

氯气同步氧化除去混合镍盐溶液中铁钴^①

马宝军¹, 罗贯文², 占焕武¹, 沈钰珂², 兰星霞², 李奕龙¹, 蒋学先³, 孙丰龙², 陈爱良²

(1.南丹县南方有色金属有限责任公司,广西 南丹 547204; 2.中南大学 冶金与环境学院,湖南 长沙 410083; 3.桂林理工大学南宁分校,广西 南宁 530001)

摘要: 采用氯气同步氧化除去镍盐溶液中铁、钴,研究了氯气氧化过程中金属离子的电位及 pH 值变化规律,结合热力学分析,得到氯气同步除铁、钴的适宜电位区间,同时考察了 pH 值、温度等因素对除杂效果的影响。结果表明,反应温度对铁、钴去除率影响不大,pH 值对铁、钴去除率有较大影响。氯气一次氧化同时去除铁、钴的优化实验条件为:反应温度 50 °C、反应时间 140 min、搅拌速率 400 r/min、初始 pH 值 1.6、最高 pH 值 4.0~4.5、除铁段控制电位 0.62~0.64 V、除钴段控制电位 1.08 V,此条件下可以将混合镍盐溶液中铁、钴含量分别降至 0.4 mg/L、1 mg/L 以下,铁、钴去除率接近 100%,达到了国内某公司实际生产要求的指标(含铁小于 1 mg/L、含钴小于 2 mg/L),净化过程中镍的损失约 0.5%。

关键词: 镍溶液; 同步除杂; 氯气; 除铁; 除钴; 氯气氧化

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.02.022

文章编号: 0253-6099(2023)02-0097-05

Removal of Iron and Cobalt from Nickel Sulfate Mixture Solution by Oxidation with Chlorine

MA Baojun¹, LUO Guanwen², ZHAN Huanwu¹, SHEN Yuke², LAN Xingxia², LI Yilong¹, JIANG Xuexian³,
SUN Fenglong², CHEN Ailiang²

(1.Nandan Southern Nonferrous Metals Co Ltd, Nandan 547204, Guangxi, China; 2.School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 3.Guilin University of Technology at Nanning, Nanning 530001, Guangxi, China)

Abstract: The impurities of iron and cobalt in nickel sulfate mixture solution were removed by oxidation with chlorine, and the varying pattern for the potential of metal ions and pH value during the chlorine oxidation was investigated. Based on the thermodynamic analysis, the proper potential range for removing iron and cobalt was determined. Meanwhile, the effects of pH value, temperature among other factors on impurity removal were also investigated. Results show that the reaction temperature has little influence on the removal effect of iron and cobalt, but pH value can bring great impact. It is found that under the following optimal conditions, including reaction at 50 °C for 140 min, agitation at a rate of 400 r/min, pH value initially at 1.6 and maximally at 4.0–4.5, potential controlled within the range of 0.62–0.64 V for the stage of iron removal and at 1.08 V for the stage of cobalt removal, the content of iron and cobalt in the solution of nickel sulfate mixture can be reduced to less than 0.4 mg/L and 1 mg/L, respectively. It indicates that the removal rates of iron and cobalt approach 100%, meeting the requirement in the actual production of a domestic company (with iron content less than 1 mg/L and cobalt content less than 2 mg/L). Furthermore, the loss of nickel in this removal process is around 0.5%.

Key words: nickel solution; simultaneous impurity removal; chlorine; iron removal; cobalt removal; oxidation with chlorine

镍与铁、钴性质相似,铁、钴常伴于镍的矿产资源中^[1-2]。在镍冶炼生产中,铁、钴亦会与镍相伴^[3],为了

保证镍及镍盐品质,需除去镍溶液中铁、钴。

目前除铁的方法主要有中和水解法^[4]、针铁矿

① 收稿日期: 2022-10-27

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3902001); 广西科技重大专项(桂科 AA22067077, 2021AB26024); 崇左市科技计划项目(崇科 20220601)

