

石灰乳沉淀工艺制备的 MHP 酸浸-中和试验研究

董爱国¹, 王多冬²

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 宁波力勤资源科技股份有限公司, 浙江 宁波 315000)

[摘要] 针对石灰乳沉淀得到的 MHP, 研究了采用硫酸作为浸出剂进行酸浸, 然后利用 MHP 物料本身的碱性特点, 直接对酸浸后液进行中和的工艺流程。考察了温度、终点 pH 值、MHP 放置时间对 MHP 酸浸过程中镍、钴、锰浸出行为的影响。结果表明: 在温度 85 °C、终点 pH 值 1.0、MHP 放置时间 3 d 的条件下进行酸浸, MHP 中镍、钴、锰浸出率分别达到了 99.50%、98.84% 和 38.58%。为避免 MHP 中的钴和氢氧化锰中的锰因长时间暴露在空气中而被氧化, 提高钴和锰的浸出率, 减少还原剂的加入量, 工业化生产时, 压滤得到 MHP 应直接浆化后送酸浸工序。同时, 考察了温度和终点 pH 值对采用新鲜的 MHP 中和过程中金属浸出率的影响, 发现在温度为 70~80 °C、终点 pH 值 2.0~3.0 的条件下, 镍、钴、锰的浸出率变化不明显, 分别达到了 99.5%、98.5% 和 35%。本工艺可以实现 MHP 中镍、钴的高效浸出与锰的选择性浸出, 可为红土镍矿湿法全流程制备硫酸镍项目提供参考。

[关键词] 石灰乳; 沉淀; MHP; 酸浸; 中和; 镍; 钴; 锰

[中图分类号] TF815; TF816 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)05-0062-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.05.009

0 引言

近年来, 随着硫化镍矿资源不断开发利用而日益减少, 以及高镍三元锂离子电池新能源行业的快速发展, 对占全球镍资源储量 60% 以上的红土镍矿的开发引起了研究者的广泛关注。但是, 由于红土镍矿中镍、钴等有价金属含量较低, 且为氧化物, 通过选矿工艺无法经济地实现镍、钴的富集。火法工艺比较适合处理镍含量高于 1.8% 的残积矿型红土镍矿, 但不适宜处理含镍 1% 左右的褐铁矿型红土镍矿, 目前, 针对这种镍含量比较低的褐铁矿型红土镍矿, 比较成熟的工艺是先重选分离铬, 然后对除铬后的含镍矿物进行高压酸浸-预中和-CCD-两段除铁铝工艺处理得到浓度较低的含镍钴溶液。该含镍钴溶液的镍含量一般为 3~5 g/L, 因生产系统处理量受限, 在进行镍钴精炼

前还需要进一步富集。

目前, 针对红土镍矿除铁铝后低浓度含镍钴溶液的处理工艺主要有 3 种。①制备氢氧化物沉淀^[1]: 向溶液中加入氢氧化钠或氧化镁作为中和沉淀剂, 使溶液中的镍、钴离子在一定的 pH 值条件下形成氢氧化物沉淀 (Mixed Hydroxide Precipitate, 简称 MHP); ②制备硫化物沉淀^[2]: 向低浓度含镍钴溶液中通入硫化氢作为沉淀反应气体, 并通入氮气作为保护气体, 使溶液中的镍、钴离子形成硫化物沉淀 (Mixed Sulfide Precipitate, 简称 MSP); ③离子交换富集^[3]: 对除铁铝后液进行树脂吸附、洗涤、解吸, 得到高浓度的含镍钴溶液, 然后通过萃取-蒸发结晶的方式得到硫酸镍、硫酸钴。

MSP 工艺采用的硫化氢气体为剧毒物质, 存在一定的安全风险, 且由于技术垄断, 工业化的硫化沉淀技术尚未在国内实施; 树脂吸附方法在生产过程中容易因结垢而造成吸附能力下降, 且该方法精炼系统的硫酸镍钴溶液处理量较大, 尚处于试验室研究阶段; MHP 工艺因投资小、运行成本低、安全性高, 逐渐成为了行业主流。针对高镍含量的常规 MHP 处理工艺, 部分学者开展了大量的工作^[4-5], 深入研究了 MHP 浸出过程, 并获得了较好的结果。

[收稿日期] 2022-05-11

[作者简介] 董爱国 (1974—), 男, 北京市人, 本科, 高级工程师, 主要从事镍钴湿法精炼的研究及工程设计与项目管理工作。

[引用格式] 董爱国, 王多冬. 石灰乳沉淀工艺制备的 MHP 酸浸-中和试验研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(5): 62-67, 72.

