

# 氢氧化镍中间品与硫化镍中间品的联合浸出<sup>①</sup>

付海阔<sup>1</sup>, 沈恒冠<sup>1</sup>, 刘一<sup>1</sup>, 赵喜太<sup>1</sup>, 段辉<sup>1</sup>, 陈龙<sup>1</sup>, 姜言清<sup>2</sup>, 廖玉俐<sup>1</sup>

(1.湖南中伟新能源科技有限公司,湖南长沙 410601; 2.山东中医药大学,山东济南 250355)

**摘要:**研究了氢氧化镍中间品和硫化镍中间品联合氧化还原浸出,得到适宜的浸出条件为:硫化镍中间品与氢氧化镍中间品质量比 1/10、反应初始酸度 4 mol/L、反应温度 90 ℃、反应液固比 2.0、反应时间 5 h,此条件下氢氧化镍中间品中锰浸出率和硫化镍中间品利用率分别达到 99.88% 和 79.50%,浸出渣可以返回继续还原浸出氢氧化镍中间品。该方法避免了氢氧化镍中间品单独浸出的还原剂消耗和硫化镍中间品单独浸出的氧化剂消耗,实现了氢氧化镍中间品和硫化镍中间品协同浸出,且操作简便,适于工业生产应用。

**关键词:**氢氧化镍;硫化镍;中间品;联合浸出;锰

**中图分类号:** TF111

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.01.024

**文章编号:** 0253-6099(2023)01-0110-04

## Leaching of Intermediate of Nickel Hydroxide with Synergetic Effect of Nickel Sulfide

FU Haikuo<sup>1</sup>, SHEN Hengguan<sup>1</sup>, LIU Yi<sup>1</sup>, ZHAO Xitai<sup>1</sup>, DUAN Hui<sup>1</sup>, CHEN Long<sup>1</sup>, JIANG Yanqing<sup>2</sup>, LIAO Yuli<sup>1</sup>  
(1. Hunan Zhongwei New Energy Technology Co Ltd, Changsha 410601, Hunan, China; 2. Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, Shandong, China)

**Abstract:** Research on redox leaching of intermediate of nickel hydroxide with synergetic effect of nickel sulfide was carried out, and optimum leaching conditions were obtained from tests, including intermediates of nickel sulfide and nickel hydroxide in a mass ratio of 1/10, initial acidity of 4 mol/L, temperature of 90 ℃, liquid and solid in a ratio of 2.0, and a reaction time of 5 h. Under such conditions, the leaching rate of manganese from nickel hydroxide can reach 99.88% and the utilization rate of nickel sulfide is also up to 79.50%. And the leaching residue can be returned as a reducing agent in the reduction and leaching of nickel hydroxide. By using this method, the consumption of both the reducing agent in leaching of nickel hydroxide and the oxidizing agent in leaching of nickel sulfide can be greatly reduced. In addition, the leaching of intermediate of nickel hydroxide can be achieved with synergetic effect of nickel sulfide, which is easy to operate and can be applied into industrial production.

**Key words:** nickel hydroxide; nickel sulfide; intermediate; synergetic leaching; manganese

硫酸镍的生产原料主要为红土镍矿和硫化镍矿<sup>[1]</sup>。我国镍资源短缺,以硫化镍矿为主,原料自给率严重不足,主要依赖进口。2014年前,国内企业主要从印度尼西亚、菲律宾等国家进口红土镍矿作为硫酸镍生产原料,但随着国外限制红土镍矿出口,镍原料类型转为红土镍矿湿法冶炼中间品,即混合氢氧化镍中间品(mixed nickel hydroxide precipitation,简称 MHP)或混合硫化镍中间品(mixed nickel sulfide precipitation,简称 MSP)。

氢氧化镍中间品一般通过红土镍矿加压或常压酸浸后采用液碱、石灰、氧化镁等中间品制备而成<sup>[2]</sup>,主成分为镍钴锰的碱式硫酸盐。在红土镍矿浸出液生产氢氧化镍中间品时,因为沉淀 pH 值较高,混合氢氧化镍中间品中的 Mn 被氧化,从而使氢氧化镍中间品具有较强的氧化性,其后续的酸溶多采用硫酸还原浸出,还原剂为双氧水<sup>[3]</sup>或亚硫酸钠<sup>[4]</sup>等。

