

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.08.005

粗制氢氧化镍钴(MHP)两段浸出工艺研究

张学东,王海北,刘三平,郑朝振,秦树辰,
邓超群,周起帆,王玉芳

(矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

摘要:为了更高效地从粗制氢氧化镍钴中浸出镍、钴,采用两段浸出工艺,以瑞木粗制氢氧化镍钴为原料浸出镍、钴,考察一段浸出 pH、温度、浸出时间,以及二段浸出硫酸加入量和时间对镍、钴、锰浸出效果的影响。研究得出:在一段浸出温度 70 ℃、pH=2.0~2.5、浸出时间 1.5 h,二段浸出硫酸加入量为一段硫酸加入量的 50%~70%的条件下,镍、钴浸出效果最好,分别可以达到 100%和 98.99%,锰的浸出率可以抑制在 36.82%,此时渣率为 5.32%,渣中钴和锰元素含量分别为 0.71%和 55.55%,两段总的酸耗在 760 kg/t 左右。根据小试条件进行 300 kg/d 连续扩大试验,结果可以达到小试的浸出效果。

关键词:粗制氢氧化镍钴;镍;钴;浸出率;扩大试验

中图分类号:TF815;TF816

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2023)08-0032-05

Study on Two Stage Leaching Process of Crude Nickel Cobalt Hydroxide (MHP)

ZHANG Xue-dong, WANG Hai-bei, LIU San-ping, ZHENG Chao-zhen,
QIN Shu-chen, DENG Chao-qun, ZHOU Qi-fan, WANG Yu-fang

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: In order to extract nickel and cobalt from crude nickel cobalt hydroxide more efficiently, two-stage leaching process was used to leach nickel and cobalt from Ruimu crude nickel cobalt hydroxide (MHP). The effects of pH value, temperature and time of first-stage leaching, and sulfuric acid dosage and time in second-stage leaching on the leaching effect of nickel, cobalt and manganese were investigated. The results show that under the conditions of the first stage leaching temperature of 70 ℃, pH value of 2.0—2.5, leaching time of 1.5 h, and sulfuric acid addition of second stage is 50%—70% of the first stage, the nickel and cobalt leaching effect is the best, which can reach 100% and 98.99% respectively, manganese leaching rate can be inhibited at 36.82%, and the slag rate is 5.32%. The cobalt and manganese content in slag is 0.71% and 55.55%, respectively. The total acid consumption is about 760 kg/t. According to the conditions of the small-scale experiment, the continuous expansion test results of 300 kg/d can achieve the leaching effect of the small-scale test.

Key words: crude nickel and cobalt hydroxide; nickel; cobalt; leaching rate; expansion test

收稿日期:2023-04-03

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1907403)

作者简介:张学东(1992-),男,硕士,助理工程师

随着国民经济的快速发展,镍、钴的需求与日俱增^[1]。目前,镍、钴作为重要的战略金属,已经被广泛应用于一些高性能合金、催化剂和一些设备关键零部件中;此外,近年来新能源汽车的迅猛发展,使得三元锂离子电池快速发展,这也大大增加了硫酸镍、硫酸钴的需求量^[2]。

含镍矿石主要分为硫化镍矿和红土镍矿两类,储量分别占到 30%和 70%左右,由于红土镍矿储量丰富且硫化矿资源日益减少,红土镍矿冶炼在未来有很大的发展潜力^[3]。因此,以红土镍矿冶炼中间产物粗制氢氧化镍钴(MHP)为原料浸出制备电池级硫酸镍和硫酸钴,将成为主要途径之一。目前,粗制氢氧化镍钴主要通过“酸溶浸出一萃取除杂工艺”制备得到硫酸镍和硫酸钴^[4-5]。

本研究以瑞木氢氧化镍钴为原料,采用两段浸出的方法高效浸出镍、钴。研究了一段浸出 pH、温度、浸出时间和二段浸出硫酸加入量对镍钴浸出效果的影响,对工艺参数进行优化,并且进行两段浸出工艺的连续扩大试验,验证小试的参数。

1 试验

1.1 原料与试剂

原料粗制氢氧化镍钴(MHP)购自巴布内亚新几内亚瑞木公司。将购买的原料进行混样,并取综合样,如图 1 所示,每一格各取等量的样品。将取好的样品放入烘干箱内 120 ℃烘干至恒重后,对其进行化学成分分析,主要元素含量为(%):Ni 40.85、Co 3.92、Mn 5.25、Mg 1.46、Fe 0.08、Zn 0.73、Cu 0.10、Al 0.24、Ca 0.15、Cr 0.02。可以看出,样品含量较多的元素为 Ni、Co、Mn 和 Mg,Fe 元素和 Al 元素的含量较少。所用试剂为硫酸(分析纯,质量分数 98%)。

