

试验研究

硝酸体系镍电解除铁渣氨浸脱硫新工艺试验研究

田忠元¹, 高晓婷²

(1. 甘肃金川镍钴新材料技术创新中心有限公司 甘肃镍钴新材料创新中心, 甘肃 金昌 737100;
2. 金川镍钴研究设计院 镍钴资源综合利用国家重点实验室, 甘肃 金昌 737100)

[摘 要] 镍电解过程需要除铁,当采用硫酸体系进行镍电解时,一般采用黄钠铁矾法除铁,存在碱量消耗量大、产出的铁渣含镍高、进入铁渣中的镍和铁资源回收困难等问题。金川实验室尝试采用硝酸体系进行镍电解,此时铁以硝酸铁的形式存在于电解液中,可利用硝酸铁低温易分解的特点除去,但生成的铁渣含硫较高,铁资源无法直接回用。本文针对硝酸体系产出的铁渣提出了一种氨浸脱硫的新工艺,对影响脱硫效果的因素进行了单一因子试验,并进行了扩大实验和工业试验,试验结果表明,在氨水用量 3.0 倍、反应时间 1 h、反应温度 85 ℃、液固比 6:1、搅拌速度 180~200 r/min 的条件下,可产出含铁 > 58%,含硫 < 0.3% 的铁精矿。该工艺浸出过程中的浸出剂可实现循环利用,生成的硫酸钙渣可销往水泥厂,生成的硝酸钙溶液用于回收硝酸,是一条清洁脱硫的新工艺。

[关键词] 镍电解; 硫酸体系; 硝酸体系; 铁渣; 氨浸脱硫; 铁精矿; 资源利用

[中图分类号] TF815; TF803.2⁺¹ [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)02-0081-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.02.016

镍电解多为硫酸体系电解,在硫酸体系电解过程中,除杂质铁多采用黄钠铁矾法。黄钠铁矾法除铁存在碱量消耗量大、产出的铁渣含镍高等问题,且进入铁渣中的镍、铁资源回收困难,致使硫酸体系镍电解精炼过程中金属直收率较低^[1-3]。

为了降低镍精炼过程中除铁的碱耗,降低镍精炼过程的冶炼成本,可采用硝酸体系处理含镍物料,含镍物料中的铁在硝酸体系中以硝酸铁的形式存在于溶液中,该溶液中的铁均为三价铁,可利用硝酸铁低温易分解的特点除去,生成一种含铁约 36%、含硫 10%、含氮 1%~4% 的铁渣,该铁渣因含硫较高,铁资源无法直接回用,因此,本文针对硝酸体系产出

的铁渣提出了一种氨浸脱硫的新工艺,该工艺脱硫过程中试剂消耗量小,产出的铁渣含铁较高,可作为铁精矿销售^[4]。

本文对该工艺的流程、试验原理进行了阐述,重点对影响铁渣脱硫效率的因素进行了试验分析,并进行了扩大试验,以期为企业提供参考。

1 试验介绍

1.1 铁渣性质

采用扫面电镜对铁渣的矿物类别和矿物相对含量进行了分析,主要物质能谱分析结果见图 1 和图 2,主要物质定量分析结果见表 1 和表 2。

表 1 硫酸铁的元素能谱分析结果 %

分析样	Fe	S	O
1 [#]	38.89	14.30	46.81
2 [#]	38.47	17.05	44.49

扫描电镜和能谱分析结果显示,铁渣主要以水

[作者简介] 田忠元(1974—),男,甘肃武威人,大学本科,化工高级工程师,主要从事镍、铜、钴、钛、镁等有色金属冶金研究及科技成果工程转化工作。
[通信作者] 高晓婷(1984—),女,陕西西安人,工程硕士,冶金工程师,主要从事镍、铜、钴等有色金属研究工作。
[收稿日期] 2020-08-10 [修订日期] 2020-09-17
[录用日期] 2020-09-22 [出版日期] 2021-04-28

表 2 铁氧化物的元素能谱分析结果 %

分析样	Fe	S	O	Si	P	Ca	Cl
1 [#]	61.42	2.45	34.45	/	1.16	0.52	/
2 [#]	66.89	3.63	25.44	1.50	1.48	/	1.07

