

试验研究

离子交换树脂在红土镍矿湿法冶炼中的应用：
被吸附溶液 pH 值和树脂再生性能研究

林洁媛, 刘 诚, 李 勇, 丁 剑, 陆业大, 孙宁磊

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘 要] 离子交换树脂吸附技术在回收红土镍矿浸出液中镍、钴的应用方面还处于研究阶段, 前期研究结果表明该技术可行, 并给出了相应的工艺条件。本文在之前实验研究基础上, 针对液相初始 pH 值优选范围是 $\text{pH} \geq 3$ 的结论和树脂再生的条件和性能进行了进一步的实验, 得出了更为成熟的结论。pH 值对树脂吸附各金属容量影响的实验表明, 将被吸附溶液 pH 值调节到 4, 再实施吸附工序较为合适; 氢氧化钠浓度对树脂的再生性能影响的实验表明, 先用硫酸解吸, 再用氢氧化钠溶液转型可以实现树脂再生, 采用的转型液氢氧化钠浓度为 5% 合适; 树脂的再生性能检测实验表明, 实验中采用的树脂经过多次再生后对溶液的镍、钴的吸附容量没有明显下降。

[关键词] 离子交换树脂; 红土镍矿; 镍钴吸附; 浸出液; pH 值; 树脂再生

[中图分类号] TF815; TF804.2; TF804.3 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)01-0076-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.01.016

0 引言

近年来, 由于高品位硫化矿资源日益枯竭, 低品位的红土镍矿越来越受到投资者的关注, 成为镍和钴的主要供给来源^[1-3]。对于镍含量相对较低的红土镍矿, 目前主要采用加压酸浸湿法冶炼工艺^[4-5]。加压酸浸过程中除了镍和钴, 铁、铝、镁、锰等杂质金属也会随之大量进入浸出液。目前工业项目中大多采用分步化学沉淀法进行预除杂和镍钴预富集, 再用萃取法深度除杂, 得到高纯度的镍溶液和钴溶液, 最后制备镍钴产品。但是, 分步化学沉淀法需要反复进行固液分离操作, 尤其是除铁铝工序之后, 铁沉

淀容易形成胶体, 固液分离难度大。现在常用的固液分离解决方案也很难避免部分镍钴随液相流失而损失的问题。因此, 研究者在寻求新的除杂方法, 以突破现行工艺局限性。

离子交换树脂吸附技术具有选择性高、树脂与液相分离相对容易等优点, 一直被认为是一种很有应用前景的冶金技术^[6]。该技术在铀、金等湿法冶金工业的应用已十分成熟^[7-8], 但在普通金属冶炼领域, 发展还相对滞后。这与早期树脂成本过高、树脂性能较差有直接关系, 但近年来已有多家树脂厂家可提供针对镍钴湿法冶金工艺的商业化高性能树脂产品。另外, 由于镍钴电池行业的迅猛发展, 市场对镍钴的需求旺盛, 镍钴价格走高, 使得树脂吸附技术在红土镍矿中的应用逐渐具备经济可行性。因此尽快研究确定相关应用工艺具有重要意义。

笔者之前的研究已表明某离子交换树脂商业产品吸附回收红土镍矿浸出液中的镍钴是可行的^[9], 但液相初始 pH 优选范围是 $\text{pH} \geq 3$, 范围较广。为

[作者简介] 林洁媛(1985—), 女, 汉族, 福建福州人, 博士, 中国恩菲研发工程师, 研究方向为矿物湿法冶金过程中多金属复杂溶液体系的高效分离工艺开发和过程强化, 主要包括红土镍矿、盐湖卤水。

[通讯作者] 孙宁磊(1980—), 男, 河北宣化人, 博士, 教授级高工, 研究方向为有色金属冶金。

[收稿日期] 2020-05-20

进一步缩小 pH 优选范围,本文考察了该树脂在不同 pH 下对镍钴和杂质金属的吸附情况,分析 pH 影响的原因并给出 pH 优选值。同时,本文在前期研究的基础上^[10],进一步优化了树脂的再生工艺,并测试多次再生后树脂吸附容量的变化,以验证其化学稳定性。本文旨在助力树脂吸附技术在红土镍矿湿法冶炼领域逐步走向成熟,为工程项目设计提供理论依据。

