

用 P204 从粗硫酸镍溶液中萃取分离铁锌杂质

刘士祥, 魏 栋, 董广刚, 刘敬师, 蒋永建

(阳谷祥光铜业有限公司, 山东 阳谷 252327)

[摘 要] 从铜电解液中回收镍的过程中产生的粗硫酸镍存在杂质含量高的问题, 使得粗硫酸镍附加值低, 需要进行二次除杂。某铜冶炼企业采用 P204 对粗硫酸镍溶液进行了萃取除杂工艺试验, 并针对试验中出现的镍损失率高、乳化现象严重的问题进行了优化改进, 取得了良好效果。使用氢氧化钠对 P204 萃取剂进行皂化, 利用钠皂对粗硫酸镍溶液进行萃取, 铁、锌的萃取率均在 99.9% 以上, 镍损失率为 12.26%。在 P204 皂化过程中, 将钠皂转化为镍皂, 可以减少镍的损失, 采用镍皂对粗硫酸镍溶液进行萃取, 铁、锌的萃取率仍在 99.9% 以上, 镍损失率则可降至 0.4%。通过控制和净化粗硫酸镍溶液和控制料液 pH 值等措施可以解决萃取过程中的乳化问题。

[关键词] 铜电解液; 镍回收; 粗硫酸镍溶液; P204 萃取; 钠皂; 镍皂; 乳化; 镍损失率

[中图分类号] TF815

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2022)02-0044-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.02.007

铜电解精炼过程中, 阳极板中的镍不断溶出, 进入电解液, 使电解液中杂质镍逐步富集。电解液中杂质镍含量达到一定浓度时, 则会影响铜的电解过程及阴极铜的质量, 目前行业内通常采用提取脱铜终液的镍制备粗硫酸镍的方法以保持电解系统杂质镍的平衡。国内某铜冶炼厂生产粗硫酸镍的工艺为: 先将电解液进行脱铜、脱杂得到脱铜终液, 然后将脱铜终液进行真空蒸发、常温水冷结晶、抽滤得到粗硫酸镍^[1]。这种方法制备的粗硫酸镍中铁、锌等杂质含量很高, 附加值低, 价格便宜。因此, 需要对粗硫酸镍进行除杂。

粗硫酸镍的除杂方法有化学沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法等^[2-4]。化学沉淀法除杂主要是将粗硫酸镍溶液经硫化沉淀、氟化沉淀、置换沉淀、氧化水解沉淀等工序除杂, 除杂后液浓缩再结晶后得到硫酸镍产品。该方法工艺流程长、杂质脱除率不高, 且容易造成镍的损失, 不适合工业化应用^[5]。离子交换法对原料的适应性差, 不适合处理杂质浓

度高的原料, 且除杂过程中树脂容易堵塞^[4]。溶剂萃取法具有除杂选择性好、金属回收率高、污染小的优点, 并且萃取设备简单, 操作方便, 易于实现连续化和工业自动化, 这使得萃取法得到了广泛应用^[5]。

某铜冶炼企业为了去除粗硫酸镍中的杂质铁、锌, 采用 P204 对粗硫酸镍溶液进行了萃取除杂工艺试验, 初步试验除杂效果明显, 但是镍损失率高达 12.26%。针对此问题, 企业对该工艺进行了认真分析, 并进行了优化, 流程简单, 易于操作, 最终达到了除杂效果好、镍损失率低的目标。对该工艺试验及优化措施进行详细阐述, 以期同类企业提供参考。

1 试验部分

1.1 试验原料及试剂

本试验采用的原料为国内某铜冶炼厂生产的粗硫酸镍, 溶解后除去铜、镉、钙、镁等杂质后的粗硫酸镍溶液成分见表 1。

表 1 硫酸镍溶液成分

Table 1 Compositions of nickel sulfate solution

	g/L		
成分	Ni	Fe	Zn
含量	41.3	2.63	7.62

[收稿日期] 2021-10-26

[作者简介] 刘士祥(1982—), 男, 山东聊城人, 硕士, 高级工程师, 主要从事铜冶炼生产技术管理工作。

[引用格式] 刘士祥, 魏栋, 董广刚, 等. 用 P204 从粗硫酸镍溶液中萃取分离铁锌杂质[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(2):44-49.