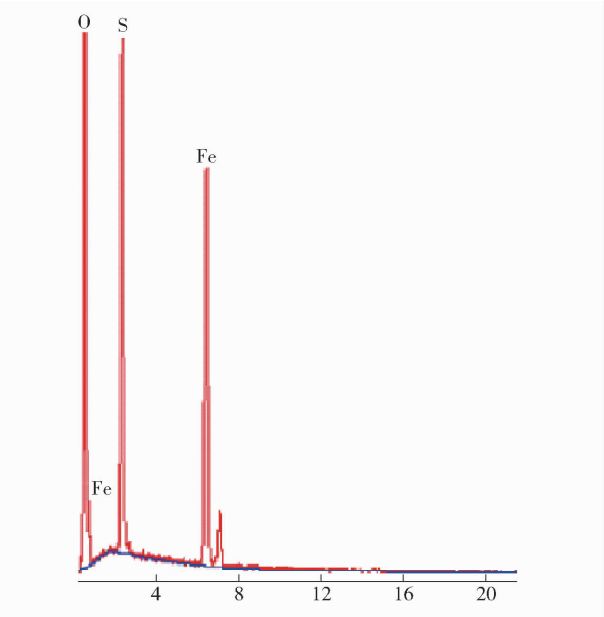


图 1 硫酸铁的 X-ray 能谱分析谱图

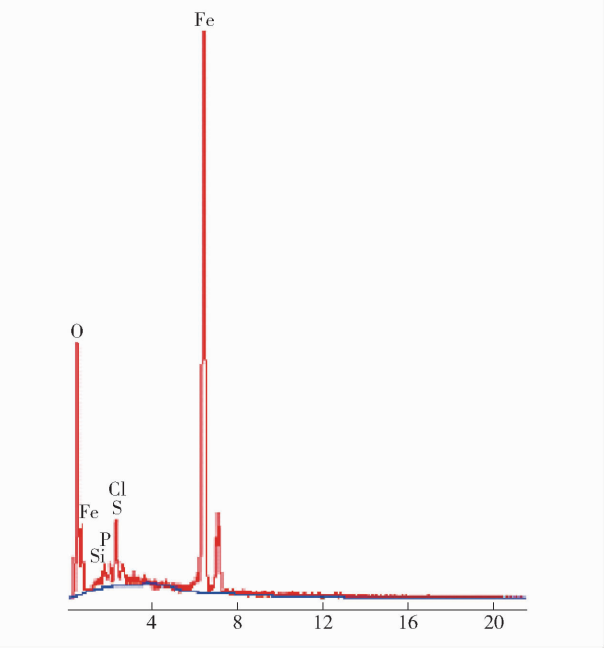


图 2 铁氧化物的 X-ray 能谱分析谱图

合硫酸铁和水合铁氧化物的形式存在,同时,还含有少量的硅酸盐矿物。

1.2 原辅材料及工艺流程

铁渣化学成分见表 3,试验用设备和辅料明细见表 4。根据铁渣矿物组成分析结果可以看出,铁渣中的硫主要以硫酸盐的形式存在,因此铁渣脱硫工艺的设计原则上以将铁和硫酸根分离,将铁以铁的沉淀物的形式析出,达到分离铁与硫的目的,根据这一原则,铁渣脱硫工艺的流程设计如图 3。

表 3 铁渣化学成分 %

分析样	Ni	Cu	Fe	Co	SO ₄ ²⁻
铁渣 1 [#]	0.038	0.036	36.20	0.008 3	36.41
铁渣 2 [#]	0.069	0.068	35.50	0.004 1	35.99

表 4 试验设备和辅料明细表

设备及辅料	规格型号
电热板	EH35B
电动搅拌	RW20DZM
真空抽滤泵	ZH80C
常压玻璃釜	2006-F7-Z
玻璃烧杯	1L/3L/5L
氨水	工业级,含氨 28%
石灰粉	工业级,含 CaO72%