1 实验药品和仪器

1.1 实验药品

硫酸镍、硫酸钴、硫酸铝、硫酸铁、硫酸镁、硫酸钙、硫酸锰、硫酸锌、硫酸铜、碱式硫酸铬、碳酸钙、硫酸、氢氧化钠均为分析纯,购于国药集团。所有药品均为购买后直接使用,未经进一步纯化。

离子交换树脂为某亚胺基二乙酸型树脂,购于某公司。

1.2 实验设备

电子天平:CP522 型,量程 510 g,精度 0.01 g, OHAUS 公司。

控温磁力搅拌器:85-2 型,上海司乐仪器有限公司。

电感耦合等离子体发射光谱仪:ICP-OES, Perkin Elmer Optima 7000DV。

便携式 pH 测量仪:HI9125, HANNA 公司。

2 实验方法

2.1 吸附实验

依照某红土镍矿浸出液中金属含量(表 1)配制模拟溶液。取 100 mL 模拟溶液,缓慢加入碳酸钙粉末或用稀硫酸调节 pH 值;称取 5 g 树脂与之混合,磁力搅拌至吸附平衡,静置;过滤分离出树脂,加入一定量纯水与之混合至平衡,过滤;采用 ICP-OES 测定吸附后溶液、洗水中各金属浓度。

表 1 某红土镍矿浸出液中金属含量 g/L

成分	Ni ²⁺	Co ²⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺
含量	8.50	0.92	1.486	5.64	4.36	1.989
成分	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Na ⁺	Cu ²⁺
含量	9.117	0.05	5.25	0.185	0.518	0.01

2.2 pH 值对溶液中铝、铁、铬浓度的影响实验

取 2L 模拟溶液与磁力搅拌器上搅拌,缓慢加入

碳酸钙粉末,同时在线测 pH。pH 每增加 0.2 之后停止添加碳酸钙,用注射器取出少量样品,200 目滤膜过滤,采用 ICP-OES 测其中铝、铁、铬的总含量,化学滴定法测定二价铁离子含量,计算可得三价铁离子含量。

2.3 树脂再生性能检测实验

1) 稀硫酸解吸树脂实验。吸附后树脂与一定质量 10% 硫酸混合,磁力搅拌,静置过滤后加纯水混合,再次搅拌过滤。将滤出的树脂与红土镍矿浸出液模拟溶液混合,再次实施吸附操作。ICP-OES 测定各部分溶液中金属含量。

2) 稀硫酸解吸 + 氢氧化钠转型树脂实验。吸附后树脂同样与 10% 硫酸混合,经过搅拌、静置、洗涤、过滤;再与一定浓度氢氧化钠溶液混合以转型树脂,搅拌、过滤并用纯水洗涤、过滤;将得到的树脂与模拟溶液混合,实施吸附操作;采用 ICP-OES 测定各部分溶液中金属含量。

3 结果与讨论

3.1 pH 值对树脂吸附各金属容量的影响

根据吸附、洗涤前后溶液中金属的含量,可得到树脂吸附容量 Q_e (mg/g 树脂),计算公式见式(1)。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V - C_w V_w}{W} \quad (1)$$

式中: C_0 为初始料液中目标离子浓度,mg/L; C_e 为平衡时溶液中目标离子浓度,mg/L; V 为吸附时溶液体积,L; C_w 为洗水中目标离子浓度,mg/L; V_w 为洗水体积,L; W 为树脂质量,g。

