪含量很低。

对2个工序控制时期的不同工艺物相进行了钪含量的统计,见表2。

表2 不同工艺物相钪平均含量

Table 2 Average contents of scandium in different material phases of the HPAL process ppm

工艺物相	时期一	时期二
接收矿山矿浆固相	37	40
平均闪蒸固相	小于检测线	小于检测线
平均闪蒸液相	14	17
循环浸出出料固相	小于检测线	小于检测线
循环浸出出料液相	20	56 ↑
CCD1溢流液相	14	42 ↑
CCD末底流固相	小于检测线	小于检测线
CCD末底流液相	3	4
一段中和工序除铁铝后液相	6	27 ↑
一段中和工序除铁铝后固相	217	170 ↓
二段中和工序除铁铝后液相	4	9 ↑
二段中和工序除铁铝后固相	1 554	1 564
一段镍钴沉淀后液相	小于检测线	小于检测线
一段镍钴沉淀后固相	168	222 ↑
二段镍钴沉淀后液相	小于检测线	小于检测线
二段镍钴沉淀后固相	5	4
尾渣固相	5	4
尾渣液相	小于检测线	小于检测线

从表2可以看出,相邻2个时期钪在某些工序平均值变化非常大,比如循环浸出工序、一段除铁铝工序以及一段镍钴沉淀工序,在这几个工序中,在2个时期相应的钪含量变化明显,与表1沉淀率的变化趋势相一致。

① 1 ppm = 0.000 1%。

3 实际工艺调整对钪分布的影响

上文钪分布调查表明,钪主要分布于一段除铁铝渣和 MHP 产品中,而且随着工艺参数调整,其分配比例会有变化。

除铁铝前溶液代表了浸出后钪的情况,除铁铝前液 pH 值变化前后钪浓度近一年内的变化趋势如图 2 所示。一段除铁铝工序终点 pH 值变化前后钪浓度近一年内的变化趋势如图 3 所示。

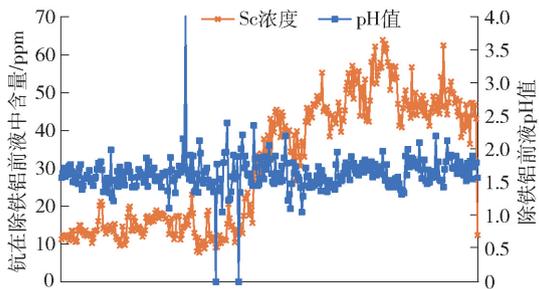


图 2 除铁铝前液 pH 值变化前后钪浓度变化

Fig. 2 Change of scandium concentrations before and after pH change of liquid before iron and aluminum-removal

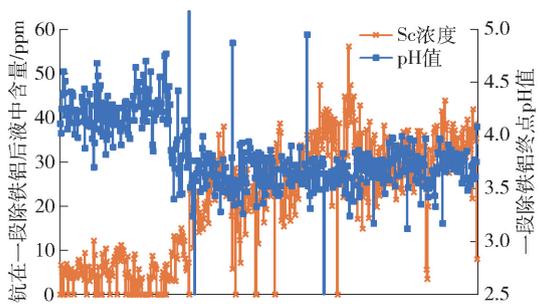


图 3 一段除铁铝后液 pH 值变化前后钪浓度变化

Fig. 3 Change of scandium concentrations before and after pH change of liquid after first-stage iron and aluminum-removal

图 2 可看出,中间某个时间,钪浓度迅速提升,但此工艺位置 pH 值基本维持在 1.5 ~ 2.0,与钪浓度变化无关。但这个时间一段除铁铝后液 pH 值迅速降低(图 3),从原来的 4.2 ~ 4.4 调整至 3.5 ~ 3.8,导致从铁铝渣中开路的钪减少,二段除铁铝底流返回钪量增加使得钪循环量增加,所以图 2 中在除铁铝前液中的钪量逐渐由 10 ~ 20 ppm 提高至 40 ppm 以上。与此同时,钪在一段除铁铝后液中的

含量变化凸显,由小于 5 ppm 大幅提高至 25 ppm 以上(图 3),工艺系统将原来沉淀在铁铝渣中的大部分钪释放到了二段除铁铝工序。

二段除铁铝后液 pH 值变化前后钪浓度近一年内的变化趋势如图 4 所示。

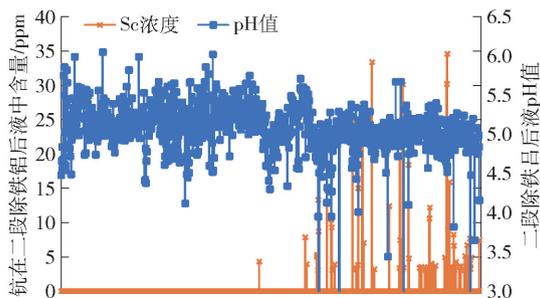


图 4 二段除铁铝后液 pH 值变化前后钪浓度变化

Fig. 4 Change of scandium concentrations before and after pH change of liquid after second-stage iron and aluminum-removal