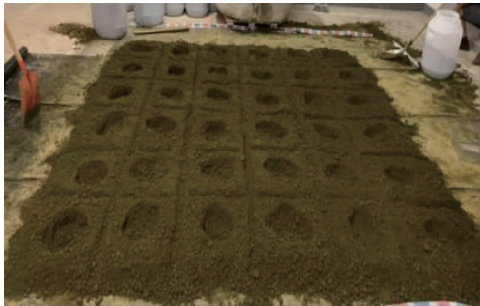


图 1 混样取样图

Fig. 1 Mixed sample sampling diagram

1.2 试验方法

图 2 为粗制氢氧化镍钴(MHP)两段浸出的工艺流程图。先进行一段浸出,液固分离后,一段浸出液为制备的浸出液,一段浸出渣作为二段浸出的原料,进行二段浸出,然后液固分离后,二段溶液液返回到一段浸出过程,二段浸出渣洗涤后,一部分洗液也返回到一段浸出,这样能保证残酸的利用率。在进行两段浸出试验前,先进行一段浸出试验,以确定一段浸出的综合试验条件,然后根据一段试验效果进行二段试验条件探索。

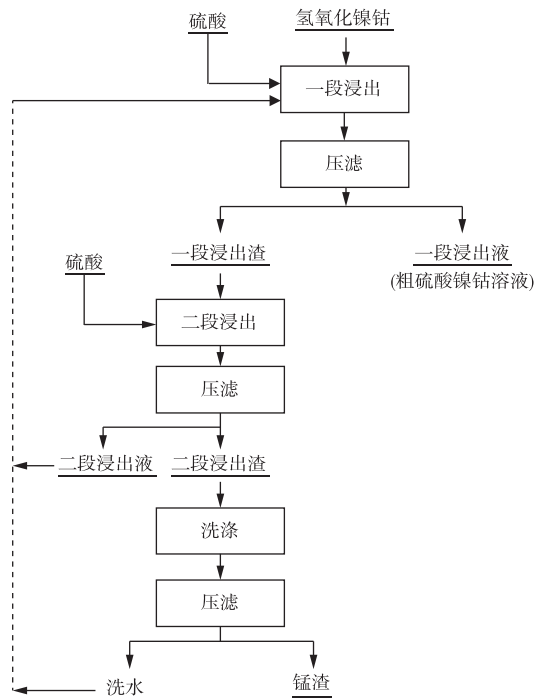


图 2 工艺流程图

Fig. 2 Process flow chart

一段浸出具体操作步骤:取一定量的 MHP 和水放入烧杯中浆化后,将烧杯放入设置一定温度的恒温水浴锅,利用搅拌桨搅拌;称取一定量的硫酸,在固定时间内加入,进行浸出过程;到达浸出时间后,利用真空泵进行抽滤,固液分离,得到的浸出渣洗涤、烘干后分析;浸出液直接取样分析。

二段浸出具体操作步骤:取一段浸出渣和水按照设定的液固比进行浆化,同一段浸出步骤一样,放入恒温水浴锅,加入设定的硫酸量,一定时间内加完,进行浸出;液固分离后,二段渣和浸出液均送分析。

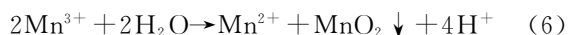
2 结果与分析

2.1 浸出原理

利用硫酸浸出粗制氢氧化镍钴(MHP),镍、钴和锰元素发生的反应如下:



锰元素的浸出反应相对于镍钴元素的反应更为复杂^[6]。瑞木粗制氢氧化镍钴主要通过红土镍矿加压后浸出液中和沉淀制备得到,在沉淀过程中 Mn^{2+} 沉淀生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$,锰的二价氢氧化物极易被氧化,进而生成 $\text{MnO}(\text{OH})$ 。在硫酸浸出过程中由 $\text{MnO}(\text{OH})$ 生成的 Mn^{3+} 不稳定,歧化生成 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} ,最终渣中锰元素的存在形式为 MnO_2 ,具体反应如下:



形成的 MnO_2 沉淀容易包裹镍钴元素而降低镍钴元素的浸出率,一般情况下可以加入还原剂,如过氧化氢等,将 MnO_2 还原为 Mn^{2+} 进入溶液,从而提高浸出率^[7]。但锰元素也会大量进入溶液,对后续萃取除杂工序带来更大压力。本研究在不加还原剂的条件下,采用两段浸出工艺,既可以高效浸出镍钴,又能抑制锰元素的浸出。

