



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114182100 A

(43) 申请公布日 2022.03.15

(21) 申请号 202111528418.6

C01G 53/10 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.14

C01G 49/06 (2006.01)

(71) 申请人 广西银亿高新技术研发有限公司

地址 537624 广西壮族自治区玉林市博白
县龙潭镇龙潭产业园广西银亿新材料
有限公司内

申请人 广西银亿新材料有限公司

(72) 发明人 王佳东 韦造乐 李超 张杰
王伟坚 李玉冰 罗梦华

(74) 专利代理机构 南宁市科典知识产权代理事
务所(普通合伙) 45135
代理人 谢正星

(51) Int.Cl.

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 23/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法

(57) 摘要

本发明属于湿法冶金技术领域，具体涉及一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法，该方法先使用硫酸对镍铁合金进行浸出，得到硫酸镍和硫酸亚铁混合溶液，混合溶液进行蒸发结晶，得到硫酸镍和硫酸亚铁混合结晶，向混合结晶中加入一定量的助剂，混合均匀后在500~800℃炉中焙烧1~5h得到结晶熟料，熟料加入蒸馏水，在25~100℃水浴加热条件下搅拌溶出0.5~3h，过滤得到硫酸镍溶液和氧化铁渣；由于助剂的加入，使得结晶焙烧段硫酸亚铁分解更充分，且硫酸镍基本不分解，结晶熟料溶出后得到的硫酸镍溶液中Ni/Fe浓度比达到100:1以上；该工艺工序简单，解决了镍铁合金中镍铁分离困难、分离成本高的问题，Ni回收率≥98%，资源利用率高。

1.一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)取镍铁合金,先加入蒸馏水,再加入硫酸进行搅拌浸出,得到硫酸镍和硫酸亚铁混合浸出液和浸出渣;

(2)将步骤(1)的混合浸出液进行蒸发结晶,过滤,得到六水硫酸镍和七水硫酸亚铁混合结晶,以及结晶后液;

(3)向步骤(2)的混合结晶中加入助剂,搅拌均匀后进行焙烧,得到结晶焙烧熟料;

(4)向步骤(3)的结晶焙烧熟料中加入蒸馏水进行搅拌溶出,过滤得到硫酸镍溶液和氧化铁渣。

2.根据权利要求1所述的一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法,其特征在于,所述步骤(1)中,蒸馏水和镍铁合金的液固比为5~20:1,浸出方式为常温堆浸或25~100℃水浴加热搅拌浸出。

3.根据权利要求1所述的一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法,其特征在于,所述步骤(1)还包括:浸出渣用蒸馏水反复洗涤,过滤后洗液返回镍铁浸出段用于镍铁合金的浸出。

4.根据权利要求1所述的一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述蒸发为加热减压蒸发或加热常压蒸发,所述结晶后液返回镍铁浸出段用于镍铁合金的浸出。

5.根据权利要求1所述的一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述助剂为硫酸盐。

6.根据权利要求5所述的一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述硫酸盐的用量为所述混合结晶重量的5-10%。

7.根据权利要求1所述的一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述助剂为硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸钙、硫酸铵中的一种或两种以上混合物。

8.根据权利要求1所述的一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述焙烧温度为500~800℃,焙烧时间为1~5h。

9.根据权利要求1所述的一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法,其特征在于,步骤(4)中,蒸馏水与结晶焙烧熟料以液固比1~10:1混合,在25~100℃温度下搅拌浸出0.5~3h,过滤后得到硫酸镍溶液和氧化铁渣,氧化铁渣用蒸馏水反复洗涤,洗液返回结晶熟料溶出段用于结晶焙烧熟料的溶出。

一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法

技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金技术领域,具体涉及一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着印尼禁矿政策的实施,我国红土镍矿进口量明显下降,镍原料短缺、产能逐渐出现供应不足的现象。就目前市场分析来看,随着国内锂电产业链的快速壮大,部分企业存在原材料供应无法保障的问题,布局上游金属资源成为三元正极/前驱体行业的趋势。三元正极材料的上游为镍、钴、锂等金属资源,其为构成正极的直接材料,占正极总成本约90%。现今受下游新能源汽车销量终端的拉动,对于镍等金属资源的需求量呈上升趋势,镍原材料掣肘,开发新的镍原料来源,是整个电池行业急需解决的问题。

[0003] 从成本上看,相比价格昂贵的单质镍,镍铁合金不仅供应丰富,而且价格较低,但因其含有大量的铁杂质,镍铁的化学性质相近,分离较为困难,需要消耗大量的辅料,技术上一直没有很好的突破。对于高镍铁含量的镍铁合金,采用湿法分离和提取镍铁的技术方法一直在不断研究中。

