

含镍废液制备硫酸镍并深度除 Fe、Cu、Zn

詹海鸿^{1,2}, 谢营邦², 樊艳金², 李伯骥², 曾建明¹

(1. 广西有色金属及特色材料加工教育部重点实验室, 广西 南宁 530004;

2. 广西冶金研究院有限公司, 广西 南宁 530023)

摘要: 本文以镀镍行业产生的含 Fe、Cu、Zn 等杂质的硫酸镍废液为原料, 通过采用氧化、化学沉淀、P₂₀₄ 多级萃取等低成本的方法, 实现了 Fe、Cu、Zn 等主要杂质的深度去除, 制备出符合 HG/T 2824-2009 中 I 类一等品的硫酸镍产品。试验重点考察了双氧水用量对除铁的影响, 以及中和 pH 值、萃取 pH 值、萃取相比等技术参数对 Fe、Cu、Zn、Ni 除杂率的影响, 并按照最佳条件处理了一批 10 L 废液得到 2300 g 硫酸镍产品, 一次结晶率达 60%。试验结果表明: 用双氧水氧化后石灰中和至 pH 值 5.0, Fe 离子沉淀完全; 在中和终点 pH 值 4.5~5.7 范围内, Fe、Cu、Ni 的沉淀率随 pH 值的增大而增大, Zn 的变化不大; pH 值达 5.7, Cu 的沉淀率达 98.4%; P₂₀₄ 对金属离子的萃取顺序为: Fe³⁺>Zn²⁺>Cu²⁺>Fe²⁺>Ni²⁺; P₂₀₄ 可有效萃取分离 Fe、Cu、Zn 等杂质; 经萃取分离后硫酸镍溶液中 Fe、Cu、Zn 的含量全部达到 10⁻³ g/L 以下。

关键词: 含镍废液; 硫酸镍; 除杂; P₂₀₄ 萃取剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.05.017

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2017)05-0076-04

在镀镍生产过程中, 部分废件通过在浓硫酸中电反溶镍产生含镍废渣, 该渣中的镍以无水硫酸镍形式存在, 经热水浸泡即生成含 Fe、Cu、Zn 等杂质的硫酸镍废液^[1-3], 这种废液中含有大量的重金属镍, 是一种宝贵的可再生二次资源。以含镍废液作为提取镍的原料, 国内外已经进行了一些的探索^[4-7], 相关研究表明^[8-11]: Fe、Cu、Zn 等主要杂质会对镍的提取产生干扰, 同时影响硫酸镍产品的性能指标, 采用化学沉淀、萃取分离等方法可以有效去除杂质, 具备了工艺简单、成本低的优点。

本文探索出廉价的工艺对含镍废液中的镍资源进行回收并制备硫酸镍产品, 在制备过程中利用化学沉淀、萃取等方法对 Fe、Cu、Zn 进行深度除杂, 该研究也为其它含镍废料的综合利用和深度除杂提供了参考。

1 试验

1.1 原料

试验所用原料取自南方某镀镍工厂产生的废

液, 其主要化学成分见表 1。

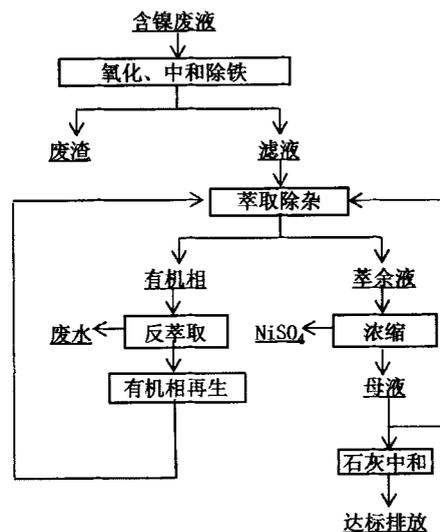


图 1 硫酸镍生产工艺流程

Fig. 1 The production process of nickel sulfate

收稿日期: 2016-08-04; 改回日期: 2016-08-22

资助基金: 广西有色金属及特色材料加工教育部重点实验室开放课题基金项目 (GXKFJ14-04)

作者简介: 詹海鸿 (1981-), 男, 硕士, 研究方向为稀贵金属的提取及资源的综合回收。

表 1 原料的主要化学成分/(g·L⁻¹)

Table 1 Main chemical composition of the material

H ₂ SO ₄	Ni	Fe	Cu	Zn
173.37	86.058	3.2	1.14	2.21

1.2 工艺流程

将含镍废液经双氧水氧化、石灰中和除 Fe,再通过 P₂₀₄ 多级萃取进一步分离 Zn、Cu、Fe,经过深度除杂后的硫酸镍溶液通过浓缩结晶得到合格的硫酸镍产品,工艺流程见图 1。