2.2 粗制氢氧化镍钴(MHP)一段浸出

在固定转速和液固比条件下,分别把pH、温度、浸出时间作为变量,考虑到后续实际工业应用,液固比选取为3.8,此时浆料流动性适合连续浸出进料出料。

2.2.1 pH的影响

在浸出时间1.5 h、搅拌转速300 r/min、温度70℃、液固比3.8的条件下,浸出pH对MHP浸出

率的影响如图3a所示。可以看出,与Mn元素的浸出率相比,Ni和Co元素的浸出率相对较为稳定。选取最佳浸出条件时,考虑到减轻后续萃取除杂的压力,杂质元素Mn的浸出尽可能低,同时Ni和Co元素尽可能高;pH在2.0~2.5的区间内,Ni、Co和Mn元素的浸出率分别为98.19%、85.97%和11.27%。此时,Mn元素浸出率已经很低的情况下,Co和Mn元素的浸出率仍然在一个较高的值,因此选取pH在2.0~2.5较为合适。

2.2.2 浸出温度的影响

在浸出时间1.5 h、搅拌转速300 r/min、pH为2.0~2.5、液固比3.8的条件下,浸出温度对MHP浸出率的影响如图3b所示。粗制氢氧化镍钴(MHP)与硫酸的反应实际上是碱与酸的中和反应,属于放热反应。在加入硫酸的过程中,利用温度计测量溶液温度,发现反应放出的热量可以将溶液加热到70℃左右。从室温至70℃的范围内,Ni和Co元素的浸出变化不大;在70℃时,Mn的浸出率为11.27%,Ni的浸出率达到98%左右,Co的浸出率在86%左右,可以达到较好的效果。浸出温度选取70℃较为合适,一方面此温度为自热可维持的温度;另一方面,此温度产生的溶液可以直接进行除Fe、Al,无需再加热,减少了能耗成本。

2.2.3 浸出时间的影响

在搅拌转速300 r/min、温度70℃、pH在2.0~2.5、液固比3.8的条件下,浸出时间对MHP浸出率的影响如图3c所示。在0.5~2 h的时间范围内,Ni和Co浸出率分别在98%和85%以上;Mn浸出率随浸出时间的增加先逐渐减小,在1.5 h时达到最低为11.27%,之后随着时间延长到2 h,Mn浸出率出现突增,从11.27%增加到28.4%;与此同时,Co的浸出率也增加了,Mn和Co元素呈现一个正相关的关系。以上分析可知,选择1.5 h的浸出时间较为合适。

