

## C272萃取-镍电积试验研究

张宇飞

新疆鑫业股份有限公司阜康冶炼厂，新疆阜康 831500

**[摘要]** 根据阜康冶炼厂镍精炼节能降耗研究项目方案论证，确定拟采用硫镍矿两段常压浸出一两段加压浸出—C272分离镍钴—电积镍生产工艺。因此加压浸出一萃取—电积是本研究项目试验的重点及难点所在。近年以来，利用我厂原有部分加压浸出设备设施及二段闲置常压浸出釜，先后进行了公司上游单位自产高冰镍加细粒合金的两段常压—一段加压浸出的半工业试验，试验取得了较好的效果，镍钴浸出率大于95%，镍钴的直收率在97%以上，并且常压浸出液的铜铁基本均在0.01g/l以下，为C272萃取分离镍钴及电积试验提供了条件。

**[关键词]** 硫镍矿；常压浸出；加压浸出；C272分离镍钴；电积镍

**Abstract:** According to the project approachment of Research projects on energy saving and consumption reduction in Nickel refining, we use the manufacturing technique to make electrolytic nickel, which is two-stage atmospheric pressure leaching of polydymite and two-stage pressure leaching and separation of nickel and cobalt by C272 and electrolytic nickel. We utilized two-stage atmospheric pressure leaching of polydymite and one-stage pressure leaching to manage Nickel matte with the pressure leaching equipment and two-stage idle atmospheric leaching kettle, and the leaching rate of nickel and cobalt is more than 95%. It provides the good conditions for extracting and separating and electrolyzing the Nickel and Cobalt with C272.

**Keywords:** Polydymite; Atmospheric pressure leaching; pressure leaching; C272; electrolytic nickel

萃取而言，高效萃取设备—离心萃取器国内无经验可以借鉴，对新型萃取剂C272物化性质缺少了解，阜康冶炼厂虽然已有C272进行镍钴分离及深度除杂的生产实践，值得借鉴，但由于上游两个单位供给的原料及外购的氢氧化镍钴原料的组成特点，须针对不同配比后的常压酸浸液进行镍钴分离试验，进一步验证萃取剂的可靠性和经济性，对萃取过程镍铜钴的萃取效率、萃取相比等进行试验确定。电积工艺虽然国内外已有成熟的生产经验可以借鉴，但就阜康冶炼厂自身的溶液体系而言，还缺少这方面的基础研究。为此以常压浸出液为原料进行了C272萃取分离镍钴—电积联动试验。

本次萃取—电积联动试验的试验方案是以萃取小型串级试验及电积镍配液试验基础上确定的。试验过程中又进行了调整，试验取得了满意的效果。为阜康冶炼厂改造初步设计提供详实可靠的设计依据。

### 1 试验内容

#### 试验试剂

##### (1) C272 萃取剂

C272 是美国氰胺公司研制的一种新型分离镍、钴萃取剂，1985 年首次用于工业生产，1997 年以后西方国家 60% 的钴是采用 C272 进行镍、钴分离后的产品。其主要成分是三(2, 4, 4-三甲基戊基)膦酸。工业产品典型的物理性质：含量 >85%；呈无色或轻微琥珀色；密度(24℃)为 0.92g/cm<sup>3</sup>，粘度(25℃) 0.142Pa·s、(50℃) 0.037Pa·s；凝固点—32℃；闪点 108℃；在水中的溶解度(PH = 2.6) 为 16ppm。

C272 对钴镍的分离系数比同样条件下的 P507 又高出了一个数量级，而且对钙、镁没有萃取性能，反萃铁也较容易，适用于分离含钴浓度较低的硫酸镍溶液。阜康冶炼厂采用 C272 分离镍钴已应用于生产。因此，该试验选用萃取剂是 C272。

##### (2) 260 # 磺化煤油 精制硫酸 片碱 硼酸

#### 试验原料

萃取所用料液为常压浸出液，其成分如下：(单位 g/l) Ni 90-120 Co 1.3-2 Cu < 0.015 Fe < 0.015 Ca < 0.1 Mg < 0.1 Pb < 0.0003 Zn < 0.0003 PH 6.2-6.4