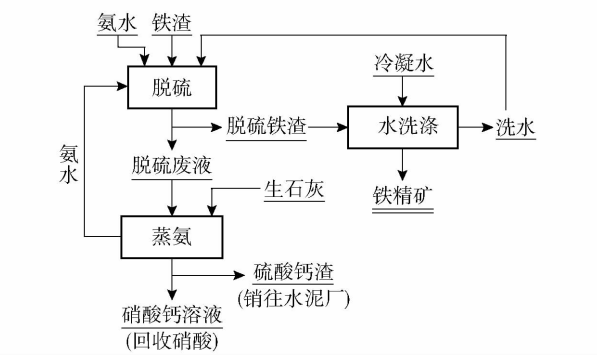
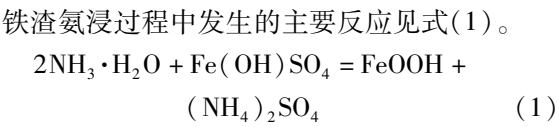


图 3 除铁渣氨浸脱硫工艺原则流程图

1.3 试验原理及方法

1.3.1 试验原理



反应所需氨水理论用量按式(2)计算。

$$\omega_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{nMW_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{mMW_{\text{Fe}}} \times \omega_{\text{Fe}} \quad (2)$$

式中: $\omega_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}$ 为理论所需的纯氨水量; n 为式(1)中 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 前面的系数; m 为式(1)中 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ 前面的系数; $MW_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}$ 为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的分子量; MW_{Fe} 为 Fe 的分子量; ω_{Fe} 为每次试验中加入的总铁量。

1.3.2 试验思路

试验包括三类。第一类是实验室单因素试验,每次试验称取铁渣 100 g(干基),分别考察氨水用量、反应时间、反应温度、液固比、搅拌速度对铁渣脱硫率的影响。第二类是验证试验,验证在第一类单因素试验较优条件下的铁渣脱硫率。第三类是扩大实验,验证在工业条件下的试验结果。

1.3.3 试验方法

氨浸试验在玻璃烧杯中进行,用电动搅拌器进行搅拌。每次试验称取一定量的铁渣,按确定的液固比加入浸出剂,加温后进行浸出。浸出完成后,立即进行过滤,浸出渣洗涤、烘干后,制样送检测分析;浸出液计量容积后,混匀取样,送检测分析。

2 单因素试验及分析

2.1 氨水用量的影响

每次试验称取铁渣 100 g(干基),控制浸出反应时间 2.0 h、温度 85 ℃、液固比 6:1、搅拌速度 180 r/min,考察氨水用量(理论量)1.0 倍、2.0 倍、3.0 倍、4.0 倍、5.0 倍对铁渣脱硫效果的影响,试验结果见图 4。

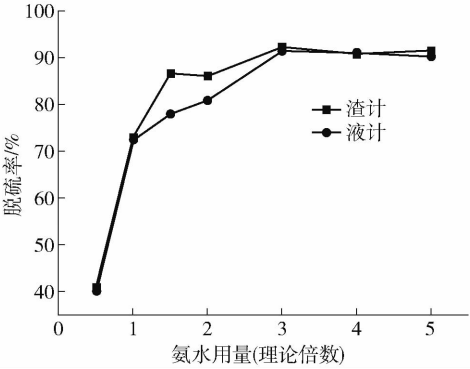


图 4 氨水用量(理论倍数)对脱硫效果的影响

图 4 表明,随着氨水量的增加,硫酸根的脱除率逐渐上升,当升至 3.0 倍以上时,脱硫率均大于 90%,因此,氨水的加入量以 3.0 倍为宜。实际上由于氨水有一定的挥发性,致使氨水用量远大于理论数据。

2.2 反应时间的影响

每次试验称取铁渣 100 g(干基),控制氨水用量 3.0 倍(理论倍数)、温度 85 ℃、液固比 6:1、搅拌速度 180 r/min,考察反应时间 0.5 h、1.0 h、2.0 h、3.0 h 对铁渣脱硫效果的影响,试验结果见图 5。