[0004] 相关技术公开了使用硫酸对镍铁合金进行酸溶,得到镍铁浓度较高的酸性镍铁溶液后,使用铁粉将溶液中的镍离子置换为海绵镍,同时得到的沉镍母液经过氧化后生成氢氧化铁渣;海绵镍经过酸溶、除杂、蒸发结晶,得到电池级硫酸镍晶体。此工艺需要加入大量的铁粉、氧化剂等辅料,成本高,置换效率低,生成的氢氧化铁渣过滤困难。

[0005] 在有色冶金领域,公开了一种粗制镍铁合金的回收方法和应用,粗制镍铁合金经过破碎、球磨,加入铵盐和氨水混合搅拌,升温加压进行氨浸反应,过滤,即得镍络合物浸出液和铁渣;在铁渣中加入还原剂,进行还原焙烧,得到铁精矿;在镍络合物浸出液中调pH至碱性反应,加热蒸氨后可直接得到高价值的I类六水硫酸镍和高品位可出售的精铁粉。此方法能得到高品质产品,但过程技术较为复杂,高压酸浸能耗较高,加入辅料多,成本高。

发明内容

[0006] 本发明的目的就是针对上述现有技术的不足,提供一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法,该方法通过使用硫酸对镍铁合金进行浸出,得到混合浸出液进行蒸发结晶,得到混合结晶后加入一定量的助剂,混合均匀后进一步焙烧溶出硫酸镍,硫酸亚铁氧化分解生成氧化铁留在渣中,从而实现了镍铁合金中镍和铁的高效分离。

[0007] 为达到上述目的,本发明是通过以下技术方案实现的:

[0008] 一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 取镍铁合金,先加入蒸馏水,再加入硫酸进行搅拌浸出,得到硫酸镍和硫酸亚铁混合浸出液和浸出渣;

[0010] (2) 将步骤(1)的混合浸出液进行蒸发结晶,过滤,得到六水硫酸镍和七水硫酸亚铁混合结晶,以及结晶后液;

[0011] (3) 向步骤(2)的混合结晶中加入助剂,搅拌均匀后进行焙烧,得到结晶焙烧熟料;

[0012] (4) 向步骤(3)的结晶焙烧熟料中加入蒸馏水进行搅拌溶出,过滤得到硫酸镍溶液和氧化铁渣。

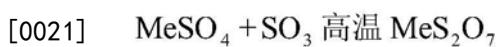
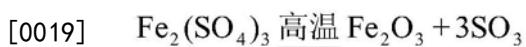
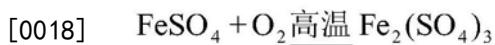
[0013] 进一步地,所述步骤(1)中,蒸馏水和镍铁合金的液固比为5~20:1,浸出方式为常温堆浸或25~100℃水浴加热搅拌浸出。

[0014] 进一步地,所述步骤(1)还包括:浸出渣用蒸馏水反复洗涤,过滤后洗液返回镍铁浸出段用于镍铁合金的浸出。

[0015] 进一步地,步骤(2)中,所述蒸发为加热减压蒸发或加热常压蒸发,所述结晶后液返回镍铁浸出段用于镍铁合金的浸出。

[0016] 进一步地,步骤(3)中,所述助剂为硫酸盐,优选为金属(Me)硫酸盐,硫酸镍和硫酸亚铁混合结晶在高温焙烧时,加入硫酸盐起到催化剂的作用,硫酸盐的作用机理源于 MeS_2O_7 的生成,促进了 SO_3 从 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 向 MeO 的转移,伴随着 MeS_2O_7 的合成及分解,起到了 SO_3 缓冲池的作用,对提高 SO_3 利用率起到积极的作用。同时,在一定的高温焙烧过程中, MeSO_4 和 NiSO_4 能形成固溶体,从而提高镍的溶出率。

[0017] 其中涉及的反应方程式如下:



[0024] 优选地,步骤(3)中,所述硫酸盐的用量为所述混合结晶重量的5~10%。

[0025] 更优选地,步骤(3)中,所述助剂为硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸钙、硫酸铵中的一种或两种以上混合物。

[0026] 进一步地,步骤(3)中,所述焙烧温度为500~800℃,焙烧时间为1~5h。

[0027] 进一步地,步骤(4)中,蒸馏水与结晶焙烧熟料以液固比1~10:1混合,在25~100℃温度下搅拌浸出0.5~3h,过滤后得到硫酸镍溶液和氧化铁渣,氧化铁渣用蒸馏水反复洗涤,洗液返回结晶熟料溶出段用于结晶焙烧熟料的溶出。