中国恩菲工程技术有限公司针对氧化镁沉淀方法存在对氧化镁活性要求高、成本高等问题,开发了氢氧化钠转碱沉淀制备MHP的工艺^[6],大幅降低了生产成本,MHP产品中镍含量超过38%。

为进一步降低生产成本,有学者采用更低成本的石灰乳作为沉淀剂制备MHP^[7],在合适的石灰乳用量系数下,采用碱基活化控制技术,第一段沉镍工序镍的沉淀率达到80%以上,该试验为石灰乳代替氢氧化钠作为沉镍试剂的工程化应用提供了参考。由于石灰乳沉淀MHP的试剂成本大幅降低,使得红土镍矿湿法冶炼企业的市场竞争力得到提升。但是,石灰乳沉淀后形成的大量石膏渣也进入MHP中,降低了产品中镍、钴、锰的含量。如果采用与常规MHP相同的后续处理工艺,则浸出液中镍浓度太低,物料处理量大,增加了生产系统投资及运行成本。现有常规MHP浸出制液工艺是在酸浸后直接

采用石灰石浆进行除铁铝,工艺过程石灰石消耗量大,无法充分利用酸浸后液中余酸。针对此问题,本文开展了MHP酸浸-中和的试验研究,在酸浸液固比小于常规MHP浸出的条件下开展酸浸试验探索,同时利用MHP物料本身的碱性对酸浸后的浸出液进行中和,不仅可以减少后续除铁铝工序的石灰石消耗量,而且可以充分利用酸浸后液中的余酸。本文中数据可为后期工业生产提供参考。

1 试验介绍

1.1 试验原料

试验所用MHP为采用石灰乳对除铁铝后的红土镍矿高压酸浸液进行镍钴沉淀获得的产物,在进行酸浸试验前,需要对MHP进行人工破碎及筛分,粒度约为3 mm。对试验原料进行水分及ICP分析,结果见表1。

表1 MHP的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of MHP

元素及水分	Ni	Co	Mn	Mg	Fe	Ca	Si	Al	水分
含量	16.99	1.70	1.72	0.44	0.03	14.41	0.35	0.09	51.6

1.2 试验试剂及仪器

本试验所用试剂主要为工业硫酸(98%)和纯水,所用的主要仪器见表2。

表2 试验仪器

Table 2 Test instrument

仪器名称	厂家或型号
数显恒温水浴锅	常州国华电器有限公司
搅拌器	JJ-6A 六联数显异步电动搅拌器
蠕动泵	YZU
烧杯	500/1 000/2 000 mL
锥形抽滤瓶/布氏漏斗	—
干燥箱	电热恒温鼓风干燥箱

1.3 试验原理及方法

1.3.1 试验原理

MHP中的主要有价金属为镍和钴,其中锰含量也较高,一般以二氧化锰和氢氧化锰的形态存在。随着动力电池行业的发展,三元前驱体需求量增加,从而导致电池级硫酸锰的需求量增加,针对原料中锰的浸出行为进行研究,可根据市场行情的波动,通

过控制一定的制液条件,决定是否对原料中的锰,尤其是其中的氢氧化锰进行回收,能够提高企业对产品市场的适应能力。

酸浸目的:①在设定试验条件下,使原料MHP中镍钴和氢氧化锰中的锰浸出率达到最大,从而增加金属回收率,提高项目的经济效益;②在比较小的酸浸液固比条件下,提高浸出后液中的镍离子浓度、减小系统处理量、减小设备规模、节省投资及运行成本。