本试验所需试剂主要有 P204、磺化煤油、氢氧化钠等,具体明细见表 2。

表 2 试验所需主要试剂

Table 2 Main reagents used in experiment

试剂名称	规格	生产厂家
P204	>99.9%	长沙化学试剂厂
磺化煤油	工业纯	西陇化工股份有限公司
NaOH	分析纯	阿拉丁试剂

1.2 试验步骤及检测方法

1) 萃取剂:试验在室温(25 ~ 30 ℃)下进行,采用 P204 萃取脱除粗硫酸镍溶液中的铁、锌。

2) 检测:采用 PHSJ-4A 型 pH 计测定溶液的 pH,采用原子吸收法测定溶液中各离子的含量。

2) 萃取前:将 P204 按一定体积分数用磺化煤油(206#溶剂油)进行磺化,按不同的皂化率将磺化后的萃取剂 P204 用氢氧化钠溶液进行皂化。振荡一段时间后,静置、分层,水相弃去,有机相留用。

4) 三级逆流萃取:将一定体积的萃取剂-磺化煤油置于分液漏斗内,按一定相比加入待萃取除杂的粗硫酸镍溶液中,进行振荡、充分混合。静置一段时间,待有机相与水相完全分层后,将有机相与水相分开,得到有机相和萃余液。按上述步骤进行三级逆流萃取。

2 试验结果与讨论

试验考察了溶液 pH 值、P204 体积分数、相比、皂化率、萃取时间等因素对铁、锌、镍萃取率的影响。

2.1 pH 值对铁、锌、镍萃取率的影响

固定试验条件:P204 体积分数 25%,皂化率 65%,相比 2:1、振荡时间 3 min。在该条件下,考察溶液 pH 值对铁、锌、镍萃取率的影响,试验结果见图 1。

由图 1 可见,当溶液 pH 值为 1.5 时,铁、锌的萃取率较低,均在 80% 以下。随着溶液 pH 值的增大,铁、锌的萃取率显著升高;当 pH 值达到 2.0 时,铁、锌的萃取率可达 99% 以上。pH 升高时,会有部分镍与杂质铁、锌一起进入有机相,镍的萃取率也随 pH 值的升高而明显增大。pH 值升高到 2.0 时,镍的损失已接近 12%;pH 值升高到 3.0 时,镍的损失达到 16.43%。

另外,溶液 pH 值达到 2.5 时,萃取时会出现第

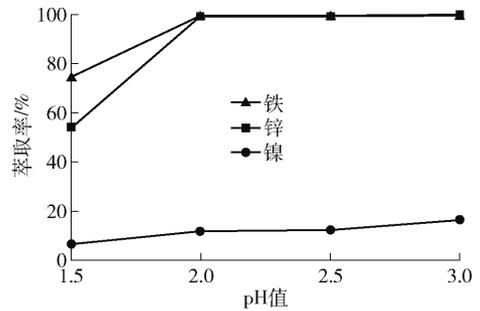


图 1 pH 值对铁、锌、镍的萃取率的影响

Fig.1 Effect of pH value on extraction rates of iron, zinc and nickel

三相;溶液 pH 值达到 3.0 时,萃取时出现乳化现象,难以分相。这是因为随着 pH 的升高溶液中三价铁容易生成沉淀,形成固体小颗粒,影响萃取时分层,导致乳化现象。由此可见,萃取时适宜的溶液 pH 值为 2.0。

2.2 P204 体积分数对铁、锌、镍萃取率的影响

固定试验条件:溶液 pH 值 2.0,皂化率 65%,相比 2:1、振荡时间 3 min。在该条件下,考察 P204 体积分数对铁、锌、镍萃取率的影响,试验结果见图 2。

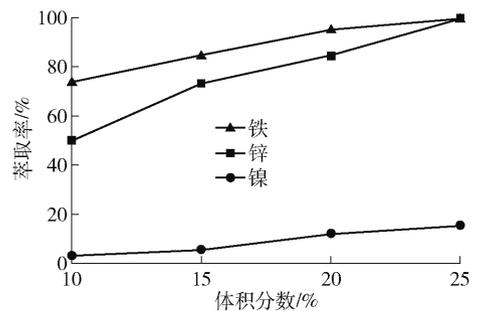


图 2 P204 体积分数对铁、锌、镍的萃取率的影响

Fig.2 Effect of volume fraction on P204 on extraction rates of iron, zinc and nickel

由图 2 可见,当 P204 体积分数为 20% 时,铁的萃取率可达 95.3%,但此时锌的萃取率只有 84.6%。增大 P204 体积分数至 25% 时,铁、锌萃取率均达到 99.5% 以上。镍的萃取率随着 P204 体积分数的增大而增加,体积分数达到 30% 时镍萃取率增大至 15.47%。综上所述,P204 萃取的适宜体积分数为 25%。