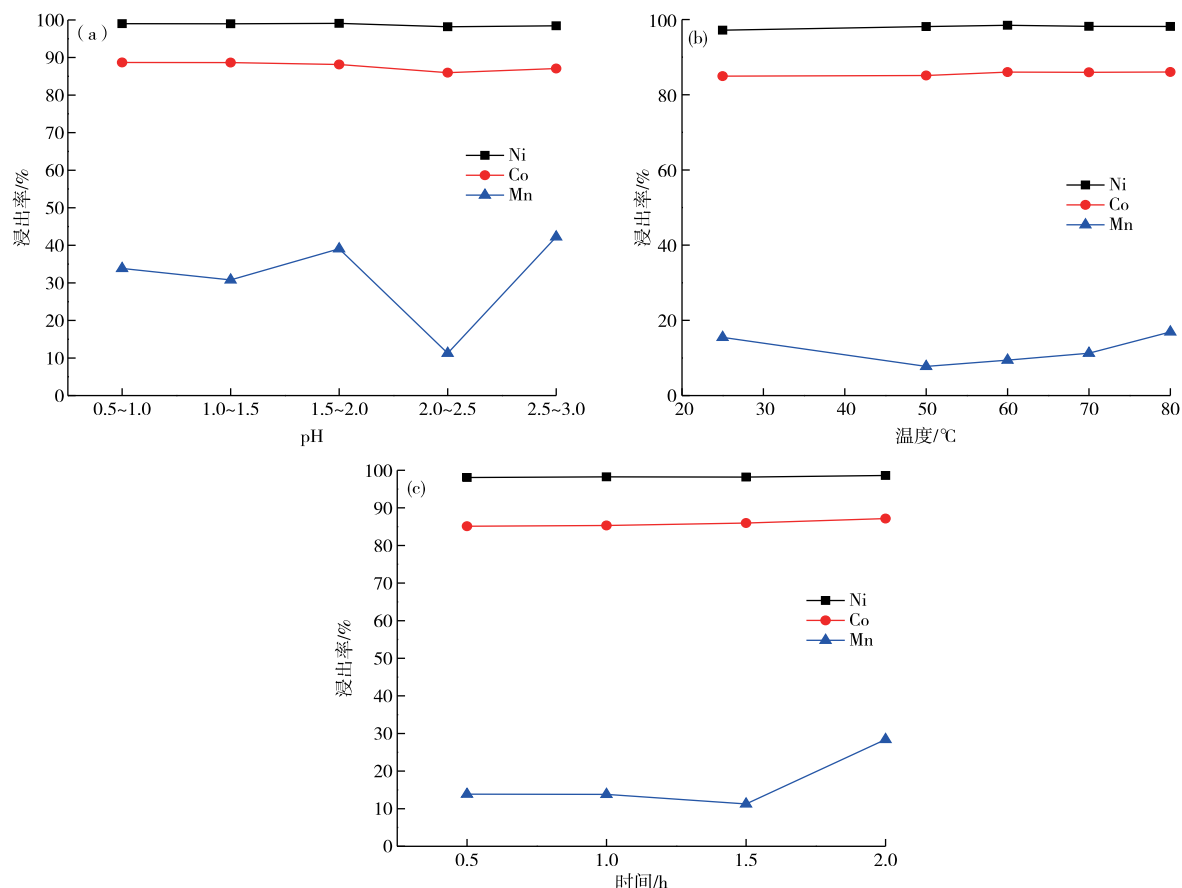


图3 pH(a)、温度(b)、时间(c)对MHP浸出的影响

Fig. 3 Effects of pH value (a), temperature (b) and time (c) on leaching rate of MHP

2.3 粗制氢氧化镍钴(MHP)二段浸出

固定一段浸出试验条件为:搅拌转速 300 r/min、温度 70 °C、pH 在 2.0~2.5、液固比 3.8,开展二段硫酸加入量(20%~80%)对浸出率影响的试验,结果如图 4 所示。由于 Ni 在一段浸出过程中的浸出率已经很高,二段浸出过程硫酸加入量的影响已经不大, Ni 在 1 h 和 2 h 的浸出率曲线重合;而硫酸加入量对于 Co 和 Mn 浸出率的影响较为明显,随着硫酸添加比例的增加, Co 的浸出率增加,对比 1 h 和 2 h 的 Co 浸出率曲线,浸出时间延长 Co 的浸出率也增加;当硫酸加入量为一段酸用量的 50% 时, Mn 的浸出率最低,为 36.82%,渣中锰元素含量为 55.55%;Co 浸出率为 98.86%,残渣中 Co 元素含量为 0.71%,浸出效果较好。既达到了较高的 Co 浸出率,又抑制了杂质 Mn 的浸出。硫酸加入量小于 70% 时, Mn 浸出率变化并不剧烈,当硫酸加入量由 70% 提高到 80% 时, Mn 的浸出率急剧增加,最适合的二段硫酸加入量选择为 50%~70%。综合考虑选择二段硫酸加入量为 50%。

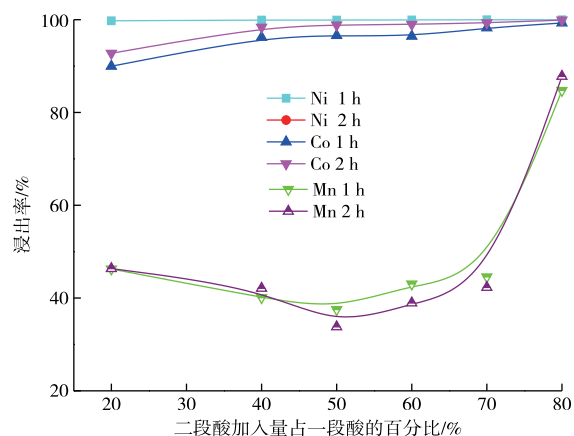


图4 硫酸加入量对浸出率的影响

Fig. 4 Effects of sulfuric acid addition on leaching rate

根据以上试验确定的一段、二段浸出试验条件,进行 300 kg/d 粗制氢氧化镍钴(MHP)湿料规模的连续扩大试验(图 5),连续扩大试验结果表明,镍、钴的浸出率均可以达到 99% 以上,锰的浸出率为 40%,

