

镍电解精炼过程中除铁工艺的研究及应用

张应婷, 陈胜利, 吕致振

(金川集团股份有限公司镍冶炼厂, 甘肃 金昌 737100)

[摘要] 镍电解精炼主要原料硫化镍精矿中含有大量的杂质,如铁、铜、钴、铅、锌等,其中铁是镍电解精炼过程中最主要的杂质元素之一。硫化镍的电解精炼目前主要以可溶阳极电解和不溶阳极电积2个系统分别生产电解镍和电积镍,为防止杂质在阴极析出,影响电镍质量,必须要降低溶液的含铁量。本文进行了镍电解精炼除铁沉淀的热力学研究,介绍了中和水解法、黄钠铁矾法、赤铁矿法、针铁矿法4种镍湿法冶金生产中主要除铁工艺,分析镍精炼电解系统净化工序及镍电积系统浸出工序除铁的工业应用存在的问题以及4种除铁方法的优缺点,并对磁流体辅助化学沉淀法除铁工艺进行展望。

[关键词] 镍电解精炼;硫化镍精矿;除铁工艺;赤铁矿

[中图分类号] TF815;TF803.2*5 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2020)03-0036-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.03.006

金属镍的硬度大,且具有良好的延展性、抗腐蚀性和磁性,普遍应用在航空、化工、电池等领域^[1]。硫化镍精矿是镍电解精炼的主要原料,镍含量一般为60%~65%,还有一部分钴、铜、铁、铅、锌等杂质元素^[2]。在镍电解精炼过程中,钴、铁、铜等杂质会随镍一起进入体系中,在阴极析出影响电解镍质量。其中,铁是最主要的杂质元素之一,溶液中铁含量过高会影响产品质量,降低电流效率,增加生产成本^[3]。在镍电积浸出系统中,通过选择性浸出将铁抑制在渣中,但如果除铁工艺条件控制不当,会导致加压浸出渣中带走的镍量增多,影响系统的镍回收率。

在溶液中铁通常以 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 的形式存在,一般采用化学沉淀法除去^[4],生产实践中通常根据体系的不同选择不同的除铁工艺。例如,镍电解系统阳极液主要采取中和水解法和黄钠铁矾法联合除铁,中和水解法可以经济高效地除去电解阳极液中

的大部分铁,而黄钠铁矾法则可以在进一步回收利用中和除铁产生的含镍铁渣;氯化电积镍除铁通常采用针铁矿法,其中,日本住友使用的镍精矿含铁在1g/L以下,采用氯气氧化铁钴共沉工艺,国内含铁较高的二次镍精矿氯化电积则通常选择针铁矿法(VM法)、其次考虑针铁矿法(EZ法),最后考虑中和水解法;加压浸出过程因为需要满足高温高压的浸出条件,且加压浸出过程中 Na^+ 不足,不能采取黄钠铁矾法,更适用于赤铁矿法除铁。然而,目前常用的化学除铁方法普遍存在流程长、渣量大、渣过滤性不好、能耗高、环保管控压力大等问题,深入研究镍电解精炼过程除铁方法,对于改善现有工艺以及新工艺的设计有着重要意义。

本文从热力学角度研究讨论化学沉淀法除铁的原理,并结合生产实践介绍中和水解法、黄钠铁矾法、针铁矿法、赤铁矿法4种常用的除铁方法,进一步阐述4种除铁方法在工业实践中的应用成效、存在问题、解决办法以及未来展望。

1 铁沉淀的热力学分析

电位-pH图(图1)表示水溶液体系的热力学平衡和电化学平衡。通过对电位-pH图分析可知, Fe^{3+} 是一种较强的氧化剂,能够在酸性溶液中稳定存在,但随着pH值的升高, Fe^{3+} 的氧化性下降、碱性增强, Fe^{2+} 的还原性逐渐占据优势,并形成

[收稿日期] 2021-12-05

[作者简介] 张应婷(1996—),女,甘肃永登人,助理工程师,主要研究方向为镍湿法冶金工艺技术。

[通信作者] 陈胜利(1965—),男,甘肃金昌人,高级工程师,主要研究方向为湿法冶金工艺技术。

[引用格式] 张应婷,陈胜利,吕致振.镍电解精炼过程中除铁工艺的研究及应用[J].中国有色冶金,2022,51(3):36-42.