图 1 为之前研究得到的红土镍矿浸出液模拟溶液的初始 pH 值对镍和钴吸附容量的影响^[9]。从图中可看出,随着溶液初始 pH 值从 1 升高到 3,镍钴的吸附容量都有明显的提升。但是,当溶液初始 pH 值达到 3 之后,再继续增大,树脂对镍、钴的吸附容量没有继续提高。因此,从吸附容量的角度考虑,吸附前将溶液初始 pH 值调节到 3 即可。但实际上红土镍矿浸出液成分复杂,包含多种可被树脂吸附的金属元素。较宽泛的 pH 值范围仍会给方案设计效果带来很大不确定性。因此,应分析 pH 值对吸附的整体影响及产生该影响的相关原因,才能为后续方案设计进一步缩小优选范围。图 2 为树脂在红土镍矿浸出液模拟溶液中和至不同 pH 时的吸附效果。

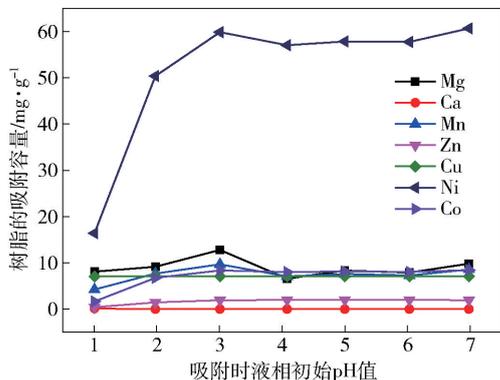
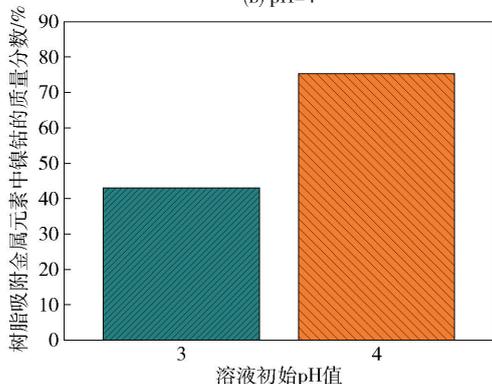
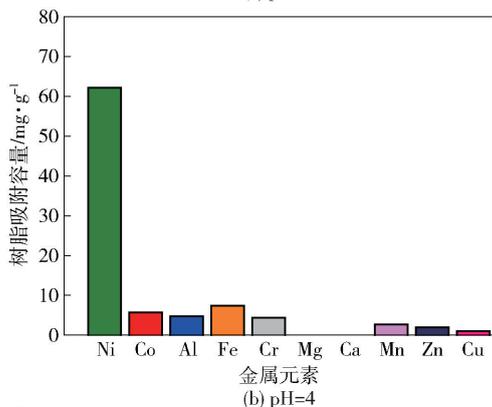
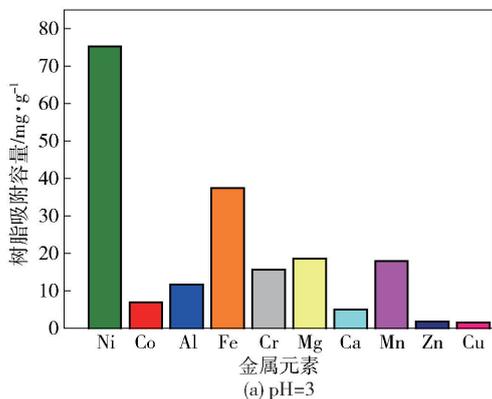


图1 吸附时液相初始 pH 值对镍吸附容量的影响

图 2(a) 和图 2(b) 分别是红土镍矿浸出液模拟溶液调节至 pH=3 和 pH=4 时,树脂对各金属元素的吸附容量。从结果可以看出, pH=3 和 pH=4 时树脂对镍的吸附都远高于对其他金属的吸附;二者相比, pH=4 时树脂对包括镍在内的所有金属的吸附容量都要低于 pH=3 时的值,特别是铝、铁、铬、镁、钙、锰等杂质金属的吸附容量降低非常明显,导致吸附后树脂上的目标金属镍钴占吸附金属总量的百分比明显提高,如图 2(c) 所示。