图 5 表明,当反应时间 > 1 h 后,脱硫效果变化

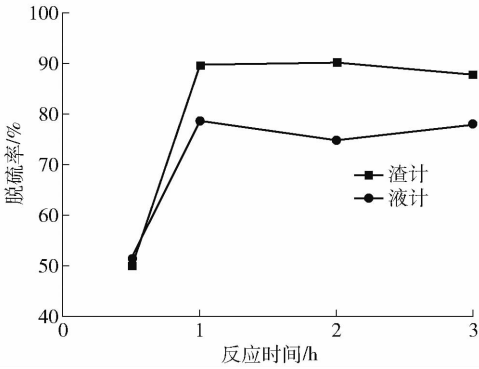


图 5 反应时间对脱硫效果的影响/%

不明显,因此,反应时间选择 1.0 h 为宜,此时铁渣脱硫率 > 90%。

2.3 反应温度的影响

每次试验称取铁渣 100 g(干基),控制氨水用量 3.0 倍、反应时间 1.0 h、液固比 6:1、搅拌速度 180 r/min,考察反应温度 25 ℃(常温)、65 ℃、85 ℃对铁渣脱硫效果的影响,试验结果见图 6。

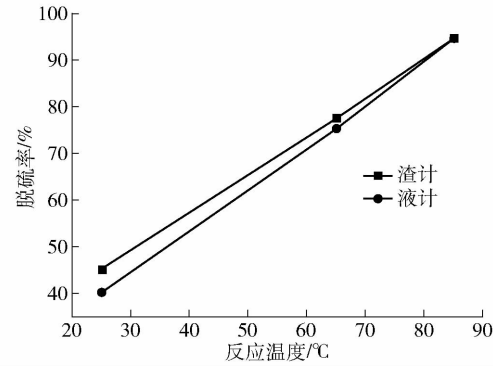


图 6 反应温度对脱硫效果的影响/%

图 6 表明,随着反应温度的升高脱硫效果明显升高,当反应温度为 85 ℃时,铁渣脱硫效果 > 95%。考虑实际生产中,温度太高时,能耗较高,因此,综合考虑,选择反应温度为 85 ℃。

2.4 液固比的影响

每次试验称取铁渣 100 g(干基),控制氨水用量 3.0 倍、反应时间 1.0 h、温度 85 ℃、搅拌速度 180 r/min,考察液固比 4:1、5:1、6:1、7:1、8:1 对铁渣脱硫效果的影响,试验结果见图 7。

图 7 表明,在氨水用量一定的条件下,液固比 < 6:1 时,脱硫效果均在 90% 以下,液固比较低时,氨水浓度较大,氨水挥发严重,造成脱硫效果不理想;液固比 > 6:1 时,氨水浓度逐渐降低,反应效率变慢,也造成脱硫效果不理想,因此综合考虑,选择液

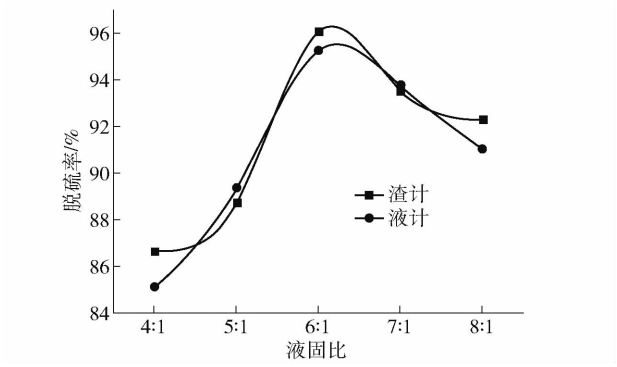


图7 液固比对脱硫效果的影响/%

固比为6:1。

2.5 搅拌速度的影响

每次试验称取铁渣 300 g(干基),控制氨水用量 3.0 倍、反应时间 1.0 h、温度 85 ℃、液固比 6:1,考察搅拌速度 60 r/min、120 r/min、180 r/min、240 r/min、300 r/min 对铁渣脱硫效果的影响,试验结果见图 8。

图 8 表明,在搅拌速度较小或较大时,脱硫效果均未达到最大值,分析认为搅拌速度较小时,反应效率变慢,造成脱硫效果不理想,搅拌速度较大时,氨水挥发速度逐渐变快,也造成脱硫效果不理想,因此综合考虑,选择搅拌速度 180 r/min。

