维普资讯 http://www.cqvip.com

广西钴镍锰矿的湿法冶金

罗允义

(广西地质调查研究院,广西 南宁 530023)

摘要:广西钴镍锰矿资源丰富,可采用低成本的湿法冶金技术处理,某钴镍锰矿石加热、酸浸,钴、镍、锰浸出率达98%以上,用常规的硫化钠沉钴、镍,次氯酸钠分离钴、镍,最终获取钴镍锰盐。

关键词:钴镍锰矿;湿法冶金;钴镍锰盐;制备

中图分类号:TF111.3; **文献标识码**:A **文章编号**:1009-2617(2002)01-0032-04

广西锰矿资源丰富,其中氧化锰矿分布广,储量大,且大多数残坡积堆积型锰矿床中伴生有用元素,如钴、镍、铜、铅、锌、银、钨、铬、镓、锗等,其中钴、镍含量达综合利用品位的矿床主要集中在桂西南的扶绥、武鸣、邕宁以及桂东南的钦州一带,如钦州大垌、屯笔、那洋、料连等,部分含钴0.4%以上,含镍1%以上。富Co、Ni的锰矿石同时亦富含Cu,其最高达0.5%。据20世纪60~70年代地质普查结果粗略估算,钦州地区的锰矿中钴金属资源达几千吨。

1 钴镍锰矿选冶概况

前人曾对钦州地区富钴锰矿石的分选进行过研究,所用方法主要有磁力分选法及酸溶离子浮选法等。磁力分选可使弱磁性的锰矿进一步富集,提高了锰矿石的品位。矿石经粉碎、磁力分选,精矿中锰钴镍铜的含量均提高,其中钴品位1%以上,可作为钴精矿出售。矿石破碎后终产品为氧化钴,其纯度可达99%以上。锰用碳酸钠沉淀可获得碳酸锰,也可制成冶金锰粉。

据文献报道,我国利用钴锰矿提取钴、锰的研究早在70年代就已开展,且至今从未间断过。早期的研究以锰、钴、镍的富集为目的,方法包括水洗、磁选等;80年代开始,转为利用精矿,经焙烧、酸浸、沉淀获取钴,而且工艺不断完善。随着大洋锰钴结核的开发,90年代以后,这方面的研究日趋活跃,已开发出酸溶-离子浮选法分离钴、镍、锰等新工艺。与此同时,从氧化锰矿石中提取锰的技术水平也得到提高,目前已形成了以低能耗、高提取率为特点的锰湿法提取工艺流程。

2 工艺原理及流程

从氧化锰矿石中提取锰的传统方法为焙烧-酸浸-除杂-精制硫酸锰。实践证明,此法对低品位锰矿石的利用效果并不理想,原因是锰焙砂中的氧化亚锰在酸浸过程中又被氧化成氧化锰,阻止了酸浸过程进一步进行,使得锰的溶解率降低。而钴、镍等有价金属的浸出率与锰的浸出率成正比,锰提取不完全也使钴、镍大量残留在渣中。近年来,有人将矿粉直接用酸浸出,锰、镍、钴的溶出率均达98%以上。本研究即采用直接酸浸法溶解矿石,用常规的硫化钠沉淀法分离钴、镍、锰,再用次氯酸钠分离钴、镍。具体流程如图1所示。

3 试验结果与讨论

3.1 钴镍锰矿石矿物及化学组成

广西钴镍锰矿常见的矿石类型有锂硬锰矿矿石、钾硬锰矿矿石、软锰矿矿石等,以锂硬锰矿矿石含钴、镍、铜最高。一般矿石中钴、镍等有价金属常富集于富锰矿石中(表1)。用于试验的矿石为混合型矿石,既有钾硬锰矿,也有锂硬锰矿、软锰矿等。