图 3 为本文实验条件下液相中三价铁、铝、铬离子浓度随 pH 值的变化,此图解释了铁、铝、铬三者吸附容量降低的可能原因。实验过程中,随着碳酸钙的不断加入,大约 pH=2 时溶液开始出现浑浊, ICP 结果也表明此时三价铁离子浓度开始下降。大约在 pH=3.5 处,液相中三价铁、铝、铬离子浓度开始迅速降低,当 pH 值达到 4 的时候,三者浓度都低于 1 g/L。因为溶液三价铁、铝、铬离子浓度降低了,占据树脂上有效官能团的机会大大减少,即削弱了它们和镍钴的竞争能力。因此 pH=4 时树脂对铁、铝、铬的吸附容量低于 pH=3 时三者的值。在实际工程项目中,还可以通过空气氧化的方式将溶液中二价铁离子转化为三价,进一步降低溶液中总铁含量,降低其与镍钴的竞争吸附。

除了铁铝铬, pH=4 时碱土金属镁和钙的吸附容量也非常低。这可能是 pH 值的变化改变了镁和钙的主导吸附机理引起的。据文献报道^[11],碱土金属离子与 IDA 型树脂在 pH=4 以下是简单的离子交换反应,从 pH=4 开始,螯合反应机理逐渐取代简单离子交换而占据主导地位。与简单离子交换相比,螯合反应中一分子的碱土金属离子所需的树脂官能团更多。此外, pH=4 时,亚胺基二乙酸型树脂对碱



(c) 不同 pH 值下树脂吸附的镍钴占吸附金属总量的比例

图 2 树脂在红土镍矿浸出液模拟溶液中和至不同 pH 时的吸附效果

土金属离子的螯合能力大大弱于树脂对镍的螯合能力^[12],在镍的大量竞争下,原本浓度低于镍的镁和钙很难通过螯合反应负载到树脂上,因此本文中 pH=4 时树脂对镁和钙的吸附几乎没有被观察到。

除了上述几种杂质金属,从图 2 结果中还可以看出,被吸附溶液 pH=3 和 pH=4 相比,树脂对后者中镍、钴、锰、锌、铜离子的吸附容量也有不同程度的降低。这部分原因还没有明确解释。但总体上看,杂质离子吸附量的降低远大于镍钴吸附量的降低,所以吸附后树脂上目标金属镍钴的占比就提高了。

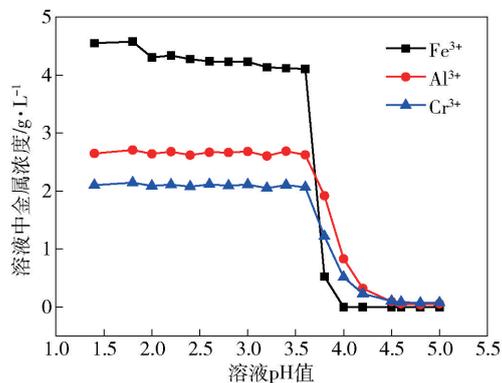


图3 红土镍矿浸出液模拟溶液中三价铁、铝、铬离子浓度随 pH 的变化

另一方面,业内研究者都知道随着溶液 pH 值的升高,一部分镍钴也会以氢氧化物的形式逐渐开始形成沉淀,pH 值高于 4 之后,镍钴沉淀比例会大幅提高^[13]。这将降低液相中镍钴的浓度,对树脂吸附镍钴十分不利。因此,为确保大部分杂质金属吸附被抑制,且同时保障大部分镍钴依然以离子形式存在于溶液中,本文认为在实施树脂吸附工序前,将溶液初始 pH 值调到 4 是较为合适的。

3.2 氢氧化钠浓度对树脂的再生性能的影响

前述研究已论证了吸附后的树脂与 10% 硫酸混合可将金属解吸下来,但要使树脂再次具备较高的镍钴吸附能力,需要再与氢氧化钠溶液混合进行转型,实验结果见图 4^[10]。