3 验证试验

验证试验每次称取铁渣 100 g(干基),在氨水用量 3.0 倍、反应时间 1.0 h、反应温度 85 ℃、液固

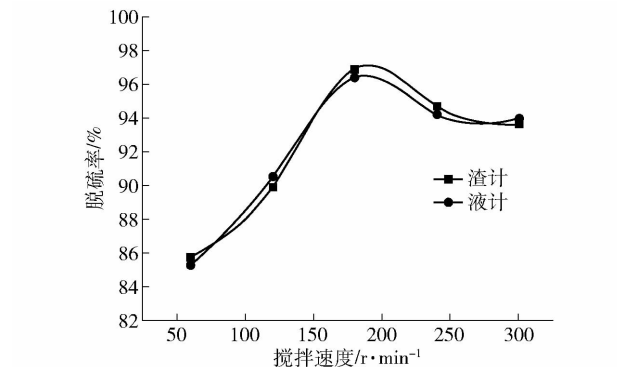


图8 搅拌速度对脱硫效果的影响

比 6:1、搅拌速度 200 r/min 的条件下,考察单因素较优条件铁渣脱硫效果,试验结果见图 9。

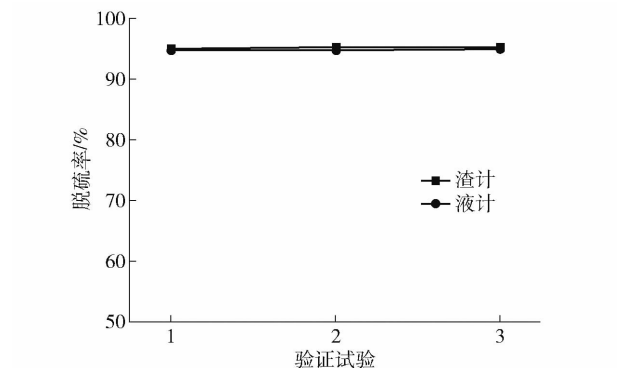


图9 验证试验脱硫效果

图 9 表明,验证试验脱硫效率均大于 95%,与条件试验结果一致。验证试验产出的铁精矿成分见表 5,GB/T25953—2010 和 GB/T32545—2016 的铁精矿成分标准见表 6。

表5 验证试验铁精矿成分 %

分析样	Fe	S	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	As	Cu
扩试 1#铁精矿	58.95	0.27	0.003	1.03	0.24	0.10	0.18
扩试 2#铁精矿	59.67	0.29	0.004	1.15	0.24	0.095	0.17
扩试 3#铁精矿	59.45	0.28	0.004	1.21	0.23	0.092	0.17

表6 国标铁精矿成分标准 %

铁精矿	Fe	S	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	As	Cu
GB/T25953—2010 铁精矿二级	≥60	0.70	0.06	8	1.5	0.10	0.20
GB/T25953—2010 铁精矿三级	≥55	0.80	0.08	10	2.0	0.15	0.30
GB/T32545—2016 赤铁精矿五级	55.0 ~ <61.0	≤0.50	≤0.10	≤14.0	≤1.5		

对比表 5 和表 6 发现,铁渣氨浸脱硫后产出的铁精矿达到了《有色金属选矿回收铁精矿》(GB/T25953—2010)中三级铁精矿的成分要求,也达到了《铁矿石产品等级的划分》(GB/T32545—2016)中五级赤铁精矿的成分要求。

4 扩大试验

在验证试验的基础上,开展了铁渣氨浸脱硫—蒸氨全流程扩大试验,氨浸扩大试验在 30 L 密闭玻璃釜中进行,蒸氨试验在 5 L 玻璃烧杯中进行,共处

理铁渣 10 kg,氨浸扩大试验条件与验证试验条件一致,即氨水加入量 3.0 倍(理论量倍数),反应时间 1 h,反应温度 85 ℃,液固比 6:1、搅拌速度 200 r/min。蒸氨试验条件为氧化钙加入量 1.0 倍,蒸氨温度 80 ℃,蒸氨时间 0.5 h。氨浸脱硫-蒸氨全流程扩大试验物料平衡见表 7。