利用萃余液通过调酸及加入硼酸后进行电积。具体成份见表 1。

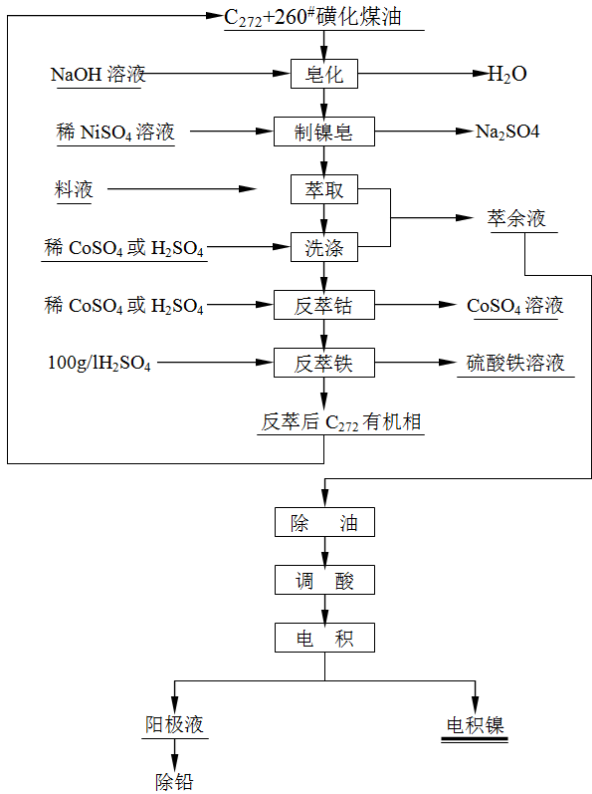
阴极液成分 (g/l)

表 1.

批次	Ni	Co	Cu	Fe	Pb	Zn	Na+	有机 (mg/l)
1	92.29	0.02	0.001	0.001	<0.001	<0.001	3.77	1.0

2	97.72	0.01	0.002	0.001				2.4
3	93.14	0.01	0.002	0.001	<0.001	<0.001	2.68	3.5
4	90.48	0.05	0.001	0.001				2.5

试验工艺流程



试验主要设备

- (1) PVC 混合澄清箱
- (2) 除油器（采用两级除油，即一级纤维球和一级活性炭除油）
- (3) 硅整流（最大输出电流为 300A，额定电压为 10V）
- (4) 钢衬玻璃钢电积槽
- (5) 钢衬胶水箱（内置“U”型加热管）
- (6) 中间贮槽及输液泵

试验主要工艺条件

萃取工艺条件

- (1) 有机相组成：10%C272+90%260# 磺化煤油
- (2) 皂化率：55% 左右
- (3) 稀 NiSO4 浓度及流量：Ni25-30g/l
- (4) 相比 O/A =1: 1
- (5) 流比：

萃取段 1.5:1，制镍皂段 3:1，洗涤段 10:1，反钴段 6:11/h，反铁段 10:11/h，

有机相流量：萃取段 401/h，制镍皂段 601/h，洗涤段 72.61/h 反钴段 68.51/h，反铁段 72.61/h，

料液流量：401/h，稀硫酸镍流量：201/h，洗涤液流量：7.41/h，

反钴液流量：11.51/h，反铁液流量：7.41/h，

(6) 温度：制镍皂段 :45-55oC，萃取段：42-48oC，其它：38-43oC

(7) 萃取级数：

制镍皂 3 级，萃取 4 级，洗镍 4 级，反钴段 3 级，反铁段 3 级，Na2SO4 澄清 1 级，有机澄清 1 级，共 19 级。

(8) 混合室停留时间 3min

比沉清速度 5.37m<sup>3</sup> / m<sup>2</sup> h

电积工艺条件

电流 (A)	电流密度 (A/m <sup>2</sup> )	电解液温度 (℃)	同极中心距 (mm)	阴阳极液位 差 (mm)	阴极液PH值	阴极规格 (mm)
160	220~230	60-65	140	30~50	4.0-4.5	400×450

阳极规格 (mm)	阴极周期 (天)	单袋循环量 (ml/min. 袋)	镍浓度降 (g/l)	每槽阴极数 量 (片)	每槽阳极数 量 (片)	日通电时 间 (h)
380×500	3-4	60-65	25—30	2	3	24