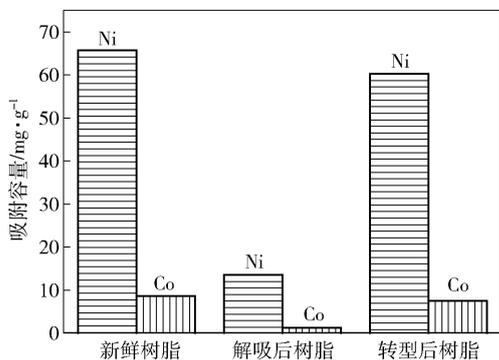


图4 树脂对镍钴的吸附容量

确定了氢氧化钠转型工序的必要性之后,本文进一步考察了转型液浓度对树脂第二次使用时镍钴吸附容量的影响。图 5 为氢氧化钠浓度对树脂第二次吸附镍钴容量的影响,可以看出,经过同样的吸附、解吸处理后,用氢氧化钠浓度越高的溶液作为转型液,得到的树脂再次使用时对镍钴的吸附容量越

高。但氢氧化钠浓度在 1% ~ 5% 时吸附容量增大明显,而在 5% ~ 15% 略有减缓。因此,从性价比上考虑,转型液用相对较低的浓度即可,本文认为使用氢氧化钠浓度 5% 的转型液已经能取得较为满意的效果。

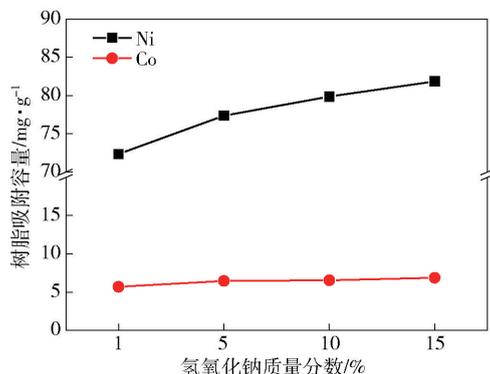
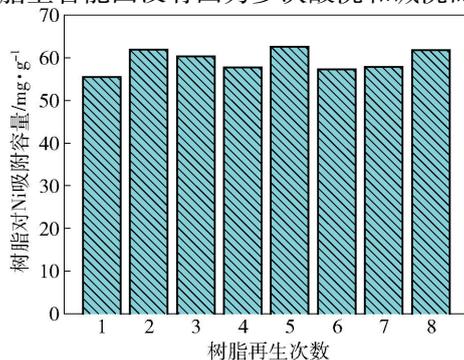


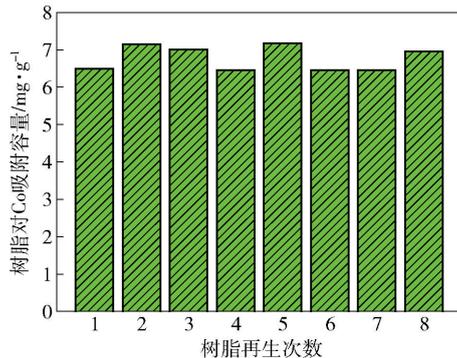
图5 氢氧化钠浓度对树脂第二次吸附性能的影响

3.3 树脂的再生性能检测

图 6 为树脂经过多次吸附、解吸、转型重复操作后对红土镍矿浸出液模拟溶液中镍、钴吸附容量的变化实验结果,结果表明,树脂对镍和钴的吸附容量均没有明显下降。这表明了该树脂化学稳定性较好,树脂上官能团没有因为多次酸洗和碱洗而失活。



(a) 再生次数对树脂吸附镍容量的影响



(b) 再生次数对树脂吸附钴容量的影响

图6 树脂再生性能检测

4 结论

在之前离子交换树脂在红土镍矿湿法冶炼中的应用实验研究基础上,本文针对液相初始 pH 值优选范围是 $\text{pH} \geq 3$ 的结论和树脂再生的条件和性能进行了进一步的实验,得出了更为成熟的结论。

1) pH 值对树脂吸附各金属容量影响的实验表明,将被吸附溶液 pH 值调节到 4,再实施吸附工序是较为合适的。因为此条件既可确保大部分杂质金属的吸附被抑制,又可保障大部分镍、钴以离子形式存在于溶液中。

