

酸性条件下镍电解液净化除铜实验研究

班双, 蒋晓云, 易亚男, 周剑雄

(长沙华时捷环保科技发展股份有限公司, 湖南长沙 410013)

[摘要] 本文对镍电解液硫化除铜工艺条件实验考察, 实验结果表明: 溶液反应 pH 值和反应终点氧化还原电位 (ORP) 值, 以及硫化反应级数属于镍电解液采用硫化氢铜镍分离的关键影响因素。其中 ORP 值决定了硫化除铜效率以及沉铜渣中镍损失的高低; 反应溶液 pH 太低或太高都不利于除铜; 采用两级硫化的实验, 硫化渣中铜镍比数据优于单级硫化。反应温度 60 ~ 70 °C、H₂S 实际投加量为 1.2 ~ 1.5 倍理论需求量、一级硫化反应终点溶液 ORP 控制在 110 ~ 180 mV、二级硫化反应终点溶液 ORP 控制在 - (115 ~ 120) mV 时, 硫化除铜后液 Cu 离子浓度可以达到 1 mg/L 以下, 硫化渣中铜镍比稳定在 15 以上, 证明了工艺的可行性。

[关键词] 镍电解液; 硫化氢; 净化除铜

[中图分类号] TF815

[文献标志码] B

[文章编号] 1003 - 8884 (2021) 05 - 0025 - 04

DOI: 10. 19611/j. cnki. cn11-2919/tg. 2021. 05. 006

镍湿法冶炼净化除杂过程中针对镍电解液除铜的方法主要有: 置换法、电沉积法、萃取法和沉淀分离法^[1]。置换法是基于铜、镍氧化还原电位差异的分离方法, 但该方法会导致渣中镍粉损失量较大, 运行成本高、经济效益低。电沉积法利用铜的析出电位比镍低的性质, 铜离子优先在阴极析出, 达到分离目的, 但该方法除铜后液中铜含量偏高、电耗高, 不适合大规模生产。萃取法和离子交换法除铜是基于铜、镍与有机官能团结合性能差异的分离方法, 缺陷在于会导致处理体系水膨胀, 不宜工业大规模应用。沉淀分离法是基于铜、镍化合物溶度积差异, 例如水解沉淀法基于铜的氢氧化物溶度积更小, 通过调节 pH 值使得铜生成氢氧化物沉淀析出, 但该方法镍的损失量很大, 渣中铜镍比较低, 难以满足铜渣回收要求^[2]。

目前, 工业中应用最广、技术最成熟的为硫化法沉淀除铜: 利用硫化铜溶度积远远小于硫化镍

溶度积的特点, 将铜离子优先沉淀^[3]。常用的硫化药剂有镍精矿加阳极泥、活性硫磺粉、多硫化物、活性硫化镍等, 上述硫化药剂在酸性溶液中释放出硫离子, 与铜离子结合形成硫化铜沉淀, 但存在的问题是药剂成本高, 硫化铜沉淀渣镍损失高, 导致产出的铜渣 Cu/Ni 比较低, 而当 Cu/Ni ≤ 15 时, 硫化铜渣不能直接返回铜火法系统回收, 还需要进行二次铜镍分离处理, 导致工艺流程长、综合处置成本高^[4-5]。

采用 H₂S 气体代替上述硫化药剂可以解决镍电解液除铜存在的技术瓶颈和经济成本问题, 但是现有采用 H₂S 气体处理镍电解液以实现除铜的方法还存在以下问题: 经 H₂S 气体处理后得到的硫化后液中铜的浓度仍然较高, 通常高于 0.5 mg/L, 甚至高达 5 mg/L, 在进一步处理过程中还需要使用大量的其它药剂, 工艺复杂、流程长, 而且会增加处理成本以及二次污染风险; 为了有效降低硫化后液中铜的浓度, 使用了过量的 H₂S 气体, 导致处理成本增加, 同时过量的 H₂S 气体容易造成硫化铜渣中铜镍比过低, 甚至达到 10 以下, 产出的铜渣含镍较高无法直接回收处理。针对现有镍电解液除铜工艺中存在的缺点和不足, 本文提出一种工艺简单、操作方便、成本低廉、能够高效分离镍电解液中镍与铜的工艺, 期待为镍电解液净化除铜工艺的改进提供参考^[6]。

[收稿日期] 2021 - 06 - 11

[作者简介] 班双 (1984 -), 男, 河南泌阳人, 冶金工程师, 主要从事冶炼废水环保治理方面的研究工作。

[通讯作者] 蒋晓云 (1978 -), 女, 湖南衡阳人, 高级工程师, 国家杰出环境保护科技技术人才, 博士, 主要从事污染防治管理和技术研发管理工作。

[引用格式] 班双, 蒋晓云, 易亚男, 等. 酸性条件下镍电解液净化除铜实验研究 [J]. 有色设备, 2021, 35(5): 25 - 28.