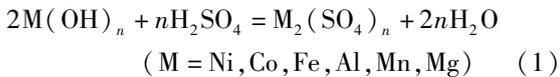
中和目的:保证酸浸过程较高的金属浸出率,酸浸后液中还含有大量的游离酸,利用MHP本身的碱性对酸浸后液中的余酸进行中和,可以减少后续除铁铝工序的石灰石消耗,同时又实现了充分利用浸出液中的余酸和对MHP中有价金属的浸出的目的。

通过酸浸-中和两段制液过程,既保证了酸浸大系统中MHP浸出渣中有价金属损失较少,又可以利用少量的MHP进行中和,同时实现MHP的浸出,进一步提高了溶液中的镍浓度,减小物料处理量,节省投资。探索比较合适的中和条件,使添加的MHP中有价金属最大程度地被浸出,得到的中和渣可以

达到外排而不需进一步浸出的目标。

原料中除钙和部分以二氧化锰形态存在的锰外,其他各种金属基本上以氢氧化物的形式存在。采用硫酸进行酸浸时,这些金属氢氧化物与硫酸发生酸碱中和反应,生成相应的金属硫酸盐和水,从而使金属被浸出至溶液中。同时,原料中的大量石膏渣和过量氢氧化钙与硫酸反应生成的硫酸钙由于溶解度小的原因,原料中的钙主要以二水硫酸钙固体的形式留在浸出渣中。为了提高酸浸过程的金属浸出率,控制酸浸终点矿浆中含游离硫酸浓度约 20 g/L。为减少后续除铁铝工序的石灰石消耗量,采用 MHP 矿浆进行中和,利用 MHP 中的氢氧化物将酸浸后液中残留的酸进行中和,控制中和后矿浆终点 pH 值为 2.0~3.0。

在酸浸及中和过程中发生的主要化学反应方程式见式(1)~(2)。



1.3.2 试验方法

1) 酸浸过程。取制备好的 MHP 试样倒入 1 L 烧杯,向烧杯中加入适量的水,将 MHP 试样配制成 35% (w/w) 的料浆待用。开启水浴锅,将料浆加热至试验设定的温度后,加入浓硫酸进行酸溶浸出,搅拌转速 300 r/min,反应时间 4 h,前 2 h 加酸,使矿浆 pH 值维持在设定值,并添加一定量的七水硫酸亚铁作为三价钴还原剂,反应过程中料液的 pH 值保持在设定值。试验结束后,进行液固分离,浸出液用量筒量取体积,浸出渣在 60 °C 下烘干 12 h,称量,并对浸出液和浸出渣分别进行成分分析。

2) 中和过程。向 1 L 的烧杯内加入 500 mL 的酸浸过滤液,放入水浴锅,待温度升至设定温度后,开启搅拌转速 300 r/min。开始缓慢加入配制好的 MHP,待矿浆调至设定的 pH 值后,继续搅拌 60 min, pH 值无变化后,停止搅拌,记录 MHP 的加入量。试验结束后,对中和后矿浆进行液固分离,中和后液用量筒量取体积,中和后渣在 60 °C 下烘干 12 h,称量,并对中和后液和中和渣进行成分分析。