#### 试验过程

C272 分离镍钴半工业试验的料液采用常压浸出液，先进行精密过滤，除去其中的固体悬浮物等杂物，然后采用精制硫酸将料液 PH 调整到 5.5，并取样分析。

用 10%C272 + 90%260 # 磺化煤油配制成有机相，皂化率控制在 55% 左右（用 NaOH 片碱）。

采用转子流量计严格控制萃取过程的流量。通过变频器控制搅拌转速，确保两相充分混合，同时避免有机相乳化。

萃余液由中间槽泵入高位槽，在高位槽进行调酸，保证 PH 值在 4.0-4.5，根据返入的萃余液体积补入硼酸，使其浓度在 4-7g/L 之间。萃余液从高位槽自流经过一级纤维除油器流至阴极液中间槽，阴极液下进上出通过二级碳粒除油器进入阴极液高位槽自流至隔膜袋，满足电积对流量的需求。

萃取试验过程中，制镍皂段和萃取段有时出现絮凝状沉淀，导致试验无法进行，采取措施后这一问题得到一定程度的缓解。

电积试验期间，当电流提至 10A 以上后，阳极区开始有少量气泡产生，随着电流的提升，气泡量增多，并且伴随产生大量的酸雾。

#### 2 试验结果及分析

##### 萃取

萃余液典型结果见表 2。

萃余液典型成分 (g/l) 表 2.

日期	元 素			
	Ni	Co	Cu	Fe
1	100.48	0.01	0.0002	0.0008
2	100.69	0.02	0.0002	0.0005
3	101.57	0.02	0.0003	0.0004
4	101.4	0.01	0.0002	0.001
5	120.73	0.02	0.0002	0.0007
6	101.14	0.01	0.0002	0.001

试验结果表明，控制一定的技术条件，Ni、Co 分离系数达 7000 以上，产出的萃余液中 Co 小于 0.02g/l，而且 C272 对 Cu、Fe 等杂质元素有较好的萃取效果，且反萃铁容易。萃余液可满足电积工序对萃取溶液的要求。

由于控制原因、萃取设备级效率较低，反萃 CoSO<sub>4</sub> 溶液成份 (g/l) 结果如下：

Co 20-30，Ni 1-2，Cu Fe 0.005，PH 1—2。

##### 电积

(1) 槽电压、单位电耗及电流效率

表 3.

试验批次	平均电流 A	平均电压 V	理论产 量Kg	实际产 量Kg	电积时 间h	理论单位电耗 Kwh/Kg. Ni	实际单位电 耗Kwh/Kg. Ni	电流效率 %
5-4	158.6	4.0	11.67	11.26	70	3.78	3.97	96.48

试验期间未调钠，从实际阴极液含钠情况来看，钠离子浓度在 3g/L 左右，平均槽电压为 4.0v；与 2003 年 4 季度 Na<sup>+</sup> 浓度为 37g/l，镍离子浓度基本相同小型配液电积结果相比，本次试验平均槽电压高 0.15V，较现有可溶阳极槽电压降低 0.5V；实际槽电压约为理论分解电压的 1.05 倍，系由于线损、电热等因素所致；另外，从槽电压分布压降分析来看，与可溶阳极电解相比，主要区别在阳极板面到阳极耳线间的分布电压，电积约低于电解 0.4v，这一点与总压降二者相差 0.6-0.8V 相吻合。

电解镍生直流电单耗为 3900-4100Kwh/t.Ni；电积试验直流电耗为 3800 Kwh/t.Ni 左右，后者较前者单位电耗大幅降低。

(2) 溶液中铅离子浓度变化及除铅

在阴极液铅离子浓度保持在 0.005g/l 以下的情况下，铅阳极电积过中，前 10 天阳极液铅离子浓度呈上升趋势，最高达到 0.0056g/l，随后基本保持在 0.001 g/l 以下，说明电积初期，铅阳极溶解速率较快，日溶解量为 0.6g 左右，由此推算，每生产 1 吨电积镍体系的铅量增加 0.16Kg。

鉴于体系的铅离子浓度大幅上升，为此利用含铅 0.0056 g/l 的混合阳极液进行碳酸钡分段除铅试验，试验条件及结果见表 4。

碳酸钡除铅试验结果 表 4.