收稿日期:2001-07-13

作者简介:罗允义,1962-,男,壮族,广西南宁人,地矿高级工程师,桂林工学院资源与环保工程系在读硕士研究生,主要从事矿产资源调查或矿预测、湿法冶金研究工作。

维普资讯 http://www.cqvip.com

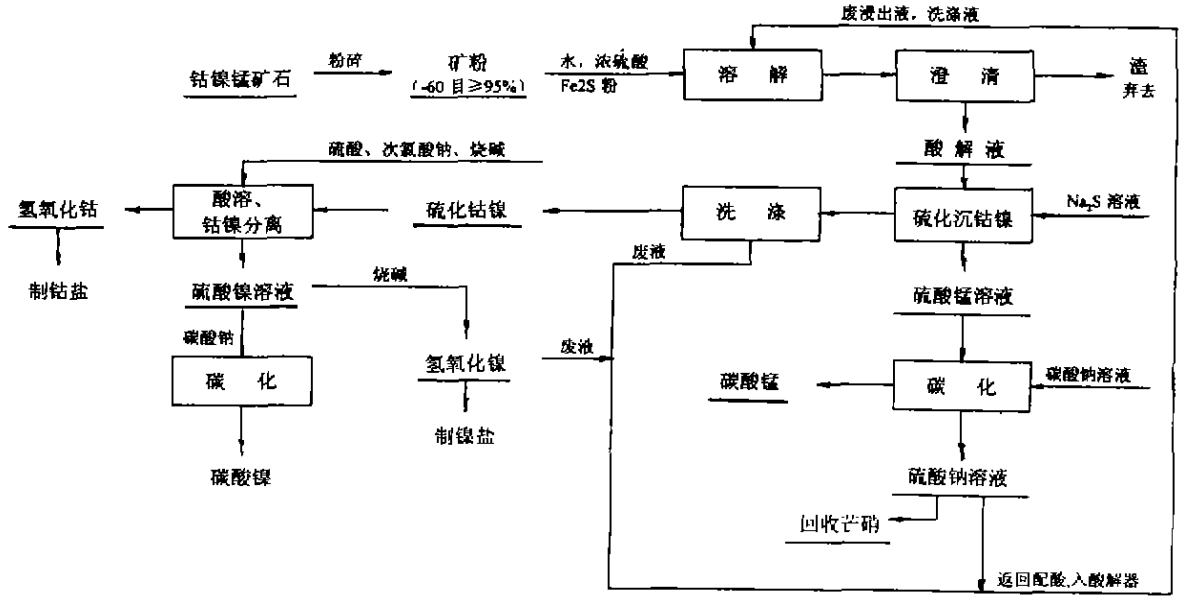


图1　钴镍锰矿湿法冶金工艺流程

表1　广西钦州地区锰矿石主要元素化学分析结果　%

矿石类型	$\sum$Fe	Mn	Co		Ni		Cu		Zn	
			平均	最高	平均	最高	平均	最高	平均	最高
富锰	7.64	34.61	0.120	0.677	0.04	1.44	0.04	0.52	0.02	0.435
贫锰	14.07	22.14	0.092		0.03		0.03		0.02	
铁锰	23.16	16.12	0.060		0.03		0.03		0.00	
锰铁	28.24	11.27	0.049		0.016		0.02		0.102	
含锰铁	34.55	1.70	0.01		0.004		0.01		0.101	

3.2　矿石的粉碎

原矿石均呈块状或泥团状，粒度不等，需粉碎。经多次酸溶试验发现，粒度－60目≥95%的矿粉可较好地溶解。粉碎可采用球磨机及雷蒙磨粉机。为避免粉碎过程中粉尘飞扬污染环境，最好湿磨。

3.3　还原浸出

浸出是在夹套式具加热保温装置的耐酸容器中进行。直接还原酸解法所用的还原剂种类较多，这里用价格低廉的硫铁矿粉作还原剂，硫酸为酸解剂。整个过程分两步进行，即投料溶解及中和除铁、铝。

3.3.1　投料溶解

投料配方因矿石含锰量不同而异，一般含锰量高，消耗的硫酸也多，总体上固液质量体积比为1:4，酸质量占矿石质量的10%～50%。先将矿粉、还原剂及水加入酸解器中，加热升温。当温度上升到50 ℃时，逐渐加入定量的浓硫酸，使温度迅速上升到90 ℃以上，保温。还原剂的加入量不可过多，否则溶解液中含大量的Fe^{2+}难以去除，一般还原剂占矿粉质量的5%～10%。溶解工序进入保温阶段后，应缓慢搅拌或间歇性地搅拌，以加快溶解。待溶液颜色由灰黑色变为棕红色，进行中和除铁、铝。一般溶解过程约需6 h，矿石中锰、钴、镍的浸出率可达98%以上。易溶的水锰矿、软锰矿则溶解速度更快些。

3.3.2　中和除铁、铝

铁、铝的水解pH值在2.5～4之间，其中铁以Fe^{3+}、铝以Al^{3+}沉淀。酸性溶液中铝一般以Al^{3+}状态存在，而铁则以Fe^{3+}和Fe^{2+}两种价态存在，后者水解pH值可高达6～7。因此，溶液中含较多的Fe^{2+}、中和最终pH值为4左右时，铁的水解是