作者简介: 马宝军(1970—),男,辽宁葫芦岛人,高级工程师,主要研究方向为绿色湿法炼锌技术。

通信作者: 蒋学先(1972—),男,广西桂林人,副教授,主要研究方向为冶金工程与环境保护。

法^[5-7]、黄钠铁钒法、萃取法^[8-9]等。从溶液中除钴一般采用中和水解法和溶剂萃取法^[10-11]；中和水解法是以氯气、臭氧^[12]或黑镍作为氧化剂使钴以 CoOOH 形式沉淀析出从而去除^[13]，萃取法则一般采用 P507 作为萃取剂，使溶液中的镍、钴分离。

尽管萃取法除杂效果较好^[14]，但考虑到残留有机物对镍及镍盐产品的影响，混合镍盐溶液的净化工艺大都先中和水解、黄钠铁钒法除铁，再氯气或黑镍除钴^[15-16]。该工艺流程长、镍损失大。本文对镍混合溶液进行同步除铁除钴研究，预期将溶液中铁、钴含量分别降至 1 mg/L 、 2 mg/L 以下。

1 实验原料与方法

1.1 实验原料

实验所用原料为国内某厂生产的混合镍盐溶液，其成分如表 1 所示。

表 1 镍盐溶液元素含量 g/L

| Ni | Fe | Co | Cu |
|-------|------|------|--------|
| 77.20 | 0.50 | 0.23 | <0.001 |

实验用试剂包括六水合硫酸镍、七水合硫酸钴、七水合硫酸亚铁、高锰酸钾、盐酸、无水碳酸钠、无水乙醇等，均为分析纯。

1.2 实验方法

取 200 mL 待反应溶液加入 400 mL 六孔圆口烧杯中，分别插入饱和甘汞电极（型号 232）、铂片电极、进气管、出气管、pH 计（型号 ST 2100）。在 DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器中加热，达到一定温度后通氯气氧化；反应结束后停止搅拌，过滤，用 XRD 分析滤渣物相成分，通过络合滴定或 ICP（iCAP-7200Radial）分析溶液中铁、钴、镍含量，并计算铁、钴去除率。

$$\eta = \frac{A \cdot C_M \cdot V_M}{C_{0,M} \cdot V_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 η 为金属去除率，%； A 为稀释倍数； C_M 为 ICP 测得的金属 M 溶液浓度， mg/L ； V_M 为金属 M 的滤液体积， mL ； $C_{0,M}$ 为原料中金属 M 的浓度， mg/L ； V_0 为初始溶液体积， mL 。

由于实验中万用表（VICTOR 70/86）测得电位为饱和甘汞电极电位，其实际电位由下式计算：

$$E = E_h + E_0 \quad (2)$$

式中 E 为实际电位， V ； E_h 为实验中万用表测得电位， V ； E_0 为饱和甘汞电极在不同温度下的标准电位， V ，查表知，饱和甘汞电极在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的标准电位为 0.21 V 。

2 实验结果与讨论

2.1 氯气氧化 Fe(II) 时 E_h 及 pH 值变化规律

在溶液温度 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 Fe^{2+} 浓度 0.1 mol/L 、反应时间 50 min 、搅拌速率 400 r/min 、初始 pH 值 1.5 条件下，考察了氯气将硫酸体系中 Fe(II) 氧化为 Fe(III) 的 E_h 及 pH 值随氧化时间的变化，结果如图 1 所示。从图 1 可知，由饱和甘汞电极-铂片电极测得的氯气氧化除铁的溶液电位 E_h 在 $0.41 \sim 0.43 \text{ V}$ (vs SCE) 之间。