表 7 全流程扩大试验物料平衡表

投入			产出		
物料	加入量/kg	比例/%	物料	产出量/kg	比例/%
铁渣/kg	10.000	36.30%	铁精矿/kg	6.102	22.15%
氨水/kg	14.468	52.52%	硫酸钙/kg	6.245	22.67%
氧化钙/kg	3.079	11.18%	*挥发氨水量/kg	13.638	49.51%
—	—	—	误差	1.56	5.67%
合计	27.547	100.00%	合计	27.545	100.00%

注：* 物料数据是根据蒸氨后液中残留的铵根量计算的；表中所有渣量都是干基量。

从全流程扩大试验结果可以看出,氨浸脱硫-蒸氨工艺除了产出符合国标要求的铁精矿外,还会产出硫酸钙渣和氨水,硫酸钙可作为制作水泥的原料销往水泥厂^[5-6],氨水经回收后可继续作为浸出剂返回利用,减少浸出剂的用量。

5 结论

- 1)采用氨浸脱硫工艺处理硝酸体系镍电解铁渣,在氨水用量 3.0 倍、反应时间 1 h、反应温度 85 ℃、液固比 6:1、搅拌速度 180~200 r/min 的条件下,可产出含铁>58%,含硫<0.3%的铁精矿。
- 2)氨浸脱硫工艺处理硝酸体系镍电解铁渣,浸出剂可实现循环利用或用于生产硫酸铵,生成的硫酸钙渣可销往水泥厂,生成的硝酸钙溶液用于回收硝酸,是一项清洁脱硫的新工艺。

该工艺为实验室新工艺,设备还不够完善,若在浸出过程中采用密封性较高的设备可降低浸出剂的用量,改善浸出效果。

[参考文献]

[1] 陈炎,程洁红. 黄钠铁矾法氧化去除废锂电池硫酸浸出液中的铁[J]. 化工环保, 2017, 37(6): 688-692.

[2] 张晗,张素超,赵秀丽. 镍电解铁渣中贵金属回收研究及工业化应用[J]. 金川科技, 2016(4): 47-50.

[3] 张妮,赵秀丽,苏俊敏. 黄钠铁矾渣综合利用技术现状[J]. 金川科技, 2017(3): 44-46.

[4] 金川集团股份有限公司. 一种含氮含硫铁盐的氨浸回收利用方法: CN107400787A[P]. 2017-11-28.

[5] 施惠生,刘红岩. 脱硫石膏在矿渣水泥中的资源化利用[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2008, 36(1): 66-70.

[6] 郭大江,袁运法,胡浩然,等. 脱硫石膏性能研究及其在普通硅酸盐水泥中的应用[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(2): 357-360.

Experimental research on the new process of ammonia leaching desulfurization for iron residue from nickel electrolysis in nitric acid system

TIAN Zhong-yuan, GAO Xiao-ting

Abstract: The nickel electrolysis process needs to remove iron. When the sulfuric acid system is used for nickel electrolysis, the yellow sodium iron vitriol method is generally used to remove iron. There are some problems such as a large amount of alkali consumption, the produced iron slag containing high nickel, and the nickel and iron that enter the iron slag difficult recovery.

In the treatment of materials containing nickel with nitric acid, a kind of iron slag containing sulfur is produced. In order to recover iron resources from iron slag, this paper analyzes the properties of iron slag. The method of ammonia leaching is proposed for desulfurization, and the ammonia dosage, reaction time and reaction temperature on desulfurization effect are studied. The results show that when the amount of ammonia is 3.0 times, the reaction time is 1 h, and the reaction temperature is 85 ℃, the iron concentrate containing more than 58% iron and less than 0.3% sulfur can be produced. The leaching agent can be recycled in the leaching process, which is a new clean desulphurization technology.

Key words: nickel electrolysis; sulfuric acid system; nitric acid system; iron residue; ammonia leaching desulfurization; iron ore concentrate; resource utilization