1.3.3 工艺流程

拟采用的工艺流程见图 1,其中酸浸-中和工序是决定项目金属回收率的关键环节。

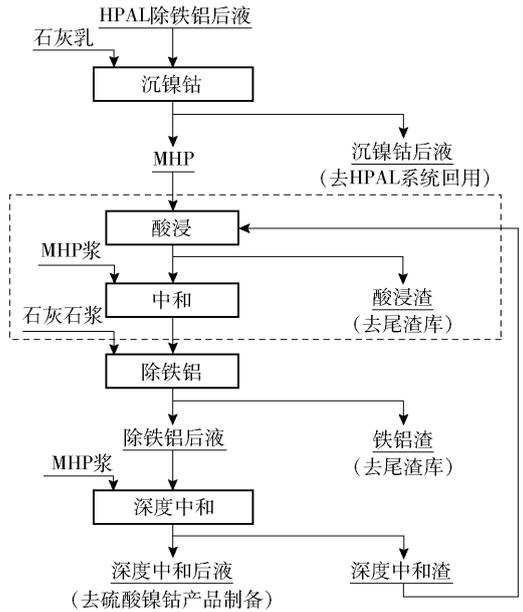


图 1 工艺流程

Fig. 1 Process flow

2 结果与讨论

2.1 酸浸试验

2.1.1 温度对浸出率的影响

在酸浸终点 pH 值 1.0、MHP 放置时间 3 d、还原剂用量 0 的条件下,考察温度对 MHP 酸浸过程中镍、钴、锰浸出行为的影响,试验结果如图 2 所示。

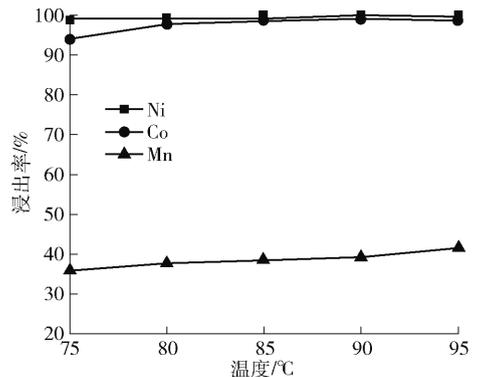


图 2 浸出率与温度的关系

Fig. 2 Relationships between leaching rate and temperatures

由图 2 可知,镍浸出率随温度的升高变化不明显,在温度为 75~95 °C 时,浸出率均能维持在 99% 以上;随着温度的升高,钴浸出率从 75 °C 时的 94.46% 增大到 85 °C 时的 98.84%;而当温度继续升

高时, 钴浸出率增加比较缓慢, 温度为 95 ℃ 时, 钴浸出率为 99.58%; 在温度为 95 ℃ 及以下时, 锰浸出率从 75 ℃ 时的 36.09% 缓慢增大到 95 ℃ 时的 41.63%。

由于高价态镍的氧化还原电位比较正, 在没有强氧化性氛围的条件下, 镍基本不被氧化, 所以 MHP 中的镍基本以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的形式存在。随着温度的升高, 反应动力学改善, 有利于金属的浸出, 所以在温度比较高时, MHP 中钴和锰的浸出率略有增大。由于高价态钴和锰的氧化还原电位略负, MHP 中的钴和以氢氧化锰形态存在的锰长时间暴露在空气中后可能会被氧化为高价态, 从而增加了 MHP 中的三价钴和 MnO_2 , 而这些高价态的金属在不加还原剂的条件下无法浸出。考虑到温度越高, 浸出过程中消耗的能量越大, 生产成本越高, 所以选择 85 ℃ 为适宜浸出温度。

2.1.2 终点 pH 值对浸出率的影响

在温度 85 ℃、MHP 放置时间 3 d、还原剂用量 0 的条件下, 考察酸浸终点 pH 值对 MHP 酸浸过程中镍、钴、锰浸出行为的影响, 试验结果如图 3 所示。

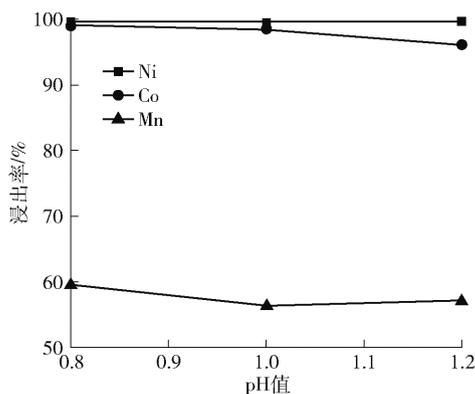


图 3 浸出率与 pH 值的关系

Fig. 3 The relationships between leaching rate and pH values

由图 3 可知, 镍浸出率随酸浸终点 pH 值的升高变化不明显, 在 pH 为 0.8 ~ 1.2 时, 镍浸出率均在 99.5% 以上; 随着酸浸终点 pH 值的升高, 钴浸出率从 pH = 0.8 时的 99.37% 减小到 pH = 1.2 时的 96.44%, 锰浸出率从 pH = 0.8 时的 59.60% 减小到 pH = 1.2 时的 57.16%。