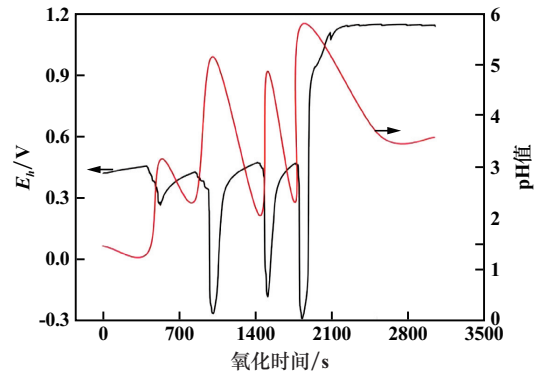
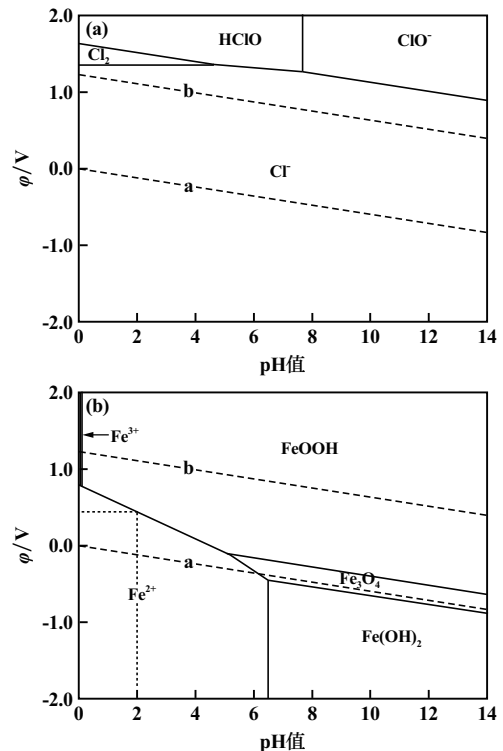


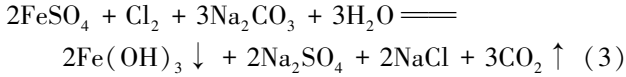
图 1 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液中 E_h (vs SCE) 及 pH 值与氧化时间的关系

$70 \text{ }^\circ\text{C}$ 时氯气氧化 Fe(II) 的理论反应 φ -pH 关系见图 2。由图 2 可见，当 pH 值大于 2、溶液电位大于 0.4 V 即可将 Fe(II) 有效地氧化并以 FeOOH 形式沉淀，具体反应见式(3)。



(a) $\text{Cl-H}_2\text{O}$ 体系；(b) $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 体系

图 2 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 时氯气氧化 Fe(II) 的理论反应 φ -pH 关系



从式(3)可以看出, Fe(III)的形成与溶液中的 OH⁻ 浓度有关。由图 1 可知, 反应过程中共加入 Na₂CO₃ 溶液调节 pH 值 4 次, 反应 pH 值控制在 2.0~5.3 之间, 对比图 2 发现, 电位低峰对应 pH 值高峰。由于溶液中 Fe(III) 不断与 OH⁻ 反应生成 Fe(OH)₃, 溶液电位达到最低点后不断回升至 Fe(II) 氧化为 Fe(III) 的电位。当 Fe(II) 全部氧化为 Fe(III) 后, 溶液电位最终上升到 1.1 V(vs SCE), 为氯气溶于水生成氯离子的氧化还原电位。

2.2 氯气氧化 Co(II) 时 E_h 及 pH 值变化规律

在温度 70 °C、Co²⁺ 浓度 0.05 mol/L、反应时间 59 min、搅拌速率 400 r/min、初始 pH 值 2.3 条件下, 考察了氯气将硫酸体系中 Co(II) 氧化为 Co(III) 的 E_h 及 pH 值变化情况, 结果如图 3 所示。

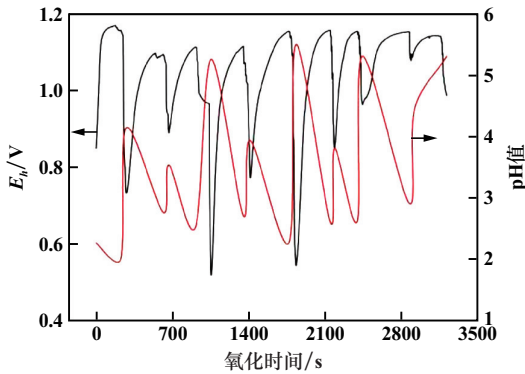
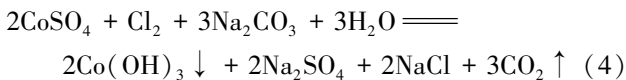