$\text{Fe}(\text{OH})_n$ 沉淀。因此,在镍电解精炼过程中可以控制合适的反应条件,使铁以 $\text{Fe}(\text{OH})_n$ 形式沉淀的同时,保证 Ni^{2+} 的稳定存在,进而使 Ni 和 Fe 分离。

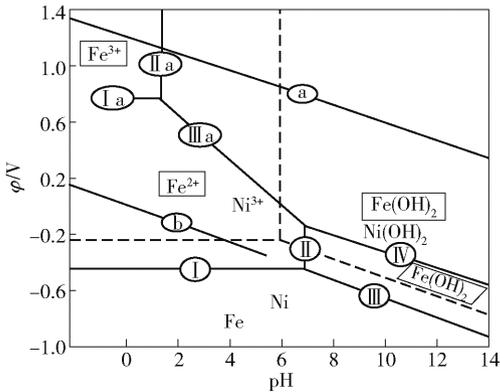


图1 Fe-H₂O 系电位-pH (25 °C)

Fig. 1 Fe-H₂O system potential-pH (25 °C)

由 $\text{SO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系平衡状态图(图2)可知,在高价铁溶液中,不同浓度的硫酸铁所形成的化合物组分不同。 Fe^{3+} 浓度较低($< 1 \text{ g/L}$)时,形成针铁矿 $\alpha\text{-FeOOH}$, 浓度较高($> 20 \text{ g/L}$)时,形成黄铁矾^[5];在 $160 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温下,生成的铁化合物也不同, Fe^{3+} 浓度低($< 1 \text{ g/L}$)时,生成赤铁矿 Fe_2O_3 , 浓度高($> 20 \text{ g/L}$)时,可形成 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或者 FeSO_4OH 。E. Posnjak 等^[6] 研究了 $\text{SO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系,在 $50 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应平衡后体系存在 SO_3 、 Fe_2O_3 、 H_2O 的混合相,且伴随体系内温度的升高,体系中存在的混合相逐步减少;当温度提升至 $120 \text{ }^\circ\text{C}$

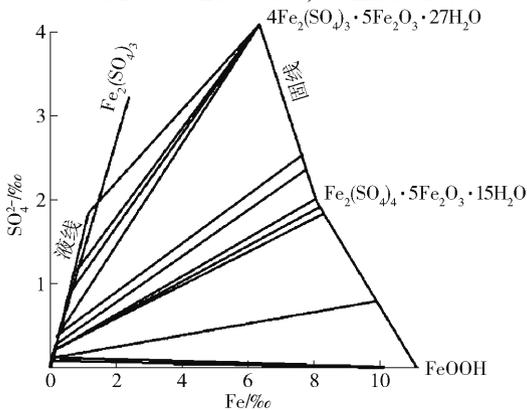


图2 100 °C 时的 $\text{SO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系平衡状态图

Fig. 2 The equilibrium diagram of $\text{SO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ System at $100 \text{ }^\circ\text{C}$

时,开始析出单独的 Fe_2O_3 物相,随着温度的继续升高, Fe_2O_3 的相稳定区间也随之增大。

综上所述,镍电解精炼过程中,为了更好地对阳极液、浸出液等进行除铁,需要依据含铁量、铁离子在溶液中的存在形式,通过控制适当的温度和 pH 等反应条件进行除铁。

2 常用的化学沉淀铁方法

2.1 中和水解法

中和水解法是利用不同金属氢氧化物溶度积的差异,通过改变溶液 pH 值,使金属离子以氢氧化物的形式沉淀,从而达到选择性分离的目的。

在除铁过程中, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 具有较强的吸附性,少量锌能被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 产生共沉淀除去;同时,当溶液中有铜离子的存在时,会加速 Fe^{2+} 的氧化速率,使部分硫酸铜水解产生沉淀。

李伟等^[7] 以双氧水为氧化剂,采用氧化-水解沉淀法,对粗硫酸镍溶液中铁和砷进行净化,研究了不同条件下铁的沉淀效果。当体系的 pH 值为 4.0 时,铁的沉淀效果最好,继续升高反应 pH 值,铁的沉淀率基本保持不变;当反应温度达到 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,铁的沉淀率大于 98%。黄冰等^[8] 使用臭氧作氧化剂净化粗硫酸镍溶液,在 $\text{pH} = 4.0 \sim 4.5$ 、温度 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、溶液电位在 300 mA、反应 8 h 时,铁的沉淀率达到最大。