2.3 相比对铁、锌、镍萃取率的影响

固定试验条件:溶液 pH 值 2.0,P204 体积分数

25%,皂化率65%,振荡时间3 min。在该条件下,考察相对铁、锌、镍萃取率的影响,试验结果见图3。

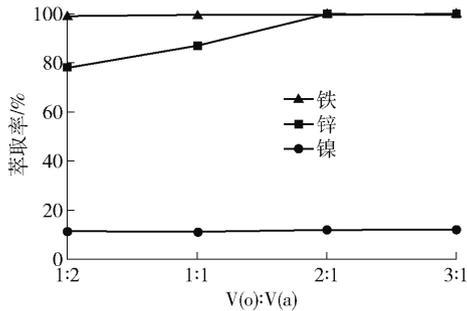


图3 相对铁、锌、镍的萃取率的影响

Fig.3 Effect of $V(o):V(a)$ phase ratio on extraction rates of iron, zinc and nickel

由图3可见,当 $V(o):V(a)$ 为1:2时,铁已经接近全部萃取,可见P204对铁的萃取效果很好。 $V(o):V(a)$ 为1:2时,锌的萃取率只有78.4%。继续增大相比,锌的萃取率明显升高;当 $V(o):V(a)$ 增加到2:1时,锌的萃取率达到99%以上。由此可见,提高相比有利于锌的萃除。

相对对镍的萃取率影响不明显。综上可见,P204萃取的适宜 $V(o):V(a)$ 为2:1。

2.4 皂化率对铁、锌、镍萃取率的影响

固定试验条件:溶液pH值2.0,P204体积分数25%, $V(o):V(a)=2:1$,振荡时间3 min。在该条件下,考察皂化率对铁、锌萃取率的影响,试验结果见图4。

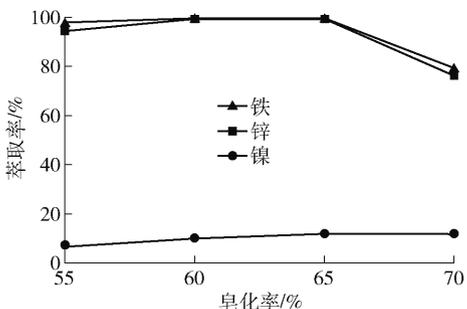


图4 P204皂化率对铁、锌、镍萃取率的影响

Fig.4 Effect of P204 saponification rate on extraction rates of iron, zinc and nickel

由图4可见,适当提高皂化率,铁、锌、镍的萃取率均得到一定提升。但是,当皂化率超过65%以后,铁、锌的萃取率出现一定下降。这是因为适当提

高皂化率有利于维持萃取过程溶液pH值的稳定。但是,当萃取剂体积分数一定时,皂化率与萃取剂黏度呈正比。萃取剂浓度和皂化率越大,黏度增加越快,越不利于流体流动^[6]。皂化率超过65%以后,萃取剂黏度变大,降低了萃取剂的流动性,不利于P204的萃取。

2.5 萃取时间对铁、锌、镍萃取率的影响

固定试验条件:溶液pH值2.0,P204体积分数25%,相比2:1,皂化率60%。在该条件下,考察萃取时间对铁、锌萃取率的影响,试验结果见图5。

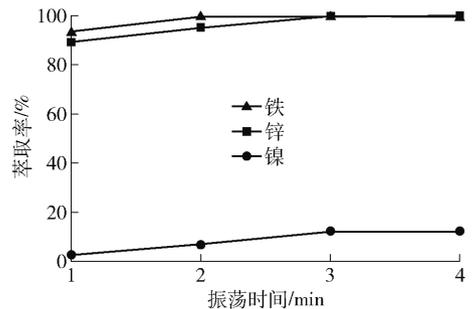


图5 萃取时间对铁、锌、镍的萃取率的影响

Fig.5 Effect of extraction time on extraction rates of iron, zinc and nickel

由图5可见,振荡时间1 min时,铁、锌的萃取率均接近90%。随着振荡时间的增大,铁、锌、镍的萃取率均不断提高。振荡时间3 min时,铁、锌均接近完全萃除,镍的萃取率接近12%。

振荡时间过长时,容易使有机相与水相间产生乳化液,影响分层。因此,振荡时间选3 min为宜。

3 较优条件验证试验

经过单因素条件试验,确定较优萃取工艺条件为溶液pH值2.0,P204体积分数25%、皂化率65%、相比2:1、振荡时间3 min,在该条件下,进行了3次三级逆流萃取试验,萃余液成分和萃取率见表3。