从图 4 可看出,二段除铁铝后液 pH 值由 5.0 ~ 5.2 降低至 4.8 ~ 5.0,调整前,二段除铁铝后液的钪浓度基本在检测线以下,调整后钪浓度有所提高,约为 10 ppm,这部分钪 100% 沉淀在 MHP 产品中。

4 钪的富集与提取

基于钪富集的物料可以看出,钪的后续提取原料可为一段除铁铝渣、二段除铁铝渣和 MHP 产品^[4-6]。

4.1 MHP 中钪的富集

综上分析,钪在产品中的配比提升主要来自于降低一段除铁铝后液的 pH 值和降低二段除铁铝后液的 pH 值,其在于 MHP 中含量通常为 100 ~ 600 ppm。

一定工艺操作条件下,当产品中钪量分别为 100 ppm、200 ppm、300 ppm、400 ppm、500 ppm、600 ppm 时,钪在除铁铝渣、MHP 产品和 CCD 中的分配比如图 5 所示。

钪、镍在 MHP 产品中含量的变化如图 6 所示。

然而,钪在 MHP 产品中的富集对 MHP 产品的杂质含量有一定的负面影响。图 6 中,产品中钪含量与镍含量呈现负相关,这表明除铁铝工序 pH 值降低时,随着钪进入产品中,大量的铁铝杂质也进入产品,导致镍含量下降。

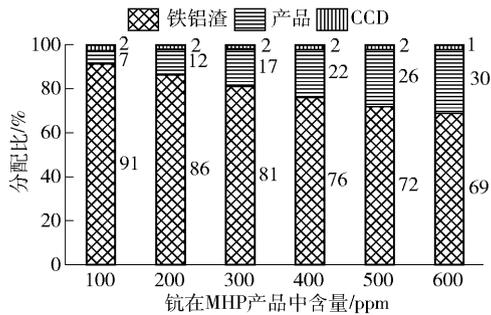


图5 钪在产品中含量变化时钪走向比例的变化

Fig.5 Changes of scandium moving proportion when changing scandium contents in product

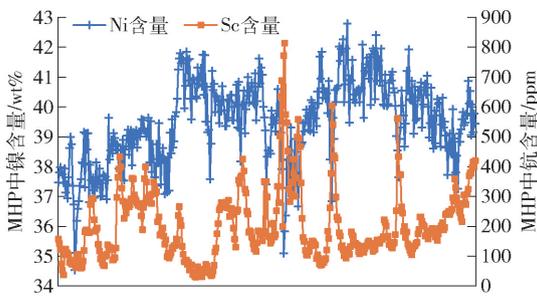


图6 钪、镍在MHP产品中含量变化

Fig.6 Changes of scandium and nickel contents in MHP products

当钪含量提升至400ppm时,产品中镍含量也可维持在39%以上,相对应地,铁含量约0.4%,铝含量约0.6%(正常情况下,铁、铝含量分别约0.2%)。对后续精炼工序进行粗算评价,当量计算中,钪含量高的情况下,以铁杂质含量为1.6%,此时,后续精炼除铁铝消耗的硫酸和液碱价格约300元/t Ni,未考虑渣处理及渣中镍损失等因素。

因此,可通过降低一段除铁铝后液和二段除铁铝后液pH值,同时定量考虑后续杂质带来的负面影响,可以使钪较大程度富集在MHP产品中。

4.2 除铁铝后渣中钪的富集

一段、二段除铁铝后渣可用于钪的提取,可以就地建厂,也可将铁铝渣滤饼运输至钪提取相关地点。传统工艺中二段除铁铝后渣一般未经过压滤,需要新建压滤厂房。另外,提取钪后,需重新进行铁、铝的沉淀,并考虑回收镍、钴。

5 结论

1) 红土镍矿中几乎全部的钪在HPAL浸出过程中进入液相,一段、二段除铁铝后液的pH值控制是钪在整个工艺中分配的关键环节,降低一段除铁铝后液和二段除铁铝后液的pH值,有利于钪在MHP产品中的富集,但铁、铝会进入MHP产品,从而造成镍含量降低,增加后续精炼处理成本。

2) 一段、二段除铁铝后渣及MHP产品均可作为钪提取的原料。

[参考文献]