2 结果与讨论

2.1 双氧水用量对除 Fe 的影响

20℃时,Fe(OH)₃与 Fe(OH)₂的溶度积分别为 2.097×10⁻⁹、5.255×10⁻⁵,利用二者的溶度积差,加入双氧水将浸出液中的 Fe²⁺氧化成 Fe³⁺,再用石灰进行中和沉淀后除去。在温度 85℃条件下,将不同量的双氧水分别加入 500 mL 硫酸镍溶液中,用石灰中和至 pH=5.0,并继续搅拌 2h 后过滤。双氧水用量对溶液中 Fe 含量的影响见图 2。

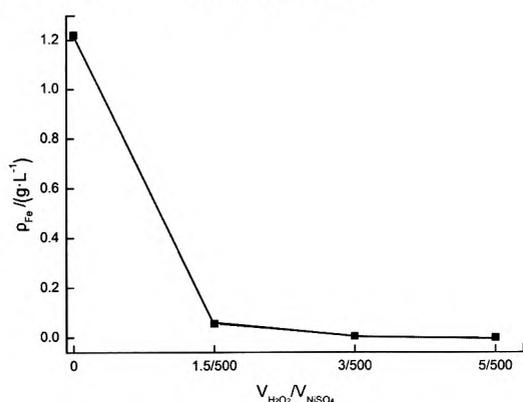


图 2 双氧水用量对 Fe 含量的影响

Fig. 2 Influence of hydrogen peroxide dosage on Fe content

由图 2 可见,滤液中 Fe 的浓度随双氧水用量的增加而递减,当双氧水加入量达 3 mL 时,滤液中 Fe 的浓度降至 4.2×10⁻³g·L;当双氧水加入量达 5 mL 时,Fe 离子已趋于完全沉淀。

2.2 终点 pH 值对 Fe、Cu、Zn、Ni 的影响

通过加入石灰中和使硫酸镍溶液中的 SO₄²⁻转化为 CaSO₄沉淀,同时调节溶液酸度使 Fe、Cu、Zn 等杂质水解而除去,为萃取工序提供合乎要求的溶液,并确保镍的回收率。在温度 85℃条件下,将 5 mL

双氧水加入 500 mL 硫酸镍溶液中,用石灰进行中和,搅拌时间为 2h。终点 pH 值对 Fe、Cu、Zn、Ni 含量的影响见图 3。

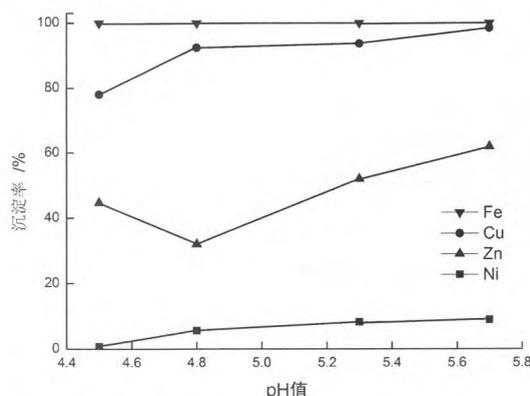


图 3 终点 pH 值对 Fe、Cu、Zn、Ni 含量的影响

Fig. 3 Influence of pH value on Fe, Cu, Zn and Ni content

由图 3 可见,在试验 pH 值的范围内,Fe 的沉淀已接近完全;Zn 的沉淀率变化不大,在 30%~60% 之间波动;Cu、Ni 的沉淀率随着 pH 值的增大而增大,但 Ni 的增幅较小,当 pH 值达 5.7 时,Cu 的沉淀率达 98.4%,Ni 的沉淀率为 8.93%。

2.3 萃取 pH 值对 Fe、Cu、Zn、Ni 的影响

配制萃取剂(P₂₀₄:磺化煤油=1:5)对硫酸镍溶液进行萃取,相比=1:1,温度 25℃,萃取时间 2min,萃取 pH 值对 Fe³⁺、Fe²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺ 萃取率的影响见图 4。

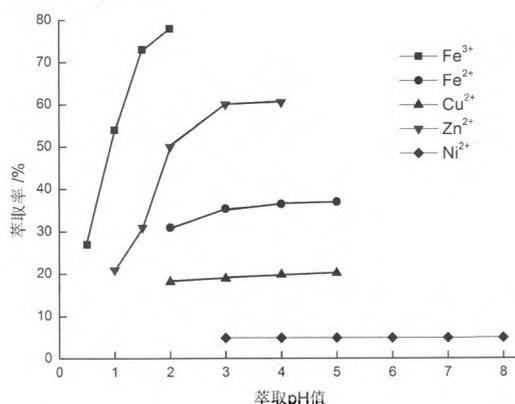


图 4 萃取 pH 值对 Fe³⁺、Fe²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺ 萃取率的影响