图 3 CoSO₄·7H₂O 溶液中 E_h(vs SCE) 及 pH 值与氧化时间的关系

从图 3 发现, 氯气氧化 Co(II) 的溶液电位 E_h 最高为 1.15 V(vs SCE), 考虑到电极误差, 该电位对应氯气生成氯离子的氧化还原电位。

图 4 为 70 °C 时 Co-H₂O 体系理论反应 φ-pH 关系图。由图 4 可见, 溶液 pH 值 4~6 时, 控制反应电位在 0.78~1.2 V 之间, 即可保证将 Co(II) 氧化为 Co(III), 并生成 CoOOH, 具体反应见式(4)。



由图 3 可知, 反应过程 pH 控制在 2.6~5.2 之间, 共调节 pH 值 9 次, 分别对应 9 个电位凹峰, 与除铁过程相同, Co³⁺ 与 OH⁻ 反应生成沉淀并产生 H₂SO₄, 导致溶液电位迅速回升。通过多次调节 pH 值控制电位, Co²⁺ 全部被氧化为 Co³⁺ 并沉淀除去, 此时溶液电位上升到氯气水解氧化还原电位。

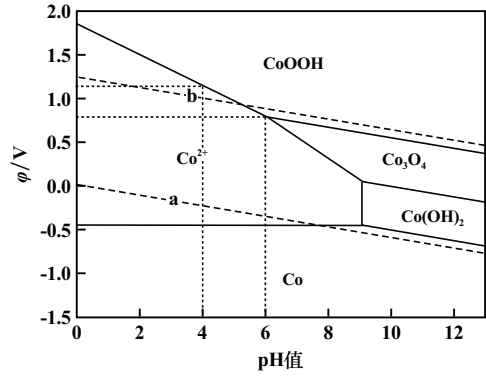


图 4 70 °C 时 Co-H₂O 体系理论反应 φ-pH 关系

2.3 氯气氧化 Ni(II) 时 E_h 及 pH 值变化规律

在温度 70 °C、Ni²⁺ 浓度 0.25 mol/L、反应时间 62 min、搅拌速率 400 r/min、初始 pH 值 5.2 条件下, 考察了氯气将硫酸体系中 Ni(II) 氧化为 Ni(III) 的 E_h 及 pH 值变化情况, 结果如图 5 所示。

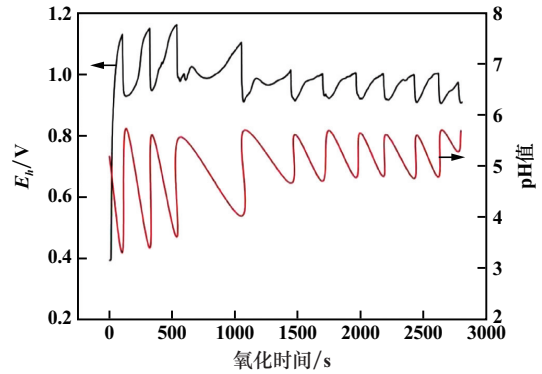
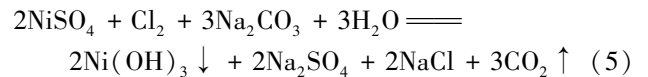


图 5 NiSO₄·6H₂O 溶液中 E_h(vs SCE) 及 pH 值与氧化时间的关系

由图 5 可知, 控制溶液最低电位 E_h 在 0.90~0.95 V(vs SCE), 同时对应最高 pH 值在 5.5 以上时, Ni²⁺ 开始氧化并形成黑色沉淀, 滤渣烘干称量, 重 1.215 g。