在金川镍电解系统生产实践当中,电解阳极液净化除铁采用的工艺路线为:阳极液→氧化中和→管式过滤→一次铁渣。在镍电解系统连续作业过程中,先将混合阳极液经盘管加热至 $65 \sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$,阳极液含铁通常在 $0.1 \sim 0.6 \text{ g/L}$,再将阳极液通过 5 个串联的空气搅拌槽反应,并在第一个搅拌槽加入碳酸镍浆化液,调整 pH 值在 $3.5 \sim 4.0$,使铁形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及砷形成 FeAsO_4 后共沉淀,并除去部分铜、铅、锌等杂质。实践表明,中和水解除铁法能将溶液中铁含量降低至 0.005 g/L 以下,除铁率能达到 98% 以上,除铜量在 25% ~ 50%,除砷量在 60% ~ 80%。当溶液中的铁含量增加至 0.55 g/L 时,As 能与 Fe^{3+} 形成等价共沉淀碱性磷酸铁 $\text{FeO}_5(\text{OH})_5\text{As}$;当溶液中 $\text{Fe}:\text{As} = 2:1$,且存在少量的铁、铜、锌时更有利于铁和砷的共沉淀,生成的共沉淀产物溶解度更小,更稳定;过滤后的一次铁渣含镍 18% ~ 22%,含铁 16% ~ 18%,含砷 0.4% ~ 0.6%。

因此,中和水解法除铁工艺具有操作简单,辅料廉价、能耗少的优点,但也存在渣量过大问题,且由于氢氧化铁胶体黏度大,导致过滤困难、铁渣镍含量高,需要对铁渣进行进一步处理,回收其中的镍。

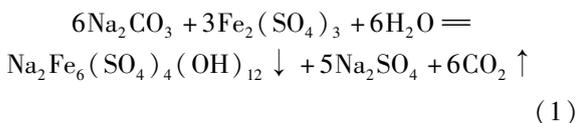
金川在镍电解精炼阳极液净化过程中,采用连续反应进行除铁作业,有利于反应的加速进行,氢氧化镍胶体的长大,降低液固分离难度;使用空气作为氧化剂,成本低廉,更适用于工业实践,为了加快铁的氧化速率,还在中和水解过程中添加双氧水;使用粗碳酸镍作为中和剂则避免了其他杂质元素带入镍电解体系;经管式过滤后的除铁后液进行下一步净化除铜、钴,得到的一次铁渣采用黄钠铁矾法进行镍的回收。

生产实践中,阳极液净化过程还采用溶剂萃取法进行多次实践验证,但由于净化处理对萃取剂需求量大,导致成本上升,且多级逆流萃取存在占地面积广、设备体积大等问题,尚未广泛应用于镍电解液净化除杂。

2.2 黄钠铁矾法

黄钠铁矾法是指溶液中存在 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 离子时, Fe^{3+} 能与 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等离子在较高温度条件下生成黄铁矾沉淀并析出,从而达到除铁的目的。黄铁矾是 Fe^{3+} 碱式硫酸盐的复盐,其通式为 $\text{M}_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ (其中, M 为 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等离子),黄色,不溶于酸。

在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的高温条件下,控制 pH 值在 $1.6\sim 2.0$,生成黄钠铁矾沉淀。由于反应过程中会有硫酸生成,为了保持 pH 值在最佳范围内,通常加入 Na_2CO_3 中和反应生成的硫酸,提高黄钠铁矾的生成速度,总反应见式(1)。



杨晓东等^[5]研究了钠离子浓度、反应时间、温度、pH 值等条件对黄钠铁矾法除铁效果的影响。研究表明,随着溶液中 Na^+ 浓度的提升,除铁的效率也明显提升,当 Na^+ 浓度 $\geq 0.08\text{ mol/L}$ 时,反应速率不再有明显提升;pH < 2 时,全部为黄钠铁矾,但沉淀稳定性较差,pH > 2 时,随着 pH 增大,除铁率升高,但 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体沉淀也逐渐出现,因此最佳反应 pH 值为 2.5;在反应时间大于 2 h 后反应速率开始降低,反应时间大于 3 h 后反应完全;升高温度对沉

淀的生成速率有很大的影响,反应温度小于 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应缓慢进行,温度大于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时反应速率较快。