硫化镍中间品一般通过红土镍矿加压或常压酸浸后采用硫化钠、硫化氢等中间品制备而成<sup>[5]</sup>,也有部

① 收稿日期: 2022-09-02

基金项目: 2018 年度湖南省科技厅创新创业技术投资项目(2018GK5013)

作者简介: 付海阔(1984—),男,河南杞县人,硕士,高级工程师,主要研究方向为镍钴湿法冶炼。

通信作者: 沈恒冠(1979—),男,浙江宁波人,硕士,高级工程师,主要研究方向为镍钴湿法冶炼。

分是钴湿法冶炼经过浸出、P204 萃取除杂、P507 镍钴分离钴后萃余液硫化沉淀的副产物<sup>[6]</sup>。硫化镍中间品主要通过加压氨浸、氧压浸出、氯气氧化浸出等方法处理,但存在加压浸出设备投入大、氯气氧化浸出渣中 S 难脱离的缺点<sup>[7]</sup>。

基于氢氧化镍中间品的氧化性和硫化镍中间品的还原性,本文在不加入外来氧化剂和还原剂的情况下,开展了氢氧化镍中间品与硫化镍中间品的氧化还原协同浸出研究。

## 1 试验

### 1.1 原料

氢氧化镍中间品来自力勤镍业(哈马黑拉)有限公司,硫化镍中间品来自湖南中伟新能源科技有限公司钴湿法冶炼生产线的副产品。采用原子吸收分光光度计测得原料中的主要成分见表 1。

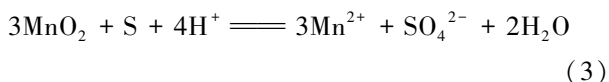
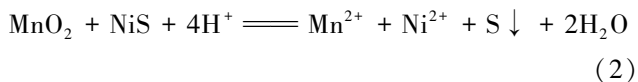
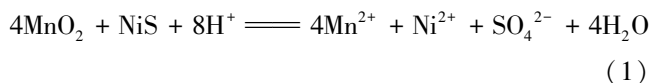
表 1 原料主要化学成分(质量分数) %

原料名称	干基				水分
	Ni	Co	Mn	Fe	
氢氧化镍中间品	31.36	3.73	6.60	0.12	54.80
硫化镍中间品	23.65	12.79	0.001 9	0.003 4	43.91

### 1.2 试验原理

试验发现,氢氧化镍中间品经无还原硫酸浸出, Ni、Co、Mn 浸出率分别为 99.76%、98.55%、17.74%, Ni、Co 基本浸出完全,渣中主要成分为 Mn,渣中含 Ni 0.85%、Co 0.62%、Mn 66.45%。文献[4]表明,氢氧化镍中间品无还原酸溶渣中 Mn 以四价锰( $MnO_2$ )形式存在。

根据氧化还原半反应电势电位,氢氧化镍中间品与硫化镍中间品联合浸出过程主要发生如下反应:



### 1.3 试验试剂和仪器

试剂:工业纯 98%浓硫酸。

仪器:JJ-1B 电动搅拌器, JHS-2/90 恒速数显控制器, SHZ-D (III) 循环水式真空泵, DL-1 万用电炉, WFX-120B 原子吸收分光光度计。

### 1.4 试验方法

取一定量的氢氧化镍中间品于 1 L 烧杯中,加入

适量的预先稀释好的硫酸溶液调浆,控制搅拌速率 250 r/min,在万用电炉上升温进行无还原浸出,反应 1 h 后加入适量的硫化镍中间品,联合浸出一定时间后,浆体通过真空抽滤进行固液分离并洗涤,得到滤液和滤渣。100 °C 下烘干滤渣,分析滤液和滤渣中的镍、钴、锰元素含量,计算氢氧化镍中间品锰元素浸出率和硫化镍中间品的利用率。因无还原酸浸过程中 Ni、Co 基本完全浸出,硫化镍还原效果可以通过 Mn 浸出率来体现,硫化镍利用率可以通过浸出渣中 Ni、Co 含量来体现。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 硫化镍中间品加入量对浸出过程的影响

氢氧化镍中间品加入量 360 g、初始酸度 4 mol/L、液固比 2.0、反应温度 90 °C、反应时间 5 h,硫化镍中间品加入量对浸出过程的影响如图 1 所示。