[0028] 本发明中,所述液固比为液体体积与固体质量的比值,单位为ml/g。

[0029] 由于采用上述技术方案,本发明的有益效果为:

[0030] 本发明提供了一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法,全程添加辅料只有蒸馏水、硫酸和助剂,工艺简单,操作方便,易于实现工业化;镍回收率高,达到98%以上;由于助剂的加入,使得结晶焙烧段硫酸亚铁分解更充分,且硫酸镍基本不分解,镍铁分离效率高,结晶熟料溶出液中镍、铁浓度比达到100:1以上。

具体实施方式

[0031] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0032] 实施例1

[0033] 一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法，包括以下步骤：

[0034] (1) 称200g镍铁合金(Ni:37.32%，Fe:60.45%)，按液固比10:1加入蒸馏水，再加入镍、铁理论耗酸量1.2倍浓硫酸，98℃水浴加热搅拌反应8h，搅拌速率为300r/min；反应结束后过滤，得到镍铁浸出液、洗液和滤渣，洗液返回浸出段补水，浸出段Ni浸出率为99.15%，Fe浸出率为99.28%；

[0035] (2) 将步骤(1)得到的浸出液进行减压蒸发结晶，得到硫酸镍和硫酸亚铁混合结晶，以及结晶后液，结晶后液可返回镍铁浸出段用于镍铁合金的浸出；

[0036] (3) 往步骤(2)得到的混合结晶中加入10%的硫酸钠，混合均匀后在650℃条件下焙烧4h，得到结晶焙烧熟料；

[0037] (4) 将步骤(3)得到的结晶焙烧熟料按液固比5:1加入蒸馏水，在90℃水浴条件下搅拌溶出1h，过滤，得到硫酸镍溶出液和氧化铁渣，氧化铁渣用蒸馏水按液固比3:1洗涤三次，洗液可返回结晶熟料溶出段用于结晶焙烧熟料的溶出。

[0038] 经测定，步骤(4)得到的硫酸镍溶出液中Ni浓度为28.43g/l，Fe浓度为0.15g/l，溶出液中Ni/Fe=189.5；Ni溶出率为98.53%，Fe溶出率为0.17%。

[0039] 实施例2

[0040] 一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法，包括以下步骤：

[0041] (1) 称200g镍铁合金(Ni:37.32%，Fe:60.45%)，按液固比5:1加入蒸馏水，再加入镍、铁理论耗酸量1.1倍浓硫酸，25℃搅拌反应10h，搅拌速率为300r/min；反应结束后过滤，得到镍铁浸出液、洗液和滤渣，洗液返回浸出段补水，浸出段Ni浸出率为98.16%，Fe浸出率为98.78%；

[0042] (2) 将步骤(1)得到的浸出液蒸发结晶，得到硫酸镍和硫酸亚铁混合结晶，以及结晶后液，结晶后液可返回镍铁浸出段用于镍铁合金的浸出；

[0043] (3) 往步骤(2)得到的混合结晶中加入5%的硫酸钾，混合均匀后在600℃条件下焙烧1h，得到结晶焙烧熟料；

[0044] (4) 将步骤(3)得到的结晶焙烧熟料按液固比2:1加入蒸馏水，在90℃条件下搅拌溶出0.5h，过滤，得到硫酸镍溶出液和氧化铁渣，氧化铁渣用蒸馏水按液固比3:1洗涤三次，洗液可返回结晶熟料溶出段用于结晶焙烧熟料的溶出。

[0045] 经测定，步骤(4)得到的硫酸镍溶出液中Ni浓度为71.3g/l，Fe浓度为0.59g/l，溶出液中Ni/Fe=120.8；Ni溶出率为98.21%，Fe溶出率为0.2%。

[0046] 实施例3

[0047] 一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法，包括以下步骤：

[0048] (1) 称200g镍铁合金(Ni:37.32%，Fe:60.45%)，按液固比20:1加入蒸馏水，再加入镍、铁理论耗酸量1.3倍浓硫酸，98℃搅拌反应12h，搅拌速率为300r/min；反应结束后过

滤,得到镍铁浸出液、洗液和滤渣,洗液返回浸出段补水,浸出段Ni浸出率为99.42%,Fe浸出率为99.37%;

[0049] (2) 将步骤(1)得到的浸出液蒸发结晶,得到硫酸镍和硫酸亚铁混合结晶,以及结晶后液,结晶后液可返回镍铁浸出段用于镍铁合金的浸出;