在金川镍电解系统精炼过程中,采用黄钠铁矾法处理镍电解阳极液中和水解除铁产出的一次铁渣,一般采用的工艺为:一次铁渣→硫酸溶解→(氧化)中和→黄钠铁矾法除铁^[9]。在早期工业实践中,加入氯酸钠作为氧化剂氧化 Fe^{2+} ,目前,一次铁渣中的铁主要以 Fe^{3+} 形式存在,减少了氯酸钠的加入。实践证明,沉铁过程中,当溶液中有足够的 Na^+ 和 SO_4^{2-} 存在时,在 $90\sim 98\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,控制溶解时间在 6 h,一次铁渣溶解终点 pH 值在 $1.2\sim 1.6$,待颜色转为黄绿色时开始生成黄钠铁矾;加入铁矾渣泥浆作晶种和中和剂,控制生成过程 pH 值 $1.6\sim 2.0$,除铁终点 pH 值 $2\sim 2.5$,在反应时间为 2 h 条件下,得到的黄钠铁矾生成后液含铁 0.2 g/L 以下,含镍 70 g/L 以上,能够返回造液工序使用;生成的黄钠铁矾渣含镍 $1\%\sim 2\%$,含铁 $25\%\sim 30\%$,但每除去 1 kg 的铁,会产生 $2.5\sim 3.0\text{ kg}$ 的黄钠铁矾渣。

升高温度能够大幅提高反应速度,当温度大于 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应速率较快,渣形较好。在反应槽中增加搅拌,可以加快晶核成核速率,但搅拌过于剧烈则会影响沉淀生成,并增加溶液的热损失和 Ni 损失。

除铁工序产生的铁渣,未经处理时铁渣含镍 $18\%\sim 22\%$,通常需用回转窑处理后作为原料配入熔炼系统,造成金属损失大,还增加了加工费用。使用黄钠铁矾法处理一次铁渣,能够将镍含量控制在 2% 以下,明显提高了镍的直收率和回收率。为了尽可能回收铁渣中的镍,对加入黄钠铁矾晶种后产生的黄钠铁矾渣,使用一次除铁产生的碳酸镍上清液洗涤过滤,得到含水、含镍较低的黄钠铁矾渣,并按照危险废物进行外销处置。

因此,黄钠铁矾法具有除铁效果好,生成的铁矾渣易过滤分离、洗涤及渣镍含量低的优点;但该方法存在渣量大、生成的渣含水量高的缺点,而且黄钠铁矾渣稳定性高,处理困难,易造成二次污染,需要合规入仓储存或销售处理。

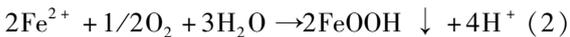
生产实践中,每年镍钴生产过程产生大量黄钠铁矾渣,如何处理黄钠铁矾渣是资源再利用过程中研究的方向之一。试验研究表明,利用黄钠铁矾渣生产聚合硫酸铁(PFS)絮凝剂,具有良好的发展前途,不仅能用于饮用水的处理,还能用于工业污水的处理,符合环境友好的目标,具有循环经济的积极作

用。该方法存在的主要技术问题是黄钠铁矾渣的分解和硫酸亚铁溶液的净化,需要重新建设生产线,且工业小试存在较多问题,因此,该方法目前还未实现工业化应用。

2.3 针铁矿法

针铁矿法是指在低酸、高温条件下使 Fe^{3+} 氧化形成 $\alpha\text{-FeOOH}$ 棕色针状沉淀,偏碱性的溶液有利于形成结晶状沉淀。溶液中的 Fe^{3+} 偏高可能会导致 Fe^{3+} 快速地聚合生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,因此用针铁矿法沉铁过程必须控制溶液中 Fe^{3+} 的浓度小于 1 g/L 。

针铁矿法除铁分为还原-氧化法以及部分水解法。还原-氧化法首先将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,再用氧化剂将 Fe^{2+} 缓慢氧化为高价铁并以针铁矿的形式沉淀出来,化学反应见式(2)。



部分水解法不需要预先还原,而是在保证 Fe^{3+} 浓度小于 1 g/L 的条件下缓慢加入含铁溶液。还原-氧化法产生的酸更少,效果也更好,而部分水解法流程更短,设备也更简单。 Fe^{3+} 水解生成针铁矿的反应见式(3)。



陈松等^[10]使用硫化镍精矿氯气浸出液对镍精矿氯浸除铁过程进行研究,开展了以氯酸钠为氧化剂,对氯浸除铁过程中氯酸钠使用量、反应时间、反应温度、pH值等条件的探索试验。研究表明在加入 5 g/L 氯酸钠、温度 $80\text{ }^\circ\text{C} \sim 85\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} = 2.5 \sim 3.0$ 、反应 2 h 的试验条件下,得到的除铁效率能达到 99% ,此时得到的除铁渣中镍和钴的含量小,且除铁后液铁含量能够控制在 0.01 g/L 以下。