随着酸浸终点 pH 值的降低, 浸出过程中硫酸浓度增大, 有利于金属离子的浸出, 所以在较低的

pH 值条件下进行酸浸过程, 可以保证比较高的金属浸出率。但是随着溶液中游离硫酸浓度的增大, 不仅加剧了酸雾的形成, 不利于车间防腐和维持良好的操作环境, 而且增加了后续中和工序的负担。综合考虑上述原因和镍钴浸出率等因素, 选择适宜酸浸终点 pH 值为 1.0。

2.1.3 MHP 放置时间对浸出率的影响

在温度 85 ℃、酸浸终点 pH 值 1.0、还原剂用量 0 的条件下, 考察了 MHP 放置时间对 MHP 酸浸过程中镍、钴、锰浸出行为的影响, 试验结果如图 4 所示。

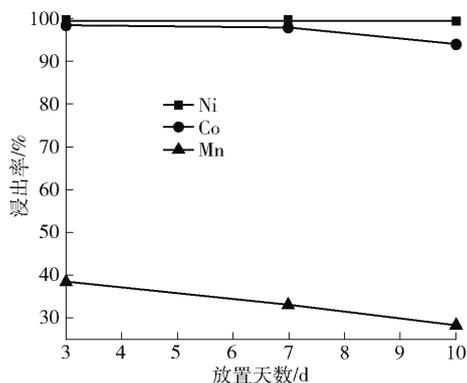


图 4 浸出率与放置天数的关系

Fig. 4 The relationships between leaching rate and placement days

由图 4 可知, 镍浸出率随放置时间的延长变化不明显, 在 MHP 放置时间为 3 ~ 10 d 时, 镍浸出率均在 99.5% 以上。随着放置时间的延长, 钴浸出率从 3 d 时的 98.84% 减小到 10 d 时的 94.52%, 锰浸出率从 3 d 时的 38.58% 减小到 10 d 时的 28.62%。

随着放置天数的延长, MHP 中的钴和氢氧化锰中的锰被氧化的程度增加, 导致在酸浸过程中的浸出率降低。根据试验结果, 选择 3 d 为最佳 MHP 放置时间。为了增加钴的浸出率并减少还原剂的加入量, 在实际生产过程中最好对镍钴沉淀得到 MHP 滤饼直接浆化, 减小 MHP 与空气接触的概率, 从而减小被氧化的钴、锰比例。

2.1.4 还原剂用量对浸出率的影响

当 MHP 贮存一定时间后, 由于原料中的钴和氢氧化锰中的锰被氧化, 为了提高 MHP 在酸浸过程中的金属浸出率, 开展了还原剂加入量对浸出率的影响试验。在温度 85 ℃、酸浸终点 pH 值 1.0、放置

6 d 的条件下,以 MHP 中钴含量 2% 的倍数来表示还原剂用量,考察还原剂用量对 MHP 酸浸过程中镍、钴、锰浸出行为的影响,结果如图 5 所示。

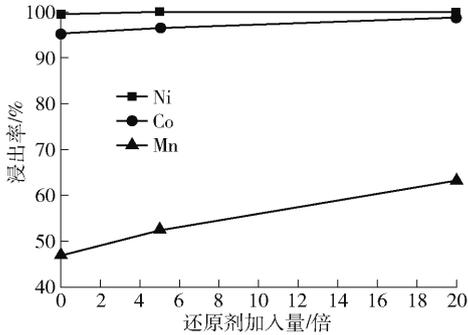


图 5 浸出率与还原剂加入量的关系

Fig. 5 The relationships between leaching rate and adding amount of reductant

由图 5 可知,镍浸出率随还原剂加入量的增加变化不明显,在还原剂加入量为 MHP 中钴含量 2% 的 0 ~ 20 倍时,镍浸出率均在 99.5% 以上;随着还原剂加入量的增加,钴浸出率从 0 倍时的 95.41% 增加到 20 倍时的 99.12%,锰浸出率从 0 倍时的 47.12% 增加到 20 倍时的 63.36%。