[0050] (3) 往步骤(2)得到的混合结晶中加入8%的硫酸镁,混合均匀后在800℃条件下焙烧5h,得到结晶焙烧熟料;

[0051] (4) 将步骤(3)得到的结晶焙烧熟料按液固比10:1加入蒸馏水,在25℃条件下搅拌溶出3h,过滤,得到硫酸镍溶出液和氧化铁渣,氧化铁渣用蒸馏水按液固比3:1洗涤三次,洗液可返回结晶熟料溶出段用于结晶焙烧熟料的溶出。

[0052] 经测定,步骤(4)得到的硫酸镍溶出液中Ni浓度为14.56g/l,Fe浓度为0.12g/l,溶出液中Ni/Fe=121.3;Ni溶出率为98.51%,Fe溶出率为0.18%。

[0053] 实施例4

[0054] 一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法,包括以下步骤:

[0055] (1) 称200g镍铁合金(Ni:37.32%,Fe:60.45%),按液固比10:1加入蒸馏水,再加入镍、铁理论耗酸量1.2倍浓硫酸,98℃搅拌反应12h,搅拌速率为300r/min;反应结束后过滤,得到镍铁浸出液、洗液和滤渣,洗液返回浸出段补水,浸出段Ni浸出率为99.12%,Fe浸出率为99.10%;

[0056] (2) 将步骤(1)得到的浸出液蒸发结晶,得到硫酸镍和硫酸亚铁混合结晶,以及结晶后液,结晶后液可返回镍铁浸出段用于镍铁合金的浸出;

[0057] (3) 往步骤(2)得到的混合结晶中加入10%的硫酸铵,混合均匀后在620℃条件下焙烧2h,得到结晶焙烧熟料;

[0058] (4) 将步骤(3)得到的结晶焙烧熟料按液固比5:1加入蒸馏水,在90℃条件下搅拌溶出1h,过滤,得到硫酸镍溶出液和氧化铁渣,氧化铁渣用蒸馏水按液固比3:1洗涤三次,洗液可返回结晶熟料溶出段用于结晶焙烧熟料的溶出。

[0059] 经测定,步骤(4)得到的硫酸镍溶出液中Ni浓度为27.62g/l,Fe浓度为0.27g/l,溶出液中Ni/Fe=101;Ni溶出率为98.12%,Fe溶出率为0.23%。

[0060] 实施例5

[0061] 一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法,包括以下步骤:

[0062] (1) 称200g镍铁合金(Ni:37.32%,Fe:60.45%),按液固比10:1加入蒸馏水,再加入镍、铁理论耗酸量1.2倍浓硫酸,98℃搅拌反应12h,搅拌速率为300r/min;反应结束后过滤,得到镍铁浸出液、洗液和滤渣,洗液返回浸出段补水,浸出段Ni浸出率为99.13%,Fe浸出率为99.34%;

[0063] (2) 将步骤(1)得到的浸出液蒸发结晶,得到硫酸镍和硫酸亚铁混合结晶,以及结晶后液,结晶后液可返回镍铁浸出段用于镍铁合金的浸出;

[0064] (3) 往步骤(2)得到的混合结晶中加入10%的硫酸钠和硫酸钾混合物(其中硫酸钠和硫酸钾的质量比为3:1),混合均匀后在630℃条件下焙烧3h,得到结晶焙烧熟料;

[0065] (4) 将步骤(3)得到的结晶焙烧熟料按液固比5:1加入蒸馏水,在90℃条件下搅拌溶出1h,过滤,得到硫酸镍溶出液和氧化铁渣,氧化铁渣用蒸馏水按液固比3:1洗涤三次,洗液可返回结晶熟料溶出段用于结晶焙烧熟料的溶出。

[0066] 经测定,步骤(4)得到的硫酸镍溶出液中Ni浓度为28.56g/l,Fe浓度为0.15g/l,溶出液中Ni/Fe=190.4;Ni溶出率为98.53%,Fe溶出率为0.11%。

[0067] 对比例1

[0068] 对比例1与实施例1的区别在于,步骤(3)中不加入硫酸钠。具体为:

[0069] 一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法,包括以下步骤:

[0070] (1) 称200g镍铁合金(Ni:37.32%,Fe:60.45%),按液固比10:1加入蒸馏水,再加入镍、铁理论耗酸量1.2倍浓硫酸,98℃水浴加热搅拌反应8h,搅拌速率为300r/min;反应结束后过滤,得到镍铁浸出液、洗液和滤渣,洗液返回浸出段补水;

[0071] (2) 将步骤(1)得到的浸出液进行减压蒸发结晶,得到硫酸镍和硫酸亚铁混合结晶,以及结晶后液,结晶后液可返回镍铁浸出段用于镍铁合金的浸出;