1 实验材料及方法

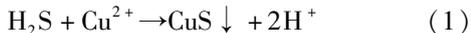
1.1 实验材料

实验所用的水样来自某冶炼企业镍电解液,水

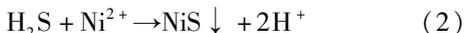
表 1 镍电解液水质成分(单位:g/L,pH 除外)

成分	As	Pb	Fe	Ni	Cu	SO ₄ ²⁻	Cl	pH
数值	0.05	0.01	0.30	73.00	0.65	101.34	73.11	1.3

液净化除铜的目的,采用硫化氢气体作为新型硫化药剂进行硫化除铜。基于在相同的酸性条件下各种金属硫化物的溶度积(K_{sp})不同的原理,CuS 的溶度积远小于 NiS 的溶度积,当溶液中通入 H₂S 气体时,S²⁻ 优先与 Cu²⁺ 发生反应生成 CuS 沉淀,而 Ni 离子不发生反应,达到铜、镍元素分离的目的。其反应如下^[7]:



$$K_{sp}(CuS) = 6 \times 10^{-36}$$



$$K_{sp}(NiS) = 3 \times 10^{-19}$$

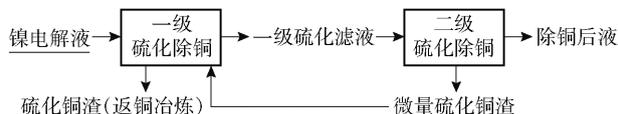
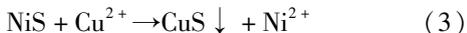


图 1 实验工艺流程

1.3 表征与分析

金属离子采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定;酸度采用酸碱滴定法测定。检测过程所用水均为超纯水。

2 结果与讨论

2.1 硫化药剂用量对除铜效果的影响

取 2 L 镍电解溶液,原液 pH = 1.3、ORP = 377 mV;反应温度 60 ~ 70 °C,单级硫化,反应终点 ORP 值控制在 -(90 ~ 110) mV,固定其它反应条件,考察不同 H₂S 投加量对除 Cu 效果的影响,实验结果如图 2 所示。

由表 1 和图 2 可以看出,增大硫化氢的投加量有利于提高除铜效果,当 H₂S 投加量达到理论量的 1.5 倍时,镍电解液中铜离子去除率可达 99% 以上;同时可以看出随着 H₂S 投加量的增加,沉铜渣中铜

质指标如表 1 所示。实验所用的硫化氢气体为实验室自制。

1.2 实验方法

对镍电解液水质特点进行分析,为了实现电解

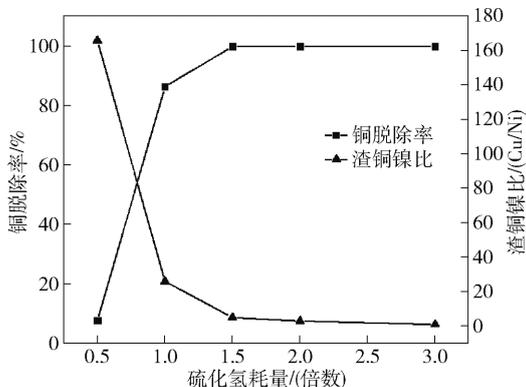


图 2 不同硫化药剂用量下电解液除铜效果

镍比也逐渐增大,表明在 H₂S 投加过量的情况下,电解液中的镍也会形成沉淀进入沉铜渣中。

实际投加 H₂S 量高于理论计算量才具有较高的沉铜效果,分析其原因是,实验室硫化氢气体采用硫化钠与酸反应制取,再作为硫化反应药剂使用,产生的硫化氢气体在母液中存在残留,硫化反应过程电解液中也会残存微量的硫化氢气体。因此实验中硫化反应 H₂S 投加量要大于理论计算需求量。