谭世雄等^[11]对从废高温合金回收镍钴工艺研究中选择针铁矿法进行除铁、铬,控制 pH 值 $1 \sim 3$ 、温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、氯酸钠作氧化剂,碳酸钠控制反应 pH 值,经反应 2 h 后,能够除去 99.99% 的铁和 99.15% 的铬,镍的回收率大于 91% ,钴的回收率大于 99.9% 。

在氯化电积改造实践中,将二次镍精矿氯气浸出后,溶液经置换沉铜,然后采用针铁矿法除铁工艺净化溶液。在氯化镍溶液中加入碳酸镍调节 pH 值,进行针铁矿法除铁,加入碳酸钡除 SO_4^{2-} 、 Pb 后用压滤机进行液固分离。除铁渣依次用阳极液、氯水两级洗涤后直接开路或返火法回用处理。氯气浸出后液中铁大部分以 Fe^{2+} 形式存在,用氯酸钠作为

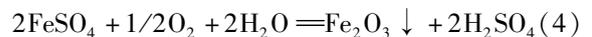
氧化剂,控制反应温度 $80 \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$,使用碳酸镍作中和剂,调节反应 pH 值在 $2.5 \sim 3.5$ 进行除铁,除铁率大于 95% ,渣含镍小于 3% ,镍损失率小于 0.5% 。

针铁矿法除铁工艺具有流程短、效率高、铁渣过滤性能好、镍损失低、不需消耗碱试剂等优点,而且 FeOOH 为晶体,便于澄清过滤,但生产过程中控制要求较高。

在氯化电积精炼工业改造中,经多次试验探索出适宜的针铁矿法除铁生产试验条件,并得到较好的除铁效果,具有良好的实践意义。在选用氯酸钠作为氧化剂成本较高,在氯化电积镍精炼生产中,可用氯气取代氯酸钠作氧化剂,降低生产成本。

2.4 赤铁矿法

赤铁矿法除铁是指在加压浸出反应过程中,在 $160 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 下,将铁通过水解沉淀得到氧化铁,是实现镍铁清洁高效分离的有效途径。与针铁矿法相似,先将溶液中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,避免生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体。 FeSO_4 氧化水解为赤铁矿的反应见式(4)。



王益昭等^[12]在研究赤铁矿法沉铁过程中发现,赤铁矿铁矾能够有效降低赤铁矿除铁渣的硫含量。试验表明,为了提高赤铁矿除铁渣质量,适当提高反应温度、延长反应时间有利于铁矾向赤铁矿转变。易烁文^[13]分别研究了温度、时间、 Fe^{3+} 浓度、搅拌转速、酸浓度等因素在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系下对 Fe^{3+} 水热水解赤铁矿的影响。结果表明升高反应温度、延长反应时间,能够有效促进沉铁率及赤铁矿的形成,抑制 Fe^{2+} 形成,且能够降低赤铁矿渣中的杂质硫含量,有助于形成高纯度的赤铁矿除铁渣,搅拌转速则会影渣形及粒度。 Fe^{3+} 浓度在 10 g/L 以上时会抑制赤铁矿沉淀的形成,使得沉铁渣中铁含量减小、硫含量升高。

在金川镍精炼加压浸出系统中,对硫化镍精矿进行两段常压两段加压浸出反应,是在高压和氧化气氛下使得硫化物开始溶解,通过控制氧气通入量、反应温度、压力、时间、pH 等条件,实现镍、铜的选择性浸出,此加压浸出工艺适用于浸出原液铁含量较低的情况,浸出镍、铜、钴的同时将铁抑制在渣中。在常压浸出阶段,充入过量的空气将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,控制 pH 值在 $3.9 \sim 6.2$,可将铜和铁抑制在渣

中,产出纯净的硫酸镍溶液;在加压浸出过程中,控制温度 150 ~ 200 ℃,釜压 0.8 ~ 1.2 MPa,并提供一定的氧气通入量,尽可能保证镍的全部浸出和铜的部分浸出,并将铁抑制在渣中,形成赤铁矿沉淀。