- [1] 刘大星. 从镍红土矿中回收镍、钴技术的进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2002(3): 6-12.
LIU Daxing. Recent development in nickel and cobalt recovery technologies from laterite[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2002(3): 6-12.
- [2] 杨颀, 李宏煦. 稀有金属钪的资源循环提取技术途径探讨[J]. 矿冶, 2014, 23(3): 85-90.
YANG Xie, LI Hongxu. Rare metal scandium resource circulation and extraction technology[J]. Mining & Metallurgy, 2014, 23(3): 85-90.
- [3] 李丹. Ramu红土镍矿湿法冶炼过程中钪的富集回收[J]. 矿冶, 2019, 28(4): 79-83.
LI Dan. Enrichment and recovery of scandium in hydrometallurgical process of Ramu laterite nickel ore[J]. Mining & Metallurgy, 2019, 28(4): 79-83.
- [4] 王玮玮, 周文龙, 邱爽, 等. 从红土镍矿冶炼铁铝渣中回收钪的方法: CN103468979A [P]. 2013-08-15.
WANG Weiwei, ZHOU Wenlong, QIU Shuang, et al. Method for recovering scandium from lateritic nickel ore smelting iron-aluminum slag: CN103468979A [P]. 2013-08-15.
- [5] 王玮玮, 徐月和, 吕东, 等. 含钪氢氧化镍钴综合回收金属的方法: CN103468948A [P]. 2013-08-15.
WANG Weiwei, XU Yuehe, LYU Dong, et al. Method for comprehensive recovery of metal in scandium-containing nickel oxide hydroxide: CN103468979A [P]. 2013-08-15.
- [6] 刘召波, 王玮玮, 杜尚超, 等. 从红土矿冶炼渣中选择性浸出钪、镍及钴元素的方法及装置: CN109750168A [P]. 2019-03-20.
LI Zhaobo, WANG Weiwei, DU Shangchao, et al. Method and apparatus for selective leaching of scandium, nickel and cobalt from lateritic nickel ore smelting slag: CN109750168A [P]. 2019-03-20.

Scandium distribution with parameters adjustment in nickel laterite hydrometallurgical process

SUN Ning-lei, WU Xiao, YIN Shu-yan, LYU Dong, WANG Wei-wei, LIU Cheng

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: Although the scandium content in laterite nickel ore is not high, the scandium yield from by-product in nickel extraction process is much higher than other scandium resources, due to the large processing capacity of laterite nickel ore. In this paper, the typical process flow of nickel-cobalt hydroxide intermediate product (MHP) produced by high pressure acid leaching (HPAL) of laterite nickel ore was statistically analyzed, and the influence of parameter adjustment of each key process position on scandium distribution was studied. The results show that the leaching rate of scandium in the process of HPAL is very high, and it can be considered that all of them enter the liquid phase. Scandium is mainly distributed in the first iron and aluminum removal slag, the second iron and aluminum removal slag and MHP products. All of them can be used as raw materials for the extraction of scandium. The distribution ratio of scandium in each phase is related to pH of the process. Reducing the pH of the solution after the first and second iron and aluminum removal is beneficial to the enrichment of scandium in MHP products, but it will lead to the entry of impurity elements such as iron and aluminum into MHP products and increase the cost of subsequent refining treatment. In production, the subsequent negative effects of impurity elements should be quantitatively considered to maximize the economic benefits.

Key words: hydrometallurgy; nickel laterite; scandium; high pressure acid leaching (HPAL); nickel cobalt hydroxide intermediate product (MHP)

(上接第 67 页)

Study on acid leaching and neutralization test of MHP prepared from lime milk precipitation process

DONG Ai-guo¹, WANG Duo-dong²

(1. China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China;

2. Lygend Resources & Technology Co., Ltd., Ningbo 315000, China)

Abstract: Regarding MHP obtained from lime milk precipitation, this paper studies the process of MHP acid leaching with sulfuric acid as the leaching agent and neutralization of post-leaching solution by MHP based on its alkaline features. The paper also investigates the impact of the temperature, end point pH and MHP holding time on the leaching behavior of Ni, Co and Mn during acid leaching of MHP. The results show that leaching rates of Ni, Co and Mn in MHP reach 99.50%, 98.84% and 38.58% respectively, with acid leaching performed at a temperature of 85 °C, end point pH of 1.0 and MHP holding time for 3 days. To prevent Co in MHP and Mn in manganese hydroxide from being exposed to the air for a long time and thus oxidized, enhance the leaching rate of Co and Mn and reduce the amount of added reductant, MHP obtained from pressure filtration shall be subjected to acid leaching process after direct slurring during the industrialized production. Meanwhile, this paper studies the impact of the temperature and end point pH on the metal leaching rate during the neutralization of fresh MHP. It is found that Ni, Co and Mn leaching rates don't change significantly, which reach 99.5%, 98.5% and 75% respectively, when the temperature is between 70 °C and 80 °C and the end point pH is 2.0 to 3.0. This process can realize efficient leaching of Ni and Co and selective leaching of Mn in MHP, which can provide a reference for nickel laterite project with full-process preparation of nickel sulfate by hydrometallurgical process.

Key words: lime milk; precipitation; MHP; acid leaching; neutralization; nickel; cobalt; manganese