表3 三级逆流萃取试验数据

Table 3 Three-stage countercurrent extraction experimental data

试验编号	萃余液元素含量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)			萃取率/%		
	Ni	Fe	Zn	Ni	Fe	Zn
sy-1	36 259	<0.1	3.0	12.21	99.99	99.96
sy-2	35 962	<0.1	4.0	12.92	99.99	99.94
sy-3	36 483	<0.1	3.0	11.66	99.99	99.96
平均	36 458	<0.1	3.3	12.26	99.99	99.96

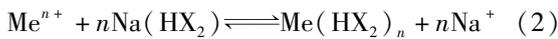
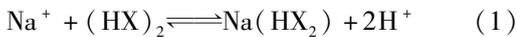
由表3可见,经过三级逆流萃取后,粗硫酸镍溶液中铁、锌的含量均小于0.005 g/L,铁、锌的萃取率均在99.9%以上。经萃取除杂后的硫酸镍溶液,可用来精制硫酸镍,也可进行精制镍粉。

但是经三级逆流萃取后,镍的损失明显,三次试验平均值达到了12.26%。因此,针对粗硫酸镍溶液萃取除杂时出现的问题进行了原因分析及试验优化。

4 工艺问题分析及优化

4.1 镍的损失问题及优化

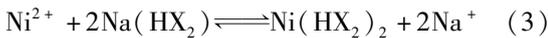
P204 是一元弱酸,萃取时一般先用氢氧化钠溶液进行皂化,得到 P204 钠盐即钠皂,发生的化学反应见式(1);P204 钠盐进行萃取时,发生的化学反应见式(2)^[7]。



式中:X为 $\left[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}\right]-\text{POO}^-$;

Me^{n+} 为金属离子。

P204 钠盐萃取时容易出现镍的损失,从表3可知本试验镍的损失率达到了12.26%。如果将上述反应式中的钠皂转化为镍皂,则可避免萃取时镍进入有机相,进而避免镍的损失,相应化学反应见式(3)。



经试验可知控制 pH 值在 6.0 时,有利于反应的发生,此时镍的萃取率较高。利用钠皂在 pH 值为 6 时萃取镍盐,将钠皂转化为镍皂,再利用镍皂萃取除铁、锌。镍皂反应发生的较优条件为 P204 体积分数 20%、 $V(\text{o}):V(\text{a})=1:1$ 、pH 值 6.0、温度 30℃,振荡时间 3 min。

利用镍皂萃取除铁、锌时,在皂化率 65%、P204 体积分数 25%、 $V(\text{o}):V(\text{a})$ 为 2:1、溶液 pH 值 2.0、振荡时间 3 min 的条件下,进行三级逆流萃取试验,萃余液成分和萃取率见表 4。由表 4 可见,利用镍皂萃取除杂,铁、锌的萃取率仍可达到 99.9% 以上,镍的损失率则可降至 0.4%。

4.2 乳化问题及优化

经过对原料及试验过程进行分析,找出了萃取过程出现乳化的原因及解决对策。

表 4 镍皂下三级逆流萃取试验数据

Table 4 Three-stage countercurrent extraction experimental data with nickel saponification

金属含量及萃取率	萃余液各金属含量/(mg·L ⁻¹)			各金属萃取率/%		
	Ni	Fe	Zn	Ni	Fe	Zn
数值	41 136	<0.1	3	0.40	99.99	99.96

1) 粗硫酸镍中含有不溶性的微细固体颗粒,不溶性颗粒随着粗硫酸镍的溶解进入溶液中。有些微细颗粒可能本身还带有电荷,会相互凝聚使颗粒变大。一旦颗粒与萃取有机相接触,可能会出现水包油或油包水而形成球团。部分球团的密度介于有机相与水相之间,会悬浮在水相或有机相中;部分球团密度稍大,可能会沉降在水相下从而形成第三相,严重时出现乳化。

对策:粗硫酸镍溶解后,将溶液再次进行精细过滤,除去不溶性的固体颗粒。

2) 水相料液中杂质含量高^[8]。由表 1 可见,粗硫酸镍溶液中杂质铁、锌的浓度很高。水相中杂质铁、锌含量过高,尤其是锌含量达到了 7.6 g/L,萃取过程中可能会出现有机相负载饱和的情况,导致 P204 与铁、锌生成的萃合物超出其在有机相的溶解度,导致萃取时出现第三相。