可以达到小试的结果。同时,连续扩大试验还将“两段浸出—中和除铁铝—P204萃取除杂—P507萃取

镍钴镁分离”工序打通,最终产出合格的电池级硫酸镍和硫酸钴。

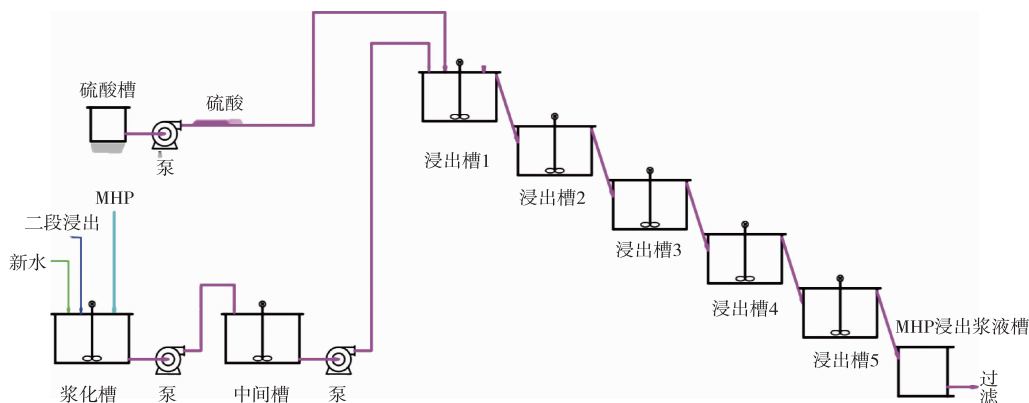


图5 粗制氢氧化镍钴(MHP)连续浸出示意图

Fig. 5 Schematic diagram of continuous leaching of crude nickel cobalt hydroxide (MHP)

3 结论

1)粗制氢氧化镍钴(MHP)两段浸出镍钴的优化试验条件为:一段浸出温度 70 ℃、pH 为 2.0~2.5、浸出时间 1.5 h,二段浸出硫酸加入量为一段硫酸加入量的 50%~70%,两段总的酸耗 760 kg/t 左右。在此优化条件下,镍、钴的浸出率分别可以达到 100%和 98.99%,锰的浸出率抑制在 36.82%,渣中含锰达 55.55%,渣率为 5.32%,产出的浸出渣可以用作锰精矿提取锰元素。

2)各工序连续扩大试验效果良好,最终产出合格的电池级硫酸镍和硫酸钴。

参考文献

- [1] 刘三平,蒋开喜,王海北,等.红土镍矿常压—加压两段联合浸出新工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2014(11):12-15.
LIU S P, JIANG K X, WANG H B, et al. Study of two-stage leaching process for nickel laterite ore[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014 (11): 12-15.
- [2] 聂超群,王旭滨,李博,等.红土镍矿浸出液除杂制备氢氧化镍[J].过程工程学报,2019,19(4):721-727.
NIE C Q, WANG X B, LI B, et al. Impurity removal from leaching solution of laterite nickel ore and preparation of nickel hydroxide [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(4): 721-727.
- [3] 武兵强,齐渊洪,周和敏,等.红土镍矿湿法冶金工艺现状及前景分析[J].中国冶金,2019(11):1-5.
WU B Q, QI Y H, ZHOU H M, et al. Status and prospect analysis of hydrometallurgical processes of laterite nickel ore [J]. China Metallurgy, 2019 (11): 1-5.
- [4] 唐思琪,雷福伟,邵金玲.粗制氢氧化镍羰基法提纯技术研究[J].中国有色冶金,2014,43(6):23-27.
TANG S Q, LEI F W, SHAO J L. Study on purification technology of crude nickel hydroxide with carbonyl method [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2014, 43(6): 23-27.
- [5] 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(增刊2):382-385.
ZHOU T, FENG J H, LU X F, et al. Study on high efficiency leaching of Ramu nickel hydroxide [J]. Materials Reports, 2018, 32(S2): 382-385.
- [6] 邱建宁,徐纯理,宋海洋.一种关于混合氢氧化镍钴湿渣的新型浸出提炼工艺:CN103352119A[P].2013-10-16.
QIU J N, XU C L, SONG H Y. A new leaching process for wet residue of mixed nickel and cobalt hydroxide: CN103352119A[P]. 2013-10-16.
- [7] 孙宁磊,李少龙,王魁琰.红土镍矿湿法冶金镍钴沉淀新工艺[J].中国有色冶金,2017,46(2):26-28.
SUN N L, LI S L, WANG K X. New technology of nickel cobalt precipitation in hydrometallurgy of laterite nickel ore [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2017, 46(2): 26-28.