图 6 为 70 °C、Ni-H₂O 系理论反应 φ-pH 图。由图 6 可知, 当使用氯气作为氧化剂, 水解电位 φ 约为 1.36 V、溶液 pH 值 4.4 左右时, Ni²⁺ 氧化沉淀生成 NiOOH。当 pH 大于 4.4, 溶液中会发生以下反应:



为了进一步探究 Ni(II) 开始氧化并生成沉淀的电位及 pH 值, 为后续实验及生产提供理论指导, 进行了下述实验。

取 200 mL 浓度 0.25 mol/L 的 NiSO₄·6H₂O 溶液于反应烧杯中, 在温度 70 °C、反应时间 79 min、搅拌速率 400 r/min、初始 pH 值 5.5 条件下, 考察了硫酸体系中 Ni(II) 氧化为 Ni(III) 的溶液电位变化情况和 pH

值范围,结果如图7所示。

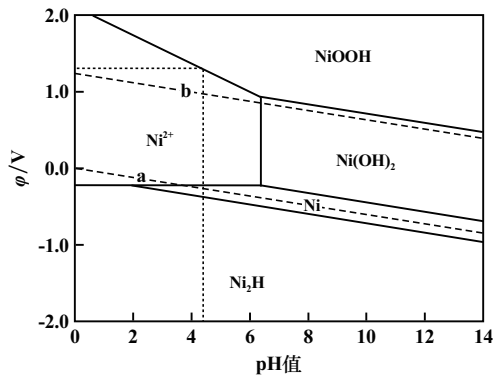


图6 70 °C 时 Ni-H₂O 体系理论反应 φ-pH 关系

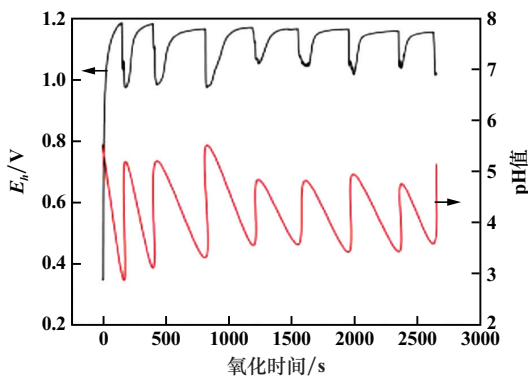


图7 NiSO₄ · 6H₂O 溶液中 E_h(vs SCE) 及 pH 值与氧化时间的关系

由图7可知,反应过程中前3次调节 pH 值至 5.2 左右,溶液电位最低 0.97 V;之后保持 pH 值不超过 5.0 并且电位在 1.0~1.17 V(vs SCE),该条件下溶液全程基本保持绿色透明。滤渣烘干称量为 0.014 g,镍损失量大大减少。

实际生产中应尽量避免镍的损失,因此在氯气氧化除铁、钴过程中应保持 pH 值不超过 5.0,防止 Ni(II) 氧化沉淀进入渣相。

2.4 pH 值对混合溶液中氯气氧化除铁钴的影响

量取 200 mL 溶液,在反应时间 105 min、搅拌速率 400 r/min、初始 pH 值 1.6、温度 70 °C 条件下,考察了 pH 值对溶液中氯气氧化除铁钴效果的影响,结果如图8所示。

由图8可见,pH=3 时除铁率 99.3%,溶液中含铁量从 540 mg/L 降至 3.4 mg/L;随着 pH 值升高,溶液中铁含量进一步降低,pH 值 3.5 时,溶液含铁 0.2 mg/L,除铁率 99.96%,能满足电解镍生成要求。pH 值小于 3.5 时,钴基本未被除去;随着 pH 值升高,溶液中钴含量迅速降低,当 pH 值 4.0 时,除钴率 99.10%,溶液中钴浓度为 1.2 mg/L,能满足电解镍生成要求。