2.2 反应 pH 值对除铜效果的影响

取 2 L 镍电解阳极溶液,原液 pH = 1.3、ORP = 377 mV;反应温度 60 ~ 70 °C,两级硫化,一级硫化反应终点 ORP 值 170 ~ 180 mV;二级硫化反应终点 ORP 值 -(120 ~ 150) mV;固定其它反应条件,考察不同 pH 值对除 Cu 效果的影响,实验结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出,溶液 pH 值的改变对沉铜渣中铜镍比有较大影响,在 pH 值为 1.3 时铜去除率和渣铜镍比均出现一个波峰走势,此时除铜后液铜离子浓度最低,且所对应的渣中镍损失较低。溶液 pH 过低、过高都不利于镍电解液硫化除铜。

2.3 反应终点 ORP 值对除铜效果的影响

取 2 L 镍电解阳极溶液,原液 pH = 1.3、ORP =

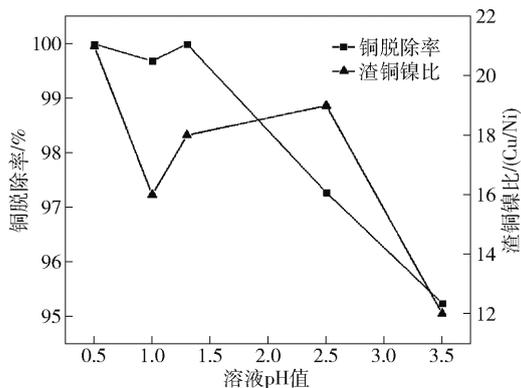


图3 不同 pH 值下电解液除铜效果

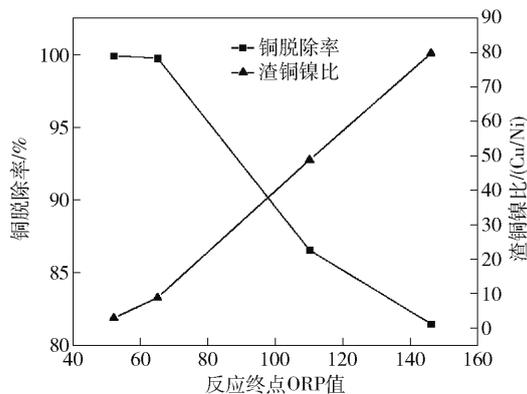


图4 不同反应终点 ORP 值下电解液除铜效果

377 mV;反应温度 60 ~ 70 °C, 单级硫化, 固定其它反应条件, 考察不同硫化反应终点 ORP 电位值对除 Cu 效果的影响, 实验结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 反应终点 ORP 值对硫化除铜效果具有很大影响。随着硫化反应终点 ORP 值的逐步降低, 硫化除铜去除率逐渐升高; 但渣铜镍比逐

渐降低, 表明铜渣中镍损失加大。

2.4 反应级数对除铜效果的影响

取 2 L 镍电解溶液, 原液 pH = 1.3、ORP = 377 mV; 反应温度 60 ~ 70 °C, 控制各段终点 ORP 值, 固定其它反应条件, 考察两级硫化条件下对除 Cu 效果的影响:

表2 反应级数实验考察结果

实验名称	硫化反应终点电位		二级除铜滤液 Cu/(mg/L)	一级 CuS 渣 Cu/Ni 比	二级 CuS 渣 Cu/Ni 比
	一级 ORP 值/mV	二级 ORP 值/mV			
实验 1	110	-115	0.000 1	80	49
实验 2	146	-147	0.000 1	70	5
实验 3	66	-153	0.000 1	9	4

通过改变硫化工艺技术条件, 优化控制每级硫化反应终点 ORP 电位值, 考察镍电解液除铜效果的影响。由表 2 实验结果可以看出, 采用两级硫化工艺, 一级硫化反应终点 ORP 值为 110 mV、二级硫化反应终点 ORP 值 -115 mV 时, 二级硫化除铜后滤液中 Cu 离子浓度降低到 0.000 1 mg/L; 硫化铜渣中