维普资讯 http://www.cqvip.com

不完全的。当溶液pH值升到1左右时，锰矿溶解已近完全。正常情况下，由于所加的硫铁矿粉比例适宜，从硫铁矿进入溶液中的Fe^{2+}浓度不高，在加热条件下，可完全被氧化锰氧化为Fe^{3+}；若硫铁矿粉过量，则Fe^{2+}浓度提高，锰矿全溶之后，Fe^{2+}还有部分剩余，此时有可能造成铁的沉淀不完全。所以铁、铝中和完全与否与硫铁矿粉的加入量有直接关系。

溶液中Fe^{2+}质量浓度极低($\rho(Fe^{2+})\leqslant 1$ g/L)时，可直接进行中和除铁、铝。除铁、铝所用的中和剂有多种，常用石灰乳、碳酸钙粉或天然碳酸锰粉。这些中和剂虽价格较低但碱性较大，带入大量钙离子，消耗大量的硫酸，且石灰乳局部过饱和可造成部分钴、镍沉淀，使钴、镍回收率降低；钙的加入也增加了后续过滤工序的操作强度。因此，我们采用碳酸锰粉作中和剂。碳酸锰粉虽价格较高，但可避免上述不利因素的影响，且本工艺最终回收的是碳酸锰。中和时，碳酸锰粉可先用水润湿后再逐渐加入，以防止剧烈反应产生过多气泡使酸解液漫溢。待中和至溶液pH值达3.8～4时，中和结束，此时绝大部分铁、铝已水解沉淀。在搅拌条件下将酸解液与渣一起抽出，送浓密池沉淀使固液分离。

3.4 硫化钠沉钴、镍

从浓密池中抽出的清液呈棕黄色或棕红色，钴、镍、铜含量越高，溶液的颜色越深。一般情况下，溶液中$\rho(Co)\approx 0.2\sim 1.5$ g/L，$\rho(Ni)$为0.1～1.3 g/L，$\rho(Mn)$为8.2～16.3 g/L，$\rho(Fe)$为0.061 g/L，$\rho(Zn)$为0.01～0.5 g/L。

沉淀在夹套式反应锅中进行，温度控制在80℃左右，Na_2S溶液密度为1.1～1.25 g/cm³。沉钴镍前，先加入少量硫酸将溶液pH调至2～3，搅拌均匀后加入Na_2S溶液。加Na_2S溶液时以滴加为好，并适当搅拌，使溶液迅速硫化。Na_2S的加入量视溶液中钴、镍、铜、锌的含量而定。这些元素在pH小于3时均优先于锰被硫化沉淀，而锰一般在pH值升至5.8时可沉淀，所以钴、镍、铜、锌含量高时，消耗的Na_2S也多，一般以稍过量为宜。当绝大部分钴、镍、铜、锌沉淀后，溶液pH迅速上升，达到5.5以上时再加Na_2S则有较多的浅红色MnS沉淀析出。实际操作时可加Na_2S调至溶液pH值达5.8左右，再静置约1 h，即可过滤。滤液颜色如清亮清白，表明钴、镍沉淀较完全；若颜色仍为浅粉红色，表明溶液中尚有较多的钴。为获得较纯的硫酸锰溶液，一般需进行二次沉钴操作。

二次沉钴的方法与第一次沉钴作业相同，将一次沉钴滤液加少量硫酸调整pH值至3左右，再加热，此时生成的沉淀产物有较多的MnS成分，沉淀物呈灰白等杂色。加Na_2S调pH达6.2～6.5时，静置保温约1 h，钴、镍等重金属可最大限度的沉淀。滤液颜色白亮透明，冷却后即可用于碳化制取碳酸锰，而硫化钴、镍中含有较多的硫化锰，可不必洗涤即进入酸解除锰工序。

3.5 除锰

沉淀形成的硫化钴、镍黑色浆料含较多的MnS、ZnS等硫化物。据测定，当pH＝6.2时，Mn在硫化物中的含量可达20%，必须除去这部分锰，才能获得纯净的硫化钴镍。

4 碳酸锰粉的制备

以往生产碳酸锰粉是用碳铵复分解硫酸锰，此法可制得工业级碳酸锰。这里我们引用前人研究成果，用低浓度碳酸钠溶液进行碳化处理。方法是，用沸腾过的冷却水配制质量浓度为3～5 g/L的Na_2CO_3溶液。在中速搅拌下向硫酸锰溶液中缓慢加入Na_2CO_3溶液。当溶液pH达到6.8时，碳化已安全，此时应停止加入Na_2CO_3。滤出碳酸锰，经3～4次清水(或去离子水)洗涤后，干燥，即可得到高纯碳酸锰粉。残液加酸后返回浸出工序，或加NaOH使pH达到10以上使残余Mn、Ca、Mg等水解沉淀，澄清后，再用来配制Na_2CO_3溶液。当溶液中Na^+达到近饱和时，可静置澄清数日后送浓缩，制备副产品芒硝。