对策:改善粗硫酸镍的冷却结晶条件,将 25℃ 左右的常温水冷结晶改为 -15 ~ -25℃ 下的冷冻结晶;将粗硫酸镍溶液进行二次结晶,重新配液;粗硫酸镍溶解时,适当控制杂质铁、锌的含量,尤其是需将锌的含量控制在 5 g/L 以下。

3) 料液 pH 值高^[9]。料液 pH 值过高,尤其是超过铁、铝等杂质发生水解的 pH 值时,会生成氢氧化铁、氢氧化铝胶体沉淀。试验过程 pH 值达到 2.5 时,就开始出现乳化。

对策:控制料液 pH 值不超过 2.0。

5 结论

某铜冶炼企业采用 P204 对粗硫酸镍溶液进行了萃取除杂工艺试验,并针对试验中出现的镍损失率高、乳化现象严重的问题进行了优化改进,取得了良好效果。

1) 采用 P204 萃取分离粗硫酸镍溶液中铁、锌杂质时,使用氢氧化钠进行皂化时的较优萃取工艺条件为溶液 pH 值 2.0、P204 体积分数 25%、皂化率

65%、 $V(o):V(a) = 2:1$ 、振荡时间 3 min,该条件下,经过三级逆流萃取,铁、锌的萃取率均在 99.9%以上,镍损失率为 12.26%。

2)在 P204 皂化过程中,将钠皂转化为镍皂,可以避免镍的损失,镍损失可降至 0.5% 以下。钠皂转化为镍皂的较优工艺条件为 P204 体积分数 20%、 $V(o):V(a) = 1:1$ 、pH 值 6.0、温度 30 °C,振荡时间 3 min。

3)利用镍皂萃取分离铁、锌杂质的较优工艺条件为皂化率 65%、P204 体积分数 25%、 $V(o):V(a) = 2:1$ 、溶液 pH 值 2.0、振荡时间 3 min,该条件下,进行三级逆流萃取,铁、锌的萃取率仍可达到 99.9%以上,镍的损失率则可降至 0.4%。

4)乳化问题解决措施包括:将粗硫酸镍溶液进行精细过滤,除去不溶性的固体颗粒;将常温水冷结晶改为 $-15 \sim -25$ °C 下的冷冻结晶;将粗硫酸镍溶液进行二次结晶,重新配液;适当控制粗硫酸镍溶液杂质铁、锌的含量,将锌的含量控制在 5 g/L 以下;控制料液 pH 值不超过 2.0。

[参考文献]

- [1] 潘霞,何静,王夏阳,等.铜电解脱铜后液除 Ni 并制取粗硫酸镍[J].矿冶工程,2016,36(6):79-83.
PAN Xia, HE Jing, WANG Xiayang, et al. Nickel removal from decopperized electrolyte and preparation of nickel sulfate [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2016,36(6):79-83.
- [2] 李伟,吴展,郭学益.粗硫酸镍溶液净化除杂试验研究[J].湿法冶金,2015,34(1):72-75.
LI Wei, WU Zhan, GUO Xueyi. Purification of crude nickel sulfate solution from copper electrorefining [J]. Hydrometallurgy of China, 2015, 34(1):72-75.
- [3] 邬建辉,董波,张献鹏,等.选择性沉淀法从粗硫酸镍溶液中回

收铜[J].矿冶工程,2018,38(2):88-90,94.

WU Jianhui, DONG Bo, ZHANG Xianpeng, et al. Selective precipitation of copper from crude nickel sulphate solution [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(2):88-90,94.