就目前现有镍加压浸出生产线分析,控制适当的温度是赤铁矿除铁的首要条件,生成赤铁矿的最佳温度为 180 ~ 200 ℃,但有研究表明,在 150 ~ 160 ℃、无赤铁矿晶种的条件下也会形成赤铁矿,只是反应时间会延长至 5 ~ 6 h。由于镍加压浸出生产线一段加压釜的有效容积有限,因而通过降低一段加压矿浆流量延长浸出反应时间。其次,加压浸出 pH 值控制也是除铁的重要影响因素,当硫酸浓度超过 0.1 mol/L (pH < 2.7) 时,沉淀量急剧减少;当溶液中 H₂SO₄ 浓度大于 0.35 mol/L (pH < 2.1) 时,几乎无沉淀产生;当硫酸浓度小于 0.125 mol/L (pH > 2.6) 时,沉淀量较多,而加压浸出系统釜内 pH 控制在 1.5 ~ 3.0,这与 pH < 2.7 时,沉淀量急剧减少,在此范围内产生的沉淀偏少,所以釜内可能存在其他的含氧铁化合物,如针铁矿和氢氧化铁。因此,控制一定的温度、反应时间、pH 和 Fe³⁺ 浓度,可以实现现有加压浸出生产线赤铁矿除铁的目的。

赤铁矿法除铁工艺具有流程短、渣量少等特点,能够改善铁渣的渣形,易过滤,但赤铁矿法对温度、压力等反应条件要求高,因此设备投资大,对技术操作要求也较高。

对于利用加压浸出工艺处理各种铁含量较高的镍原料生产硫酸镍,赤铁矿法除铁方法能够将浸出尾料镍含量控制在 10% 以下,且得到铁含量低于 1 g/L 的硫酸镍溶液,具有良好的发展前景;工业实践当中,应不断升级改造加压釜设备及附属设施,进一步优化生产工艺技术参数,提高机械化、智能化作业水平,实现精细化操作,有望将浸出渣的镍含量控制在 6 g/L 以下,更好实现镍、铜、铁的有效分离。

2.5 几种化学除铁法比较

4 种除铁方法的技术优缺点见表 1。4 种除铁方法中,中和水解法、黄钠铁矾法联合使用,作为镍电解阳极液净化除铁的方法,可发挥着良好的效用,但黄钠铁矾渣的回收利用,一直未能取得工业化的实践,且黄钠铁矾渣堆存占地面积大、环保管控压力大也是目前制约黄钠铁矾法发展的重要原因。国内外对阳极泥萃取技术的不断突破,实现无渣化仍然是发展的趋势,但就目前实际生产成本而言,萃取法的工业实践仍需进一步探索。氯化电积过程针铁矿除铁过程使用了氯气,存在环保管控、余氯吸收问题,另外,还使用了高成本的氯酸钠,间接提高电积镍的成本。赤铁矿法在国内外加压浸出生产系统早已实现产业化应用,且随着电池材料行业的迅猛发展,未来几年赤铁矿除铁技术必将取得新的突破,成为化学除铁法的主要技术之一。

表 1 4 种化学除铁方法对比

Tab.1 Comparison of four chemical methods for iron removal

除铁方法	优点	缺点
中和水解法	阳极液净化成本低,能耗少,除铁后液铁含量在 0.005 g/L 以下	渣镍含量 18% ~ 22%
黄钠铁矾法	除铁后液铁含量 0.2 g/L 以下,渣镍含量 2% 以下	渣含铁低,渣量大,每除 1 kg 的铁,产生 2.5 ~ 3.0 kg 渣
针铁矿法	流程短,效率高,镍回收率大于 95%	工艺控制要求高,pH 及温度控制范围严格,使用氯气产生余氯吸收问题
赤铁矿法	流程短,渣量少,溶液铁含量在 1 g/L 以下,渣镍含量还有降低空间	工艺控制要求高,设备要求高

3 除铁工艺展望

在工业实践中,采用化学沉淀法除铁虽然工艺成熟,原料适应性强,但普遍存在流程长、渣量大、渣过滤性不好、能耗高、环保管控压力大等问题。因此,优化化学除铁工艺具有重要的现实意义。

磁流体除铁最初在 20 世纪中叶从选矿行业发展起来,在国内外环保废水治理方面的研究取得了较大进展,并广泛拓展到湿法冶金、化工以及生物等领域。近些年,国内将磁分离技术尝试应用于锌浸出过程,试验阶段取得了较好的成果。随着技术人员的不断探索,磁分离方法也适用于镍电解精炼生

产实践当中。该工艺是将改性磁种作为铁离子水解沉淀物的晶核,为铁离子水解产物提供晶核,促进并诱导其生长、长大,形成双层壳状包裹体;同时,磁性晶核的加入使水解产物具有一定磁性,增强颗粒间的磁团聚,促进颗粒长大,进而高效、快速沉降,有效改善铁渣的过滤性能。