5 钴、镍分离及钴镍盐的制备

经除锰及干燥后的钴、镍硫化物既可直接作为成品出售，也可进行钴、镍分离以制取钴、镍盐。钴、镍分离常用P204、P507等作萃取剂以溶剂萃取法完成，其特点是分离完全，产品质量高，但工艺较复杂，成本较高，我国金川钴镍公司及国外大多数钴镍生产厂均采用此法；对产品纯度要求不高或生产条件较差的企业，则可考虑采用次氯酸钠法分离钴、镍。该法特点是运行成本低，设备投资少。国内一些企业采用此法生产。这里我们试用次氯酸钠法分离钴、镍。

维普资讯 http://www.cqvip.com

5.1 硫酸化焙烧

硫化钴镍的重溶需经硫酸化焙烧或堆积使其自然氧化后再用清水或稀硫酸浸出。后一种方法由于耗时较长及氧化不完全而早已不被采用。焙烧硫化钴镍在氧气充足的条件下进行，温度控制在650 ℃，焙烧时间视物料完全硫酸化或氧化程度而定。生产中可在有SO_2吸收装置的燃煤炉中进行，炉上放置瓷锅或坩锅，直接加热至物料燃烧，并随时翻动。当物料烧至无火苗时即可出料。冷却物应呈灰褐色或浅黄褐色，主要成分为硫酸钴镍和氧化钴镍，可直接加入硫酸或其它无机酸进行溶解。

5.2 钴、镍分离

焙砂溶解于稀硫酸，然后按溶液中钴、镍含量加入次氯酸钠。次氯酸钠加入溶液中，能放出二氧化氯、氯气等，因此需有吸收装置。随着氯酸钠的加入，溶液 pH 值降低，需加 NaOH 溶液调整。当 pH 升至2.5～3时，溶液中的Co^{3+}将全部发生水解形成$Co(OH)_3$沉淀。过滤分离，即得到浅绿色的硫酸镍溶液。$Co(OH)_3$经几次清水洗涤，除尽其中的硫酸镍之后即可制钴盐。

5.3 镍产品的制备

粗硫酸镍溶液中钴的含量一般很低，但可能含较多的铜。如铜含量低，则可直接用于镍产品的生产，否则应对溶液进行除铜处理。钴镍分离时加入的钠离子均留在硫酸镍溶液中，可加入碳酸钠或氢氧化钠沉镍，前者得到碳酸镍粗产品，后者得到氢氧化镍。从洗涤角度而言，碳酸镍较氢氧化镍容易洗净，但碳酸镍中可能含较多的 Mg、Li 等杂质，因此粗碳酸镍需再次提纯处理；而沉淀氢氧化镍时可控制溶液 pH 值在8～10之间，此时镍可基本沉淀，而 Mg、Li 等离子不沉淀，洗涤后可获得较纯的氢氧化镍。经酸溶、蒸发、浓缩、结晶分离，可制成工业级硫酸镍、氯化镍、硝酸镍等，经煅炼还可获得氧化镍。

5.4 钴产品的制备

氢氧化钴可缓慢溶解于浓硫酸、浓盐酸等冷无机酸中，以盐酸溶解较易，故在氢氧化钴浆中直接加入浓盐酸。pH 达3.5时氢氧化钴完全溶解，送蒸浓结晶制取氯化钴。在氯化钴溶液中加入草酸钠可制得草酸钴，草酸钴经煅烧可得氧化钴。

6 结论

广西钴镍锰矿资源丰富，但产地较分散，矿石质量亦差异较大。

采用还原加热酸解-硫化钠沉钴镍-次氯酸钠分离钴镍这一工艺流程是目前处理这类矿石的最佳方案之一，其特点是成本低，原材料易得，容易操作，所得产品质量较好。

本工艺对海洋钴锰结核的湿法冶金亦有参考价值。

Hydrometallurgy of Manganese Ore Containing Cobalt and Nickel in Guangxi, China

LUO Yun-yi

(Guangxi Geological Survey Research Institute, Nanning, Guangxi 530023, China)

Abstract: There are plentiful resources of manganese ore containing cobalt and nickel in Guangxi, China. Using coventional hydrometallurgical process, more than 98 percent of manganese, cobalt and nickel can be dissolved out from the ore. Precipitating cobalt and nickel with sodium sulfide, and separating cobalt and nickel with sodium hypochlorate and so on, salts of cobalt, nickel and manganese can be obtained.

Key words: manganese ore containing cobalt and nickel; hydrometallugy; salts of cobalt, nickel and manganese; preparation