还原剂的加入提供了三价钴和 MnO_2 在硫酸介质中被浸出的热力学条件,促进了高价钴和锰的还原浸出。所以,随着还原剂加入量的增加,MHP 中钴和锰的浸出率增大。但是,由于试验过程中采用的还原剂为硫酸亚铁,浸出液中过高的铁离子浓度会增加后续除铁铝工序的负担,增加石灰消耗量,增加生产成本。所以,在实际生产过程中应将得到的 MHP 在尽量短时间内进行浆化送酸浸,以规避还原剂的添加。但是,当生产过程中出现事故或检修造成系统暂停时,则在酸浸过程中需要加入还原剂以提高钴的浸出率,还原剂加入量可参考本试验中硫酸亚铁的加入量。

2.2 中和试验

2.2.1 温度对中和过程的影响

在中和终点 pH 值为 2.0 的条件下,考察温度对 MHP 中和过程中镍、钴、锰浸出行为的影响,结果如图 6 所示。

由图 6 可知,镍、钴浸出率随温度的升高变化不明显,镍浸出率维持在 99.5% 以上,钴浸出率维持在 98.5% 以上;随着温度的升高,锰浸出率从 70 °C 时的 35.25% 缓慢增大到 80 °C 时的 37.47%。

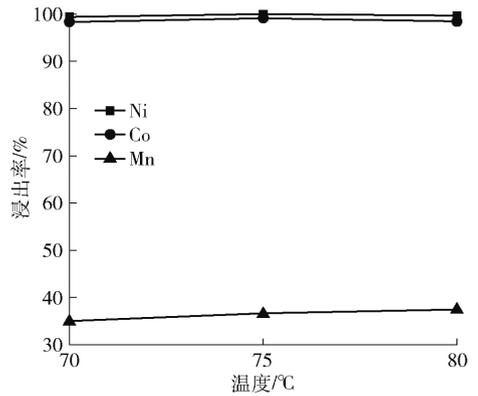


图 6 浸出率与中和温度的关系

Fig. 6 The relationships between leaching rate and neutralization temperatures

在 70 ~ 80 °C 范围内时,温度对中和剂 MHP 中镍、钴、锰的浸出率影响不大,且镍钴浸出率比较高。这是因为中和过程加入的 MHP 量较少,该过程的液固比约为 15,而酸浸过程的液固比约为 3,增大液固比可以促进反应物和生成物在浸出剂与 MHP 固体界面的传质过程,因此,即使中和过程的温度和酸度均比酸浸过程更低,镍钴浸出率也与酸溶过程的浸出率相差无几。为降低能源消耗,选择 70 °C 为适宜的中和温度。