金川镍电解系统加压浸出液和电解阳极液采用磁流体除铁工艺^[14],试验表明,在适当的 pH 值、温度、反应时间下,加入适量改性磁种、絮凝剂和双氧水,能得到较好的净化除铁效果。经净化处理后的加压浸出液除铁后液铁含量小于 0.5 g/L,铁渣经热酸洗涤后所得铁渣铁含量大于 50%,镍含量小于 1%;经净化处理后的电解阳极液净化后铁含量小于 0.001 g/L,铁渣沉降性能、过滤性能好,水解沉淀过程中夹带或吸附的镍、铜经洗涤进入洗液,返回生产系统回用。磁流体除铁渣则在 600 °C 条件下焙烧处理后,脱水后转变为赤铁矿,焙烧后的铁渣铁含量 62% ~ 65%,镍含量约 1%,可以作为钢铁冶炼原料。

采用磁流体除铁工艺处理加压浸出液,不仅能够有效改善铁渣过滤性,而且有效提高了镍浸出率,提高了经济效益;采用磁流体除铁工艺处理镍电解阳极液,可有效缩短除铁工艺流程,减少能耗,改善铁渣过滤性能,有效降低生产成本。

磁流体除铁工艺占地面积小,处理量大,铁渣可作为钢铁冶炼原料循环利用,符合低成本、高效能、资源循环的思路,作为镍电解精炼过程中除铁工艺的优化途径,具有一定的应用前景。

4 结语

镍电解精炼过程中,常用的化学沉淀除铁方法有中和水解法、黄钠铁矾法、针铁矿法、赤铁矿法等,中和水解除铁法应用于阳极液净化一次除铁,其操作简单,辅料廉价、能耗少,但渣量大,不易过滤;黄钠铁矾法适用于硫酸盐溶液,且渣的镍含量低,但铁含量低、渣量大、含水分高;针铁矿法除铁流程短,设备简单,但对 pH 及温度控制范围严格,适用于氯浸除铜后液除铁;赤铁矿法应用于加压选择性浸出过程,能够高效浸出镍的同时进行除铁,但对设备制造和工艺控制要求高。随着绿色工业发展的趋势要求,镍钴湿法冶金中除铁工艺研究将向低能耗、绿色环保和循环利用的方向发展,优化镍电解精炼化学

除铁法在生产实践中的应用势在必行。

[参考文献]

- [1] 韩瑞富. 浅谈镍冶金工艺[J]. 科技与企业,2015(18):201. HAN Ruifu. Brief discussion on nickel metallurgical process[J]. Science and Technology & Enterprises,2015(18):201.
- [2] 钟清慎,贺秀珍. 镍精炼工艺比较及发展方向[J]. 有色冶金节能,2021,37(3):4-10. ZHONG Qingshen, HE Xiuzhen. Comparison and development direction of nickel refining process [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy,2021,37(3):4-10.
- [3] 刘延红,王宝冬,郭昭华,等. 铁含量控制研究进展[J]. 矿产综合利用,2017(6):20-25,19. LIU Yanhong, WANG Baodong, GUO Zhaohua, et al. Research progress of control of iron content[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2017(6):20-25,19.
- [4] 张文山,石朝军,梅光贵. 湿法冶金(包括 Zn、Mn、Cu、Ni、Co 等)除铁的几种主要方法[J]. 中国锰业,2006(2):40-42. ZHANG Wenshan, SHI Chaojun, MEI Guanggui. Studies on several important methods of Fe removal from (Zn-Mn-Cu-Ni and Co) Hydrometallurgy[J]. China's Manganese Industry,2006(2):40-42.
- [5] 杨晓冬,任婷,杨琛,等. 黄钠铁矾法除锌浸出液中铁的试验研究[J]. 云南冶金,2020,49(4):64-68. YANG Xiaodong, REN Ting, YANG Chen, et al. Experimental study on iron removal from zinc leaching liquid by sodium jarosite [J]. Yunnan Metallurgy,2020,49(4):64-68.
- [6] POSNJAK E, MERWIN H E. The system, ferric oxide-sulfuric acid-water[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1938, 42(9):1151-1155.
- [7] 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.
- [8] 黄冰,段小兵,蒋震清. 粗硫酸镍中铁钴钙镁深度脱除的工艺研究[J]. 铜业工程,2020(2):58-62. HUANG Bing, DUAN Xiaobing, JIANG Zhenqing. Process research on the removal of iron, cobalt, calcium and magnesium from crude nickel sulfate[J]. Copper Engineering,2020(2):58-62.
- [9] 彭容秋. 镍冶金[M]. 中南大学,2005. PENG Rongqiu. Nickel metallurgy [M]. Central South University Press,2005.
- [10] 陈松,安然,李继洲,等. 镍精矿氯气浸出液净化除铁工艺[J]. 中南工业大学学报,2000,31(5):419-421. CHEN Song, AN Ran, LI Jizhou, et al. The process for removal of iron from chlorine leaching solution of nickel concentrate [J]. Journal of Central South University of Technology,2000,31(5):419-421.
- [11] 吴建宁,蔡会武,郭红梅,等. 从含铁硫酸铝中除铁[J]. 湿法