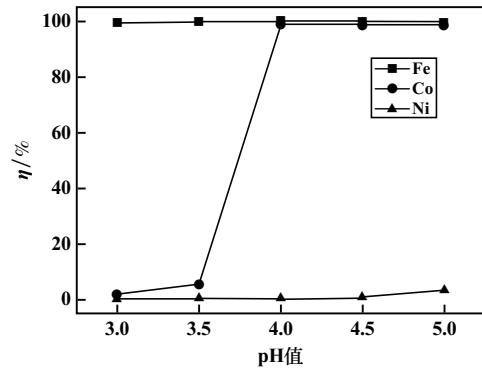


图8 不同 pH 值下氯气氧化除铁钴效果

2.5 温度对氯气氧化除铁钴的影响

量取 200 mL 溶液,在反应时间 105 min、搅拌速率 400 r/min、初始 pH 值 1.6、最高 pH 值小于 5.2 条件下,考察了温度对溶液中氯气氧化除铁钴效果的影响,结果如图9所示。

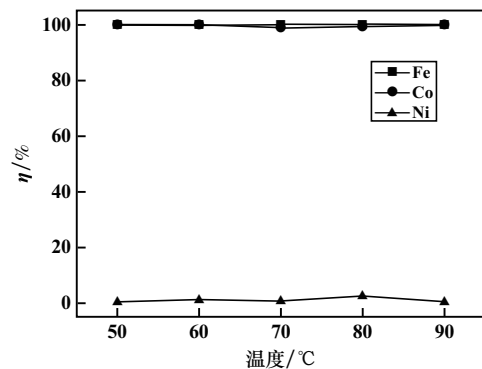


图9 不同温度下氯气氧化除铁钴效果

由图9可知,温度对氯气氧化除铁钴效果的影响不大,在实验范围内,除铁率接近 100%,除钴率达 99.97% 以上,溶液中铁、钴含量均满足电解镍生产要求;同时体系中镍损失在 0.5% 左右。选择氧化温度为 50 °C。

2.6 优化条件实验

量取 200 mL 溶液,在反应温度 50 °C、反应时间 140 min、Na₂CO₃ 溶液浓度 100 g/L(用于调节 pH 值)、搅拌速率 400 r/min、初始 pH 值 1.6、最高 pH 值小于 4.8 条件下,考察了优化条件下溶液中的铁钴脱除效果,结果如图10所示。

从图10可知,在优化条件下,除铁段溶液测量电位 E_h=0.40~0.43 V(vs SCE),即实际电位 E=0.61~0.64 V,除钴实际电位保持在 1.08 V 以上即可。最终铁、钴去除率接近 100%,完全满足生产要求,同时镍损失在 0.5% 左右。该部分损失的镍进入沉淀渣中,形成含镍铁钴渣。经过酸溶、稀释、ICP 分析渣中元素含量,结果如表2所示。

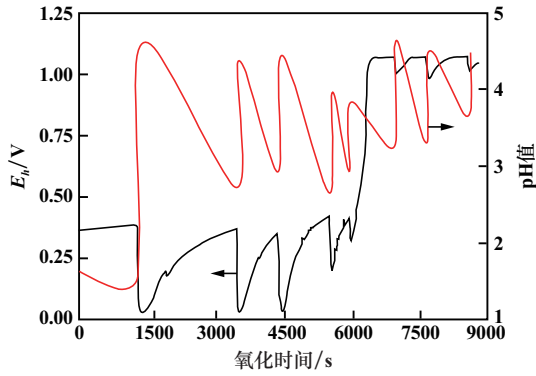


图 10 优化条件下溶液中 E_h (vs SCE) 及 pH 值与氧化时间的关系

表 2 沉淀渣元素含量(质量分数) %

| Ni | Co | Fe |
|------|------|------|
| 13.2 | 24.5 | 54.3 |

从表 2 可知,铁钴渣主要含铁、钴、镍 3 种元素,渣中 Ni/Co 比为 1:1.9,远低于某公司除钴渣中 Ni/Co 比(3:1)。对铁钴渣进行 XRD 分析,结果如图 11 所示。