2) 氢氧化钠浓度对树脂的再生性能影响的实验表明,先用硫酸解吸,再用氢氧化钠溶液转型可以实现树脂再生,采用的转型液氢氧化钠浓度为 5% 合适。

3) 树脂的再生性能检测实验表明,树脂经过多次吸附、解吸、转型重复操作后,对被吸附溶液中镍、钴的吸附容量没有明显下降;同时说明该实验中采用的树脂化学稳定性较好,树脂上官能团没有因为多次酸洗和碱洗而失活。

[参考文献]

- [1] 孙建之,陈勃伟,温建康,等. 镍矿湿法冶金技术应用进展及研究展望[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(2): 356-364.
- [2] 武兵强,齐渊洪,周和敏,等. 红土镍矿湿法冶金工艺现状及前

- 景分析[J]. 中国冶金, 2019, 29(11): 1-5.
- [3] 李洋洋,李金辉,张云芳,等. 红土镍矿的开发利用及相关研究现状[J]. 材料导报, 2015, 29(17): 79-83.
- [4] 傅建国,刘诚. 红土镍矿高压酸浸工艺现状及关键技术[J]. 中国有色冶金, 2013, 42(2): 13-20.
- [5] 肖振民. 世界红土型镍矿开发和高压酸浸技术应用[J]. 中国矿业, 2002, 11(1): 56-59.
- [6] 赵志安. 树脂法回收湿法冶金中萃取剂与有价金属[C]//全国石油化工行业高浓度废水处理技术年会, 2012.
- [7] 王长福,刘峙嵘,曾凯. 树脂在吸附铀中的应用研究现状[J]. 湿法冶金, 2015(4): 259-263.
- [8] 符剑刚,刘凌波,熊庆丰,等. 树脂矿浆法提金工艺的研究进展及现状[J]. 黄金, 2006(1): 41-44.
- [9] 林洁媛,孙宁磊,陆业大,等. 某树脂在红土镍矿除杂后液中吸附和解吸镍钴的性能[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(1): 77-80, 89.
- [10] 林洁媛,刘诚,李勇,等. 离子交换树脂在红土镍矿湿法冶金过程中的应用研究[J]. 中国有色冶金, 2020(4): 76-81.
- [11] Luttrell G H, More C, Kenner C T. Effect of pH and ionic strength on ion exchange and chelating properties of an iminodiacetate ion exchange resin with alkaline earth ions[J]. Analytical Chemistry, 1971, 43(11): 1370-1375.
- [12] Sides J L, Kenner C T. Effect of pH and ionic strength on the distribution coefficients of alkaline earth metals and nickel with chelating ion-exchange resins[J]. Analytical Chemistry, 1966, 38(6): 707-711.
- [13] 施洋. 高压酸浸法从镍红土矿中回收镍钴[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(1): 4-7.

Application of ion exchange resin in laterite nickel ore hydrometallurgy: study on the pH value of adsorbed solution and the resin regeneration performance

LIN Jie-yuan, LIU Cheng, LI Yong, DING Jian, LU Ye-da, SUN Ning-lei

Abstract: The application of ion exchange resin adsorption technology in the recovery of nickel and cobalt in laterite nickel ore leaching solution is still in the research stage. The previous research results showed that the technology is feasible, and the corresponding process conditions were given. Based on the previous experimental research, this article conducted further experiments based on the previous conclusion that the initial pH value of the liquid phase is $\text{pH} \geq 3$, and the conditions and performance of resin regeneration, and reached a more mature conclusion. Experiments on the influence of pH value on the adsorption capacity of the resin for each metal show that it is more appropriate to adjust the pH value of the adsorbed solution to 4 before implementing the adsorption process. The experiment of the influence of sodium hydroxide concentration on the regeneration performance of the resin shows that the resin regeneration can be achieved by first desorption with sulfuric acid and then transformation with sodium hydroxide solution. The sodium hydroxide concentration of the transformation solution used is 5%. The resin regeneration performance test experiment showed that the resin used in the experiment did not significantly decrease the adsorption capacity of the solution for nickel and cobalt after repeated regeneration.

Key words: ion exchange resin; laterite nickel ore; Ni-Co adsorption; leaching solution; pH value; resin regeneration