温度℃	阳极液体积ml	铅量：碳酸钡量	搅拌时间min	除铅后液含铅g/l
65	1000	1：200	10	0.001
65	1000	1：250	10	0.0014
65	1000	1：300	10	0.001
30	1000	1：200	10	0.001

30	1000	1: 250	10	0.0016
30	1000	1: 300	10	0.0012

初步试验结果分析表明,在常温下采用碳酸钡分段除铅效果较明显,碳酸钡的加入量以铅量:碳酸钡量为 1: 200 为宜。

### (3) 电积镍质量

#### a、电积镍物理质量

本次利用 C272 萃余液的电积试验共进行了 4 批,每批电积镍物理质量较前次明显改善。前两批电积镍表面疙瘩较多,烫洗后板面发乌,初步分析认为是极细的碳粒吸附在板面所致。后两批电积镍从外观而言,烫洗后板面呈亮洁的金属光泽,符合电解镍标准。

电积镍板面较平直,但边部结粒严重,由于隔膜袋的限制,阴极尺寸无法放大所致,这一问题在以后的生产实践中可以得到完全解决。

#### b、电积镍化学质量

本次试验对第 3、4 批电积镍取样按照电解镍分析标准进行化学元素分析,结果见表 5。

电解镍分析标准及电积镍实际化学成分 (%) 表 5.

元素	Co	C	Si	P	S	Fe	Cu	Zn	As
Ni9996标准	0.02	0.001	0.002	0.001	0.001	0.01	0.01	0.0015	0.0008
Ni9990标准	0.03	0.001	0.002	0.001	0.001	0.02	0.02	0.002	0.001
第三批	0.0106	0.0028	0.001	0.00010	0.00060	0.015	0.0064	0.0019	0.00075
第四批	0.0106	0.0027	0.001	0.00010	0.00064	0.015	0.0052	0.0013	0.00075
元素	Cd	Sn	Sb	Pb	Bi	Al	Mn	Mg	
Ni9996标准	0.0003	0.0003	0.0003	0.001	0.0003			0.001	
Ni9990标准	0.0008	0.0008	0.0008	0.001	0.0008			0.002	
第三批	0.00025	0.00019	0.00015	0.00073	0.00028	0.00045	0.00050	0.00055	
第四批	0.00024	0.00015	0.00013	0.00061	0.00028	0.00045	0.00050	0.00055	

从以上实际分析结果来看,两批电积镍元素均达到 Ni9996 的标准要求。下一步萃取试验过程中,通过调整萃取工艺参数,使萃余液中杂质元素进一步降低,满足高品质电积镍对元素的要求。

### 结束语

通过对常压浸出液萃取-镍电积联动试验可以得到以下结论:

(1) 新型萃取剂 C272 具有优良的镍钴分离能力,可使常压浸出溶液中钴降低至 0.02g / l 以下,化学稳定性好,水溶性好。

萃取过程中,皂化率应控制在 55%—60% 之间,温度控制在 40—55℃ 之间,采用均相皂化,否则,皂化率大于 60%,温度较低时,萃取过程中萃取箱内产生絮凝状物,阻碍试验进行。

(3) C272 对钙、镁较少萃取,萃取过程不出现硫酸钙沉淀,可用硫酸或硫酸钴做反萃液,比较适合硫酸介质体系。

(4) 与 P204、P507 比较,C272 萃取剂反萃铁容易,反萃液 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度在 100g / l 以下,即可反萃完全,耗酸低。

(5) 纯硫酸体系中进行镍电积生产时增加适量的 Na<sup>+</sup>,有利于槽电压的降低,从而有利于降低电耗。

(6) 铅阳极电解初期电容量从体系中铅离子的上升幅度得以明显反映,即每生产 1 吨电积镍体系的铅量增加 0.16Kg,但通过碳酸钡分段除铅能达到比较理想的除铅深度。

(7) 本次试验表明可研中镍电积各项参数是符合实际的。

### [参考文献]

- [1] 朱祖泽,贺家齐. 现代铜冶金学 [M]. 冶金工业出版社,2003.
- [2] 姚素平. 镍冶炼工艺在中国的优化和改进 [J]. 有色金属(冶炼部分),2008(6): 9-11
- [3] 张宇飞,使用过硫酸钠氧化除钴的实验研究,新疆有色金属,2012 年 第 7 期
- [4] 黄璐,从含镍钴废料中回收镍钴时 PH 对去除杂质的影响 [J],湿法冶金,2002(4)