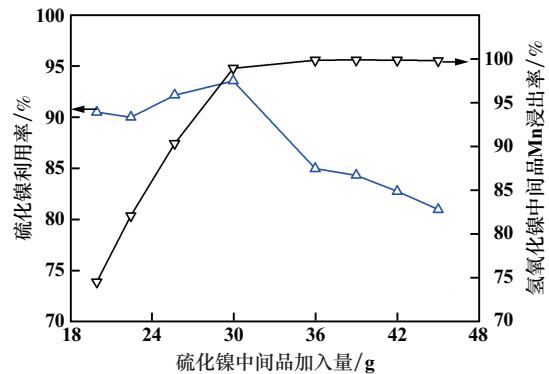


图 1 硫化镍中间品加入量对浸出过程的影响

从图 1 可以看出,在硫化镍中间品与氢氧化镍中间品的质量比小于 1/12 范围内,随着硫化镍中间品加入量增加,氢氧化镍中间品 Mn 浸出率大幅度增大;当硫化镍中间品与氢氧化镍中间品的质量比不小于 1/12 时,继续加入硫化镍中间品, Mn 元素浸出率变化不大;硫化镍中间品与氢氧化镍中间品质量比为 1/10 时, Mn 浸出率达到 99.86%,还原剂量已足够。而硫化镍中间品与氢氧化镍中间品的质量比大于 1/12 时,硫化镍利用率反而降低,这是由于继续加入硫化镍中间品,硫化镍中间品已过量,导致硫化镍中间品中 Ni、Co 元素无法通过氧化还原反应得以回收。为确保中间品完全浸出,后续选用硫化镍中间品加入量为 36 g,即硫化镍中间品与氢氧化镍中间品的质量比为 1/10。

### 2.2 反应时间对浸出过程的影响

氢氧化镍中间品加入量 360 g、初始酸度 4 mol/L、液固比 2.0、硫化镍中间品加入量 36 g、反应温度 90 °C,反应时间对还原浸出过程的影响如图 2 所示。

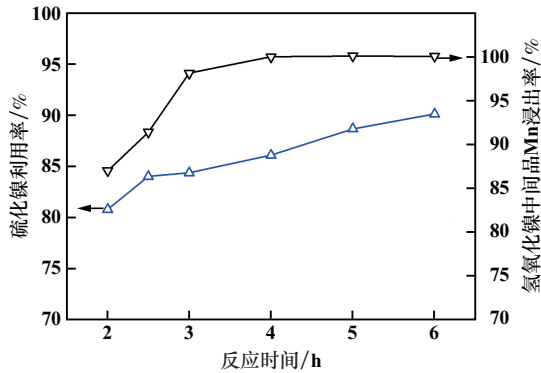


图2 反应时间对浸出过程的影响

从图2可以看出,反应时间不足4 h时,氢氧化镍中间品 Mn 浸出率随着反应时间增加而增加;反应时间达到4 h时,氢氧化镍中间品 Mn 浸出率达到99.88%;此后反应时间增加,浸出率变化不大。硫化镍利用率随着反应时间增加不断增大,即使在氢氧化镍中间品 Mn 浸出完全时,硫化镍利用率仍不断增大,主要是因为氢氧化镍中间品中 Mn 消耗殆尽时,硫化镍被溶液中的氧气氧化。为确保中间品的完全浸出,反应时间选择5 h。

### 2.3 反应温度对浸出过程的影响

氢氧化镍中间品加入量360 g、初始酸度4 mol/L、液固比2.0、硫化镍中间品加入量36 g、反应时间5 h,反应温度对浸出过程的影响如图3所示。

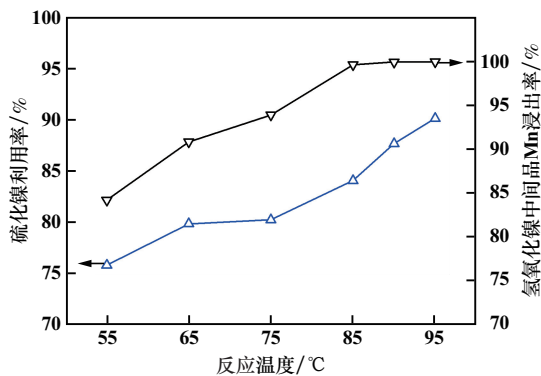


图3 反应温度对浸出过程的影响

由图3可以看出,反应温度小于85 °C时,氢氧化镍中间品 Mn 浸出率随反应温度升高而增加;温度达到85 °C时,氢氧化镍中间品 Mn 浸出率已达到了99.62%,继续升温,氢氧化镍中间品 Mn 浸出率基本不变。反应温度选择90 °C。