- [4] 吴展,陈志友,侯琼英,等.从粗硫酸镍溶液中净化分离铁砷试验研究[J].湿法冶金,2013,32(2):122-124.
WU Zhan, CHEN Zhiyou, HOU Qiongying, et al. Research on removal of arsenic and iron from crude nickel sulfate solution [J]. Hydrometallurgy of China, 2013,32(2):122-124.
- [5] 李凡,朱军,白苗苗,等.用溶剂萃取法从硫酸镍溶液中去钙、铁[J].湿法冶金,2016,35(2):132-135.
LI Fan, ZHU Jun, BAI Miaomiao, et al. Removal of calcium and iron from nickel sulfate solution by solvent extraction [J]. Hydrometallurgy of China, 2016,35(2):132-135.
- [6] 杨钟林,蒋祖惠.P204 镍盐萃取法净化硫酸镍溶液[J].上海有色金属,1980(3):5-10.
YANG Zhonglin, JIANG Zuhui. Purification of nickel sulfate solution by P204 nickel salt extraction [J]. Shanghai Nonferrous Metals, 1980(3):5-10.
- [7] 谢文彬,张利华,彭金辉,等.萃取有机相黏度变化规律的研究[J].矿冶,2018,27(1):48-52.
XIE Wenbin, ZHANG Lihua, PENG Jinhui, et al. Study on the viscosity determination of organic phase in extraction [J]. Mining and Metallurgy, 2018,27(1):48-52.
- [8] 王红卫.溶剂萃取过程中产生乳化的原因及处理方法[J].有色冶炼,1991(2):21-23.
WANG Hongwei. Causes and treatment methods of emulsification during solvent extraction [J]. Non-Ferrous Smelting, 1991(2):21-23.
- [9] 马荣骏.溶剂萃取中的乳化及三相问题[J].有色金属(冶炼部分),1996(3):42-45,49.
MA Rongjun. Emulsification and three-phase problems in solvent extraction [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1996(3):42-45,49.

Extraction and separation of Fe and Zn impurities from crude nickel sulfate solution with P204

LIU Shi-xiang, WEI Dong, DONG Guang-gang, LIU Jing-shi, JIANG Yong-jian

(Yanggu Xiangguang Copper Co., Ltd., Yanggu 252327, China)

Abstract: The crude nickel sulfate produced in the process of recovering nickel from copper electrolyte has the problem of high impurity content, resulting in a low added value of the crude nickel sulfate, thus, requiring a secondary impurity removal. A copper smelting enterprise used P204 to carry out an extraction and impurity removal process test on crude nickel sulfate solution, and optimized and improved the issues of high nickel loss rate and serious emulsification in the test with excellent results. The P204 extractant was saponified with sodium hydroxide, and the sodium soap was used for extraction of the crude nickel sulfate solution. The extraction rates of iron and zinc were all above 99.9%, and the nickel loss rate was 12.26%. In the saponification process of P204, the loss

of nickel could be decreased by converting sodium soap into nickel soap. When nickel soap was used for extraction of the crude nickel sulfate solution, the extraction rates of iron and zinc were still above 99.9%, and the loss rate of nickel was lowered to 0.4%. The emulsification issue in the extraction process can be solved by controlling and purifying the crude nickel sulfate solution and controlling the pH value of the feed solution.

Key words: copper electrolyte; nickel recovery; crude nickel sulfate solution; extraction with P204; sodium soap; nickel soap; emulsification; nickel loss rate

(上接第 43 页)

Calcium recovery from ammonium chloride leaching magnesium reduction slag process

MAO Shuai-dong^{1,2}, LIU Yan^{1,2}, ZHANG Ting-an^{1,2}

(1. Metallurgy School of Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Polymetallic Symbiotic Minerals of Ministry of Education, Shenyang 110819, China)

Abstract: Quite a large quantity of magnesium reduction slag is generated in the Pedgen process of magnesium smelting, during the stockpiling process of the slag, such issues as soil alkalization and hardening, etc. will arise, as for its disposal and consumption, it is mainly used for producing cement, building-use brick and desulfurization agent, with low comprehensive use value. The process route of ammonium chloride leaching of magnesium reduction slag are put forward. The process can be used to extract and separate calcium, silicon and other elements in the magnesium reduction slag, to make the magnesium slag become the calcium source and silicon source, so as to achieve the zero emission and high value utilization of the magnesium slag. In this paper, aiming at the leaching procedure in the process, the calcium leaching efficiency and the phase of leaching residue under various single-factor conditions are studied, and the following conclusions are obtained: the ammonium chloride is able to make selective leaching for the calcium in the magnesium reduction slag, the leaching efficiency is closely related to reacting temperature, ammonium chloride concentration, liquid-solid ratio, etc.; the leaching efficiency increases with the increase of ammonium chloride concentration and liquid-solid ratio, it increases first and then decreases with the rising temperature; the better leaching process conditions are as follows: reacting temperature of 25 °C, ammonium chloride concentration of 15%, and liquid-solid ratio of 40:1, under which, the calcium leaching efficiency can be as high as 88.7%; the phase of the leaching residue is mainly composed of magnesium oxide, calcium carbonate, silicon dioxide and other substances, from which the purer silicon-bearing raw material can be got by scrubbing process.

Key words: Pedgen process of magnesium smelting; magnesium reduction slag; comprehensive utilization; calcium recovery; silicon recovery; ammonium chloride leaching