[0072] (3) 往步骤(2)得到的混合结晶在650℃条件下焙烧4h,得到结晶焙烧熟料;

[0073] (4) 将步骤(3)得到的结晶焙烧熟料按液固比5:1加入蒸馏水,在90℃水浴条件下搅拌溶出1h,过滤,得到硫酸镍溶出液和氧化铁渣,氧化铁渣用蒸馏水按液固比3:1洗涤三次,洗液可返回结晶熟料溶出段用于结晶焙烧熟料的溶出。

[0074] 经测定,步骤(4)得到的硫酸镍溶出液中Ni浓度为27.36g/l,Fe浓度为1.31g/l,溶出液中Ni/Fe=20.9;Ni溶出率为97.45%,Fe溶出率为1.66%。

[0075] 对比例2

[0076] 对比例2与实施例2的区别在于,步骤(3)中不加入硫酸钾。具体为:

[0077] 一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法,包括以下步骤:

[0078] (1) 称200g镍铁合金(Ni:37.32%,Fe:60.45%),按液固比5:1加入蒸馏水,再加入镍、铁理论耗酸量1.1倍浓硫酸,25℃搅拌反应10h,搅拌速率为300r/min;反应结束后过滤,得到镍铁浸出液、洗液和滤渣,洗液返回浸出段补水;

[0079] (2) 将步骤(1)得到的浸出液蒸发结晶,得到硫酸镍和硫酸亚铁混合结晶,以及结晶后液,结晶后液可返回镍铁浸出段用于镍铁合金的浸出;

[0080] (3) 往步骤(2)得到的混合结晶在600℃条件下焙烧1h,得到结晶焙烧熟料;

[0081] (4) 将步骤(3)得到的结晶焙烧熟料按液固比2:1加入蒸馏水,在90℃条件下搅拌溶出0.5h,过滤,得到硫酸镍溶出液和氧化铁渣,氧化铁渣用蒸馏水按液固比3:1洗涤三次,洗液可返回结晶熟料溶出段用于结晶焙烧熟料的溶出。

[0082] 经测定,步骤(4)得到的硫酸镍溶出液中Ni浓度为70.88g/l,Fe浓度为3.83g/l,溶出液中Ni/Fe=18.5;Ni溶出率为98.2%,Fe溶出率为1.82%。

[0083] 对比例3

[0084] 对比例3与实施例3的区别在于,步骤(3)中不加入硫酸镁。具体为:

[0085] 一种从镍铁合金中高效分离镍和铁的方法,包括以下步骤:

[0086] (1) 称200g镍铁合金(Ni:37.32%,Fe:60.45%),按液固比20:1加入蒸馏水,再加入镍、铁理论耗酸量1.3倍浓硫酸,98℃搅拌反应12h,搅拌速率为300r/min;反应结束后过滤,得到镍铁浸出液、洗液和滤渣,洗液返回浸出段补水,浸出段Ni浸出率为99.42%,Fe浸出率为99.37%;

[0087] (2) 将步骤(1)得到的浸出液蒸发结晶,得到硫酸镍和硫酸亚铁混合结晶,以及结晶后液,结晶后液可返回镍铁浸出段用于镍铁合金的浸出;

[0088] (3) 往步骤(2)得到的混合结晶在800℃条件下焙烧5h,得到结晶焙烧熟料;

[0089] (4) 将步骤(3)得到的结晶焙烧熟料按液固比10:1加入蒸馏水,在25℃条件下搅拌溶出3h,过滤,得到硫酸镍溶出液和氧化铁渣,氧化铁渣用蒸馏水按液固比3:1洗涤三次,洗液可返回结晶熟料溶出段用于结晶焙烧熟料的溶出。

[0090] 经测定,步骤(4)得到的硫酸镍溶出液中Ni浓度为14.43g/l,Fe浓度为0.88g/l,溶出液中Ni/Fe=16.4;Ni溶出率为98.23%,Fe溶出率为1.95%。

[0091] 由上述实施例可以看出,本发明通过在混合结晶中加入助剂,使得结晶焙烧段硫酸亚铁分解更充分,且硫酸镍基本不分解,镍铁分离效率高,结晶熟料溶出液中镍、铁浓度比达到100:1以上(对比例1-3均低于20.9:1)。

[0092] 上述说明是针对发明较佳可行实施例的详细说明,但实施例并非用以限定本发明的专利申请范围,凡本发明所提示的技术精神下所完成的同等变化或修饰变更,均应属于本发明所涵盖专利范围。