Fig. 4 Influence of extraction pH value on Fe³⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ and Ni²⁺ content

从图 4 中可见,在一定 pH 值的条件下,金属离

子的萃取顺序为: $Fe^{3+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+}$, 即 Ni^{2+} 被 P_{204} 萃取的能力最弱, 这有利于分离溶液中的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 等杂质离子。从图 3 中还可知, 金属离子被 P_{204} 萃取的能力随着 pH 值的降低而降低, 这是由于 P_{204} 是一种弱酸性萃取剂, 在萃取过程中, P_{204} 分子中的一个 H^+ 被金属离子置换而解离出来, 随着萃取的进行溶液中的 H^+ 增多, 从而降低了对金属离子的萃取能力。

2.4 相比对 Fe、Cu、Zn、Ni 萃取率的影响

将溶液 pH 值调至 4.8, 温度 25℃, 萃取时间 2 min, P_{204} 萃取相比(水相:油相)对 Fe、Cu、Zn、Ni 萃取率的影响见图 5。

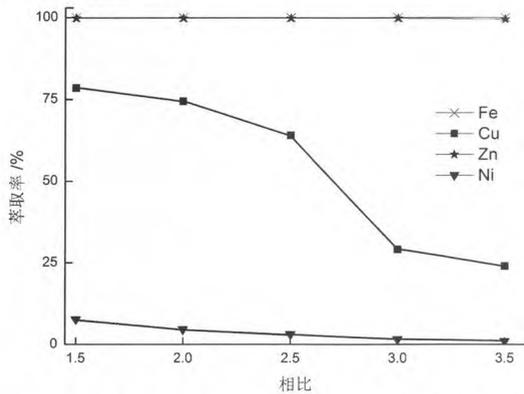


图 5 相比对 Fe、Cu、Zn、Ni 萃取率的影响

Fig. 5 Influence of O/A on Fe, Cu, Zn and Ni contracting rate

由图 5 可知, Cu 的萃取率随相比的增大而减少, 当相比为 3.5 时, Cu 的萃取率仅有 24%。相比对 Fe、Zn、Ni 的萃取影响较小, 由于萃取溶液的 pH 值调至 4.8, 此时 Fe 基本已完成沉淀, 而 Zn 在相比

为 1.5 时, 萃取率也已达到 99.8%。由图 4 还可知, 当相比达 3 时, Ni 的萃取率为 1.58%, 即溶液中 Ni 的回收率为 98.42%。

2.5 三级逆流萃取除杂试验

根据溶液 pH 值对 P_{204} 萃取金属离子的影响试验结果, 选用 pH=5.7 的硫酸镍中和滤液进行 P_{204} 三级逆流萃取循环除杂, 其中每次循环后 P_{204} 都进行反萃取、再生处理。萃取相比 3.5 : 1, 时间 2 min。反萃剂为 pH=0.5 的稀硫酸溶液, 反萃相比 1 : 1, 时间 2 min, 试验结果见表 2。

表 2 三级逆流萃取后液中 Fe、Cu、Zn 的含量(/g · L⁻¹)

Table 2 The content of Fe, Cu, Zn in liquid after three-stage countercurrent extraction

	Fe	Cu	Zn
1#	<0.0001	0.008	0.0024
2#	<0.0001	0.0068	0.0015
3#	<0.0001	0.0081	0.0016
4#	<0.0001	0.0059	0.0016

由表 2 可见, 经过三级逆流萃取净化后的硫酸镍溶液中 Fe、Cu、Zn 的含量全部达到 10⁻³g/L 以下, 实现了硫酸镍溶液的深度净化。

2.6 浓缩结晶

将 10 L 经 P_{204} 除杂后的硫酸镍溶液加热浓缩, 当溶液比重达到 1.525 时, 抽滤去除析出的 150 g 硫酸钙沉淀物和 10 mL 油污, 将滤液水冷搅拌结晶, 待结晶停止后, 将硫酸镍结晶离心甩干, 得到产品 2300 g, 即一次结晶率达 60%, 母液经稀释后返回 P_{204} 萃取工序。试验所得硫酸镍产品的化学成分见表 3。

表 3 硫酸镍产品化学成分/%

Table 3 The chemical composition of nickel sulfate product

Ni	Co	Cu	Fe	Na	Pb	Zn	Ca	Mg	Mn	Cd	Hg	Cr	水不溶物
21.62	≤0.001	0.0012	0.0014	-	0.00031	0.00041	≤0.01	-	-	≤0.0001	-	≤0.001	0.0071