### 2.4 初始酸度对浸出过程的影响

氢氧化镍中间品加入量360 g、液固比2.0、硫化镍中间品加入量36 g、反应时间5 h、反应温度90 °C,初始酸度对还原浸出过程的影响如图4所示。

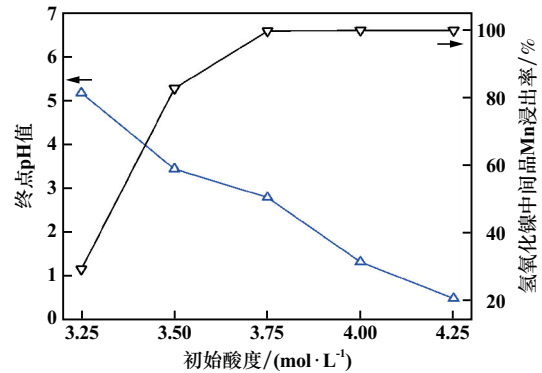


图4 初始酸度对浸出过程的影响

由图4可知,初始反应酸度小于3.75 mol/L时,随着初始反应浓度增加,氢氧化镍中间品 Mn 浸出率随之增大;初始反应酸度达到4 mol/L时,氢氧化镍中间品 Mn 浸出率可达到99.94%;继续增大初始反应酸度至4.25 mol/L,氢氧化镍中间品 Mn 浸出率基本不变而终点 pH 值降至0.5,此时 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 已过量,后端溶液除杂工序需加入大量碱。综合考虑,选择初始反应酸度4 mol/L。

### 2.5 液固比对浸出过程的影响

氢氧化镍中间品加入量360 g、初始反应酸度4 mol/L、硫化镍中间品加入量36 g、反应时间5 h、反应温度90 °C,液固比对浸出过程的影响如图5所示。

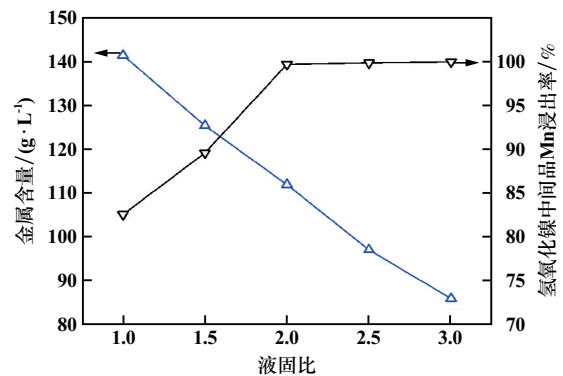


图5 反应液固比对浸出过程的影响

图5表明,液固比小于2.0时,氢氧化镍中间品 Mn 浸出率随液固比增大而增加;液固比为2.0时,氢氧化镍中间品 Mn 浸出率达到99.72%以上;继续提高液固比,Mn 的浸出率基本不变。这是因为,增大液固比,可以降低反应浆体黏度,增加2种固体颗粒之间、固体与 H<sup>+</sup> 之间的碰撞机会,提高反应速率。考虑到镍钴锰三元素金属含量浓度直接影响后端的蒸发结晶成本,为降低后续蒸发结晶成本,镍钴锰三元素金属含量浓度应尽可能大;同时考虑到镍钴锰三元素金属含量浓度过大会造成浸出液降温后除杂工艺过程的过饱和

结晶析出,需要将浸出液中镍钴锰三元素金属含量浓度控制在 100~120 g/L。因此,选择液固比为 2.0。

## 2.6 优化条件试验

通过上述条件试验,确定氢氧化镍中间品和硫化镍中间品联合浸出的优化条件为:氢氧化镍中间品 360 g,液固比 2.0,初始反应酸度 4 mol/L,硫化镍中间品 36 g,反应时间 5 h,反应温度 90 ℃。采用上述条件放大 5 倍进行 3 次平行试验,结果见表 2。