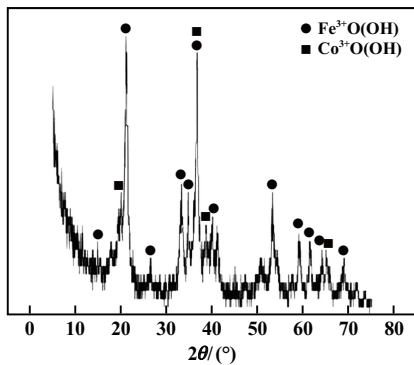


图 11 溶液沉淀渣的 XRD 图

从图 11 可知,铁钴渣中铁和钴分别以羟基氧化铁和羟基氧化钴形式存在,未在 XRD 衍射图中发现镍的相关化合物。

3 结 论

采用氯气一次氧化同时去除铁、钴的优化实验条件为:反应温度 50 ℃、反应时间 140 min、搅拌速率 400 r/min、初始 pH 值 1.6、最高 pH 值 4.0~4.5、除铁段

控制电位 0.62~0.64 V、除钴段控制电位 1.08 V,此条件下可以将混合镍盐溶液中铁、钴含量分别降至 0.4 mg/L、1 mg/L 以下,铁、钴去除率接近 100%,达到了国内某公司实际生产要求的指标(含铁小于 1 mg/L,含钴小于 2 mg/L),净化过程中镍的损失约 0.5%。

参考文献:

- [1] 陈素秋. 镍的性质及用途[J]. 重有色冶炼, 1980(10):59-62.
- [2] 任 鑫,陈其慎,邢佳韵,等. 2021—2035 年全球硫酸镍供需形势分析[J]. 中国矿业, 2021,30(9):1-7.
- [3] 董海刚,郭宇峰,姜 涛,等. 从含铁镍冶金渣中回收磁铁矿的研究[J]. 矿冶工程, 2008(1):37-39.
- [4] 阳卫军,屈晓娟,朱利军. 低品位软锰矿浸出液中铁的去除方法研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2014,41(1):107-111.
- [5] Loan M, Parkinson G, Newman M, et al. Iron oxy-hydroxide crystallization in a hydrometallurgical residue[J]. Journal of Crystal Growth, 2002,235(1-4):48488.
- [6] Belous A G, Pashkova E V, Elshanskii V A, et al. Effect of precipitation conditions on the phase composition, particle morphology, and properties of iron (III,II) hydroxide precipitates[J]. Inorganic Materials, 2000,36(4):343-351.
- [7] 邓永贵,陈启元,尹周澜,等. 锌浸出液针铁矿法除铁[J]. 有色金属, 2010,62(3):80-84.
- [8] 李学鹏. M5640+P204+P507 萃取净化镍电解液[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(12):15-17.
- [9] 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.
- [10] 孙亚丽,李 涛,黄 新,等. 钴溶液中除铁工艺的研究[J]. 化学工程师, 2008(11):4-6.
- [11] 彭学斌,田 林,翟忠标,等. Cyanex 272 萃取分离硫酸钴溶液中镍钴的试验研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(6):127-130.
- [12] 田庆华,辛云涛,姚 标,等. 锌湿法冶金过程中臭氧氧化沉淀除去微量钴[J]. 中国有色金属学报, 2013,23(4):1140-1144.
- [13] 程来星,康立武. 电镍钴渣氧化除铁的试验研究[J]. 矿冶工程, 2014,34(2):94-96.
- [14] LUO L, WEI J H, WU G Y, et al. Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solution using PC88A[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006,16(3):687-692.
- [15] 贾玉斌,王鹏伟. 阜康镍湿法冶金过程的除杂质方法机理分析[J]. 新疆有色金属, 2003(3):24-25.
- [16] 张魁芳,刘志强,钟晓聪,等. 高镁低品位铜镍矿氧压硫酸浸出液综合回收研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(4):90-94.

引用本文: 马宝军,罗贯文,占煥武,等. 氯气同步氧化除去混合镍盐溶液中铁钴[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):97-101.