镍损失较低、达到较高的铜镍比。

2.5 逆流返渣对除铜效果的影响

镍电解液 2 L, 原液 pH 值 1.3、ORP 值 377 mV; 反应温度 60 ~ 70 °C, 两级硫化; 考察二级硫化渣逆流返回循环和不返回循环两种工况下硫化除铜情况:

表3 逆流返渣电解液除铜实验结果

实验名称	一级反应终点	二级反应终点	一级除铜滤液 Cu/(mg/L)	二级除铜滤液 Cu/(mg/L)	一级 CuS 渣 Cu/Ni 比	二级 CuS 渣 Cu/Ni 比	备注
	ORP	ORP					
实验 1	180	-118	144.59	0.01	21	12	返回循环
实验 2	180	-120	1.17	0.000 1	9	4	不返回循环

由实验结果可以看出, 在相同的硫化工艺条件下, 逆流硫化铜渣的引入影响了硫化除铜反应的正常进行, 导致铜去除率降低, 硫化铜渣的铜镍比减小, 镍损失加大。

3 结论

通过对镍电解液 H₂S 硫化除铜试验考察, 确定采用两级硫化氢硫化工艺, 反应温度 60 ~ 70 °C, H₂S

实际投加量为 1.2 ~ 1.5 倍理论需求量,一级硫化反应终点 ORP 值控制在 110 ~ 180 mV,二级硫化反应终点 ORP 值控制在 -(115 ~ 120) mV 时,可以得到如下效果:

(1) 电解液除铜效果显著,铜去除率 $\geq 99.9\%$;

(2) 一级硫化渣量约为二级硫化渣量 2 倍以上;二级硫化渣返回循环导致渣量增大、渣铜镍比降低;

(3) 镍电解液采用 H_2S 气体进行两级硫化处理,最终得到的硫化除铜后液 Cu 离子浓度可以达到 1 mg/L 以下,硫化渣中铜镍比稳定在 15 以上,满足镍电解液除铜的工艺要求,具有工艺可行性;

(4) 工程运行实践也证明了硫化氢工艺的安全性和稳定性, H_2S 硫化工艺技术的成熟可靠性和显著的经济优势;其实验结果为后续工程化实施提供

技术支撑和实践参考。

[参考文献]

- [1] 石玉臣. 镍阳极液中铜等杂质的深度去除研究[D]. 长沙:中南大学,2009.
- [2] 陈斌,袁志昌,程文清,等. 镍电解液净化除铜新方法[J]. 有色金属(冶炼部分),1996(6):18-21.
- [3] 蔺国盛. 硫化镍阳极电解净化工艺设计探讨[J]. 中国有色金属冶金,2009(4):17-22.
- [4] 苏瑞娟. 镍电解液净化除铜工艺研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2012.
- [5] 吴新明,古国榜,程飞,等. 活性硫化镍除铜(II)的机理研究[J]. 化工冶金,1995,16(4):297-301.
- [6] 王辉. 硫化氢除铜在电镍生产中的应用[J]. 重冶科技,1992(9):14-20.
- [7] 陈家镛. 湿法冶金手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2005.

Study on Copper Removal from Nickel Electrolyte Under Acidic Condition

BAN Shuang, JIANG Xiao-yun, YI Ya-nan, ZHOU Jian-xiong

Abstract: In this paper, the technological conditions of copper removal by sulfidization from nickel electrolyte are experimented and studied. The results show that the pH value of solution reaction, the oxidation reduction potential (ORP) value at reaction end point and the stages of sulfidization reaction are the key factors affecting the separation of copper and nickel in nickel electrolyte with hydrogen sulfide. The ORP value among them determines the copper removal efficiency and nickel loss in copper precipitate the reaction solution at low or high PH value is not favorable for copper removal; the Cu/Ni ratio of the precipitate obtained from two-stage sulfidization is better than that of single-stage. Under the controlled conditions of reaction temperature 60 ~ 70 °C, the actual dosage of H_2S 1.2 ~ 1.5 times of the theoretical demand, the product solution ORP at the reaction end points of the first and second stage sulfidization reaction 110 ~ 180 mV and -(115 ~ 120) mV respectively, the concentration of Cu ion in the solution after sulfidization can drop to less than 1 mg/L, and the Cu/Ni ratio in the sulfidization precipitate is maintained above 15, proving the feasibility of the technology.

Key words: Nickel electrolyte; hydrogen sulfide; Cu removal