2.2.2 终点 pH 值对中和过程的影响

在中和温度为 70 °C 的条件下,考察终点 pH 值对 MHP 中和过程中镍、钴、锰浸出行为的影响,结果如图 7 所示。

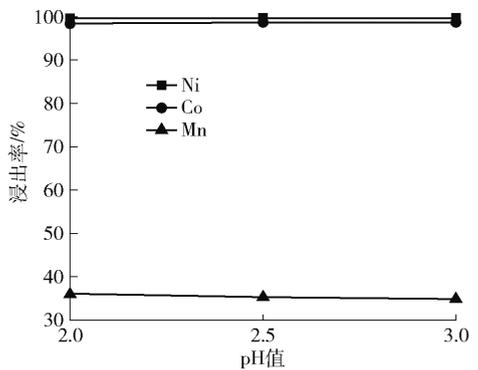


图 7 浸出率与中和终点 pH 值的关系

Fig. 7 The relationships between leaching rate and neutralization pH values

由图 7 可知,镍、钴、锰浸出率随终点 pH 值的增大变化不明显,镍浸出率维持在 99.5% 以上,钴

浸出率维持在98.5%以上,锰浸出率维持在35%左右。

在终点pH值较高的条件下,中和过程的镍钴浸出率比较高的原因也是与该过程的液固比较大有关。为减少后续除铁铝过程的石灰石消耗,选择终点pH值3.0较适宜。

3 结论

针对石灰乳沉淀制备的MHP,采用浓硫酸作为浸出剂进行酸浸,然后利用MHP物料本身的碱性对酸浸后的浸出液进行中和,可以实现镍、钴的高效浸出与锰的选择性浸出。

1)MHP酸浸最优试验条件:温度85℃、终点pH=1.0、MHP放置时间3d。在此条件下,MHP中镍、钴、锰浸出率分别达到了99.50%、98.84%和38.58%。镍的浸出率在试验条件下变化不明显,随着温度的升高、终点pH值的减小,钴和锰的浸出率增大。

2)MHP长时间放置后加入还原剂,随着还原剂加入量增大,镍浸出率变化不明显,而钴和锰浸出呈现明显的增大趋势。为减少还原剂加入量,提高镍、钴、锰的浸出率,工业化生产时应尽量减少MHP滤饼的存放及在空气中暴露时间,直接对压滤得到的MHP进行制浆,然后送浸出工序。

3)为减小酸浸后除铁铝工序的石灰石浆消耗量,采用新鲜的MHP碱性矿浆对酸浸后液进行中和,结果表明在温度70℃~80℃、终点pH值2.0~3.0的条件下,镍、钴、锰的浸出率变化不明显,分别达到了99.5%、98.5%和35%。在该条件下进行中和,得到的中和矿浆无需压滤,可以直接进行除铁铝,得到的除铁铝渣通过洗涤、制浆后直接送尾矿库。

该工艺过程操作简单、金属回收率高、生产成本低,可为红土镍矿石灰乳沉淀制备的MHP采用湿法精炼提取硫酸镍项目提供参考。

[参考文献]

- [1] 傅建国,戴江洪,李少龙,等.含镍残积矿的处理方法:CN201410028097.7[P].2014-04-30.
Fu Jianguo, DAI Jianghong, LI Shaolong, et al. Treatment of nickel bearing residual ore:CN201410028097.7[P].2014-04-30.
- [2] 贾露萍.混合硫化镍钴沉淀工艺述评[J].中国有色冶金,2018,47(5):1-5.
JIA Luping. Review of the mixed nickel/cobalt sulfide precipitation process[J]. China Nonferrous Metallurgy,2018,47(5):1-5.
- [3] 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,2020,49(4):76-81.
LIN Jieyuan, LIU Cheng, LI Yong, et al. Application study on the ion exchange resin in the hydrometallurgical process of laterite nickel ore[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020,49(4):76-81.
- [4] 周通,冯建华,卢晓锋,等.瑞木氢氧化镍高效浸出研究[J].材料导报,2018,32(z2):382-385,397.
ZHOU Tong, FENG Jianhua, LU Xiaofeng, et al. Study on high efficiency leaching of ramu nickel hydroxide [J]. Materials Review, 2018,32(z2):382-385,397.
- [5] 董存武,沈艳玲,龚继宝,等.一种氢氧化镍钴硫酸体系快速浸出的方法:CN202011402518.X[P].2021-03-26.
DONG Cunwu, SHEN Yanling, GONG Jibao, et al. A rapid leaching method of nickel cobalt hydroxide sulfuric acid system:CN202011402518.X[P].2021-03-26.
- [6] 孙宁磊,刘苏宁,李勇,等.氢氧化镍钴生产工艺中碱基活化控制技术的研发及应用[J].中国有色冶金,2020,49(4):7-10.
SUN Ninglei, LIU Suning, LI Yong, et al. Study and application of alkali activation controlling technology in the production process of nickel and cobalt hydroxide [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020,49(4):7-10.
- [7] 刘苏宁,丁剑,李诺,等.红土镍矿湿法冶炼石灰乳沉淀镍钴工艺[J].中国有色冶金,2021,50(4):49-52.
LIU Suning, DING Jian, LI Nuo, et al. Study on precipitation of nickel and cobalt by calcium hydroxide in laterite nickel ore hydrometallurgy [J]. China Nonferrous Metallurgy,2021,50(4):49-52.

(下转第72页)