表 2 优化条件下试验结果

编号	浸出液		浸出渣/%				Mn 浸出率/%	NiS 利用率/%
	pH 值	金属含量/ (g · L <sup>-1</sup> )	渣率	Ni	Co	Mn		
1	1.22	112.83	2.35	26.04	13.95	0.30	99.89	78.78
2	1.27	107.88	1.99	29.11	13.86	0.37	99.88	79.95
3	1.20	101.18	2.12	27.51	14.19	0.36	99.88	79.78
平均	1.23	107.30	2.15	27.55	14.00	0.34	99.88	79.50

从表 2 可以看出,浸出液金属含量 107.30 g/L、pH 值 1.23 左右;总渣率 2.15%,浸出渣中主要成分为 Ni、Co,氢氧化镍中间品中 Mn 浸出率为 99.88%,Mn 基本浸出;硫化镍中间品的利用率即浸出率为 79.50%。

## 2.7 浸出渣的再利用

为确保氢氧化镍中间品完全浸出,本试验中硫化镍中间品相对过量。在优化条件下,氢氧化镍中间品中 Ni、Co、Mn 回收率接近 100%,而硫化镍中间品的利用率为 79.50%,也就是说剩余 20.50%的硫化镍中间品未参与反应,留在浸出渣中。

图 6 为硫化镍中间品和浸出渣的 X 射线衍射图谱。

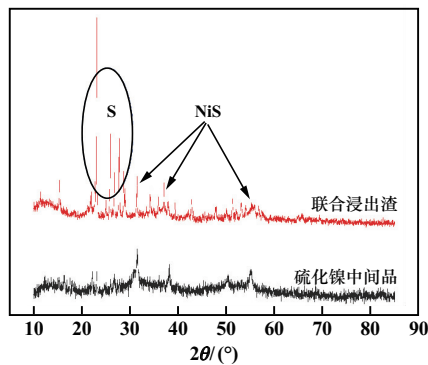


图 6 硫化镍中间品和浸出渣的 X 射线衍射图谱

由图 6 可以看出,除新生成的 S 单质外,浸出渣保留了硫化镍中间品中 NiS 晶体结构,即浸出渣同样具有还原性,可再次用于联合浸出。图谱中 S 单质为联合浸出过程中生成的过渡产品,根据反应式(3),S 单质仍可继续参与联合浸出。在实际生产过程中,将浸出液过滤后,未反应的硫化镍中间品返回联合浸出过程,可以提高硫化镍中间品的利用率和回收率。

## 3 结 论

1) 氢氧化镍中间品与硫化镍中间品联合浸出工艺避免了氢氧化镍中间品单独浸出的还原剂消耗和硫化镍中间品单独浸出的氧化剂消耗,实现了氢氧化镍中间品和硫化镍中间品协同浸出,运行成本较低。

2) 氢氧化镍中间品与硫化镍中间品联合氧化还原浸出的优化工艺条件为:硫化镍中间品与氢氧化镍中间品质量比 1/10、液固比 2.0、初始反应酸度 4 mol/L、反应时间 5 h、反应温度 90 ℃,此工艺条件下,氢氧化镍中间品中锰浸出率达到 99.88%,硫化镍中间品的利用率达到 79.50%。

## 参考文献:

- [1] 王亚秦,付海阔. 工业硫酸镍生产技术进展[J]. 化工进展, 2015, 34(8): 3085-3092.
- [2] Oustadakis P, Agatzini-Leonardou S, Tsakiridis P E. Nickel and cobalt precipitation from sulphate leach liquor using MgO pulp as neutralizing agent[J]. Minerals Engineering, 2006, 19: 1204-1211.
- [3] 周 通,冯建华,卢晓锋,等. 瑞典氢氧化镍高效浸出[J]. 研究材料导报, 2018, 32(S2): 382-385.
- [4] 王亚秦,王冬冬,付海阔,等. 一种红土镍矿浸出液的提纯方法: 201110151956.8[P]. 2011-06-08.
- [5] 李金辉,周友元,熊道陵,等. 硫化法分离红土矿中镍铁的研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(1): 47-50.
- [6] 李 俊,滕 浩,郑雅杰. 硫酸钴溶液深度净化工艺研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(3): 99-102.
- [7] 蒋开喜,王玉芳,郑朝振,等. 硫化镍加压浸出研究进展与应用[J]. 矿冶, 2018, 27(3): 45-50.

引用本文: 付海阔,沈恒冠,刘 一,等. 氢氧化镍中间品与硫化镍中间品的联合浸出[J]. 矿冶工程, 2023, 43(1): 110-113.