由表 3 可知, 试验获得的硫酸镍产品符合 HG/T 2824-2009 中 I 类一等品的质量标准。

3 结 论

(1) 当双氧水加入量 $VH_2O_2/VNiSO_4 \geq \frac{1}{100}$ 时,

用石灰中和至 pH 值 5.0, Fe 离子沉淀完全。

(2) 在中和终点 pH 值 4.5 ~ 5.7 范围内, Fe、

Cu、Ni 的沉淀率随 pH 值的增大而增大, Zn 的变化不大, 当 pH 值达 5.7 时, Cu 的沉淀率达 98.4%。

(3) P_{204} 对金属离子的萃取顺序为: $Fe^{3+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+}$, 用 P_{204} 可有效萃取分离硫酸镍溶液中的杂质元素。

(4) 萃取相比对 Fe、Zn、Ni 的萃取率影响较小, 而 Cu 的萃取率随相比的增大而减少。

(5) 含镍废液经深度除杂后 Fe、Cu、Zn 的含量

全部达到 10^{-3} g/L 以下,通过浓缩结晶,可获得符合 HG/T 2824-2009 中 I 类一等品的硫酸镍产品。

参考文献:

- [1] 戴文灿,周发庭. 电镀含镍废水治理技术研究现状及展望[J]. 工业水处理, 2015(7): 14-18.
- [2] 姜承志,李飞飞,孙许可,等. 电镀含镍废水治理技术研究现状及展望[J]. 电镀与精饰, 2015(9): 42-46.
- [3] 何绪文,石靖靖,李静,等. 镍渣的重金属浸出特性[J]. 环境工程学报, 2014, 8(8): 3385-3389.
- [4] 陈奇志,高峰,史磊. 全湿法从锰钴镍渣中回收钴、镍的试验研究[J]. 企业技术开发, 2014, 33(4): 20-22.
- [5] Jian Pan, Guo lin Zheng, De qing Zhu, et. Utilization of nickel slag using selective reduction followed by magnetic separation[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2013, 23: 3421-3427.
- [6] 郭学益,石文堂,李栋,等. 从电镀污泥中回收镍、铜和铬的工艺研究[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(3): 328-333.
- [7] Yunjiao Li, Vladimiro G. Papangelakis, Ilya Perederiy. High pressure oxidative acid leaching of nickel smelter slag: Characterization of feed and residue[J]. Hydrometallurgy, 2009, 97: 185-193.
- [8] M. Baghalha, V. G. Papangelakis, W. Curlook. Factors affecting the leachability of Ni/Co/Cu slags at high temperature[J]. Hydrometallurgy, 2007, (85): 42-52.
- [9] P. K. Gbor, I. B. Ahmed, C. Q. Jia. Behaviour of Co and Ni during aqueous sulphur dioxide leaching of nickel smelter slag[J]. Hydrometallurgy, 2000, 57: 13-22.
- [10] 聂发辉,刘荣荣,张慧敏,等. 工业废水中镍的去除与回收技术及相关研究进展[J]. 水处理技术, 2015, 41(11): 7-15.
- [11] 赵思佳,楚广,杨天足. 从含镍废料中回收镍等有价金属研究进展[J]. 湿法冶金, 2009, 28(2): 72-75.

Purifying Fe, Cu and Zn Deeply and Preparation of Nickel Sulfate from Nickel-containing Wastewater

Zhan Haihong¹, Xie Yingbang¹, Fan Yanjin¹, Li Boji¹, Wu Wenwei²

- (1. Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology, Guangxi University, Nanning Guangxi, China;
2. Guangxi Research Institute of Metallurgy Corporation Limited, Nanning, Guangxi, China)

Abstract: In this paper, the nickel sulfate wastewater containing Fe, Cu and Zn produced by nickel plating industry was used as a raw material. Nickel sulfate product, which conformed to HG/T 2824-2824 I classes firsts, was prepared by Oxidation process, Chemical precipitation, P204 extraction that were used to deep removal of Fe, Cu, Zn. The influence of hydrogen peroxide dosage, neutralization pH, extraction pH, O/A and other technical parameters on Fe, Cu, Zn and Ni removal were tested. According to the best conditions, 10 L wastewater was treated and 2300 g nickel sulfate products, whose crystallization rate was 60%, were prepared. The experimental results showed that: The solution was neutralized to PH 5.0 with lime, after oxidized by H_2O_2 , Fe was precipitated completely. The deposition rates of Fe, Cu and Ni were increasing, while Zn hadn't changed much, with the increase of pH. The precipitation rate of Cu was 98.4% at pH 5.7. The order of P204 extraction of metal ions is: $Fe^{3+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+}$, and the content of Fe, Cu and Zn in nickel sulfate solution are all less than 10^{-3} g/L after extracted.

Keywords: Nickel-containing wastewater; Nickel sulfate; Impurity; P_{204} extraction