冶金, 2005, 24(3): 155 - 158.

WU Jianning, CAI Huiwu, GUO Hongmei, et al. Removing of iron from aluminum sulfate solution [J]. Hydrometallurgy of China, 2005, 24(3): 155 - 158.

[12] 王益昭, 李存兄, 魏昶, 等. 赤铁矿法沉铁过程中铁矾的形成及转化[J]. 有色金属工程, 2017, 7(2): 35 - 40.

WANG Yizhao, LI Cunxiong, WEI Chang, et al. Study on the formation and conversion of jarosite in the hematite process[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2017, 7(2): 35 - 40.

[13] 易烁文. 湿法炼锌中 Fe(III) 水热水解为赤铁矿的研究[D].

昆明: 昆明理工大学, 2018: 5.

YI Shuowen. Hydrothermal hydrolysis of Fe(III) to hematite in zinc hydrometallurgy [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018: 5.

[14] 雷军鹏, 郑军福, 闫刚刚. 高镍硫加压浸出液磁絮凝除铁试验研究[J]. 湿法冶金, 2017(4): 342 - 345.

LEI Junpeng, ZHEN Junfu, YAN Ganggang. Removal of iron from leaching liquor of high nickel matte by magnetic flocculation [J]. Hydrometallurgy of China, 2017(4): 342 - 345.

Study and application of iron removal technology in electrolytic refining of nickel

ZHANG Ying-ting, CHEN Sheng-li, LYU Zhi-zhen

(Nickel Smelter, Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737100, China)

Abstract: As the main material for electrolytic refining of nickel, the nickel sulfide concentrate contains massive impurities, e. g., iron, copper, cobalt, lead, zinc. Among these, iron is one of the major impurities during the electrolytic refining of nickel. Currently, the electrolytic refining of nickel sulfide mainly involves two systems, soluble-anode electrolysis and insoluble-anode electrodeposition, which produce electrolytic nickel and electrodeposited nickel respectively. To prevent impurity precipitation at the cathode, which will affect the quality of electrolytic nickel, it is necessary to reduce the iron content in the solution. In this paper, the thermodynamics of iron removal precipitation of electrolytic refining of nickel is discussed, also discussed are four major iron removal technologies used in the hydrometallurgy production of nickel, namely, neutralization hydrolysis process, sodium jarosite process, hematite process and goethite process. In addition, the existing problems in the industrial application of iron removal technologies in the purification process of the electrolytic refining of nickel system and in the leaching process of the nickel electrodeposition system, together with the advantages and disadvantages of the four iron removal methods were analyzed. A prospect about the iron removal technology based on the magnetofluid-assisted chemical precipitation method was also provided.

Key words: electrolytic refining of nickel; nickel sulfide concentrate; iron removal technology; hematite

(上接第 29 页)

mode and penetration behavior of the jet flow of the side-blown gas in the bath respectively. The ascending motion model of jet bubbles is established based on the force condition of bubbles in the jet flow. By comparing the experimental phenomena, the rule of different motion stages of jet bubbles is verified. It is shown by jet penetration phenomenon and theoretical analysis results that the injection flow is the main factor affecting the side-blowing penetration distance; when the flow is constant, the diameter of oxygen lance casts a greater impact on the penetration behavior than immersion depth of the oxygen lance; based on this, a mathematical model of the side-blowing jet penetration distance of circular tube oxygen lance is established, and it is known from this that the energy change of the side-blown jet penetration distance is mainly kinetic energy conversion, which further provides theoretical guidance for the design of oxygen lance for oxygen coal combustion smelting-separation furnace and the optimization of bath flow field.

Key words: oxygen coal combustion smelting-separation furnace; rectangular bath; jet behavior; stress analysis of bubbles; physical simulation