

配合-沉淀体系中铁与钴、镍的分离性能

韩新罡, 席晓丽, 马立文, 聂祚仁, 周志理

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 研究不同配合-沉淀体系中铁与钴、镍的分离性能。通过热力学理论计算预测碳酸体系、氨水体系和碳酸-氨水体系中溶液金属离子浓度与 pH 值之间的关系, 结合实验确定碳氨体系具有最佳的除铁效果, 能保证较小的钴、镍损失, 且有利于后续钴、镍的分离。通过条件实验确定碳氨体系最佳除铁工艺条件如下: (CoNi)/Fe³⁺ 浓度比为 1.5~2.5, 氨水浓度为 1 mol/L, Na₂CO₃ 浓度为 0.01 mol/L, pH 值为 4.0。在 (CoNi)/Fe³⁺ 浓度比为 2.5, 其他条件为最佳条件时, 除铁率 > 99%, 钴的损失率为 11.4%, 镍的损失率为 10.6%。该方法除铁效果明显、过滤性能良好, 具有较好的应用前景。

关键词: 配合-沉淀体系; 钴; 镍; 除铁

中图分类号: P618.31; TF815; TF816

文献标志码: A

Separation properties of iron to cobalt and nickel in complexation-precipitation system

HAN Xin-gang, XI Xiao-li, MA Li-wen, NIE Zuo-ren, ZHOU Zhi-li

(College of Material Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The separation properties of iron to cobalt and nickel in complexation-precipitation system were studied. The relationship between metal ion concentration and pH value in the complexation-precipitation systems of carbonate system, ammonia system and carbonate-ammonia system was simulated by the thermodynamic calculation. Combined with the experiments, the carbonate-ammonia system was considered as the best iron-removal system, which can guarantee a high iron removal efficiency, small amount of cobalt, nickel lost, and is conducive to the subsequent separation of cobalt and nickel. The results show that the optimal iron-removal conditions in carbonate-ammonia system are determined as follows: (CoNi)/Fe³⁺ concentration ratio of 1.5–2.5; ammonia concentration of 1 mol/L; Na₂CO₃ concentration of 0.01 mol/L; pH value of 4.0. Under this condition of (CoNi)/Fe³⁺=2.5, the iron-removal rate is over 99%, the cobalt loss rate is about 11.4%, and the nickel loss rate is 10.6%. This iron-removal method has the advantages of high iron removal efficiency, favorable filtration performance and good application prospect.

Key words: complexation-precipitation system; cobalt; nickel; iron removal

钴是重要的战略金属, 具有耐高温、耐腐蚀、高强度和强磁性等特点^[1]。镍是一种近似银白色的金属, 具有铁磁性和延展性, 能导电和导热, 主要用途为不锈钢、合金钢、特种钢、镍基合金、电镀和非金属领域^[2]。钴、镍金属及其化合物应用广泛, 但中国钴资源比较稀缺, 以贫矿居多, 独立成矿的钴矿物仅占 5%,

每年需从国外进口钴约 1 000~1 200 t^[3]。中国镍矿产量的增长速度低于镍的消费增长速度, 自给率逐年降低, 只能通过大量进口各种镍产品来满足国内日益增长的镍需求^[4]。因此, 充分有效地回收利用钴、镍二次资源具有重大意义。

钴、镍二次资源种类繁多, 如含钴和镍的工业废

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51174010); 北京市自然科学基金资助项目(2132016)

收稿日期: 2012-10-09; **修订日期:** 2013-08-01

通信作者: 席晓丽, 教授, 博士; 电话: 010-67391536; E-mail: xixiaoli@bjut.edu.cn

液、工业废渣、废旧合金、废催化剂等, 它们除含钴、镍外, 还含有大量的其他元素, 如铁、锰、铬、铜、锌、铝、钙、镁等, 有效分离这些金属元素是回收钴、镍二次资源中的一个重要问题^[5]。某些钴、镍废料中铁含量(质量分数)较高, 能达到 3.76%~13.87%^[6-7], 有效除铁对于这类钴、镍二次资源的回收利用十分必要。传统的除铁方法有黄钠铁矾法^[8]、针铁矿法^[9]、赤铁矿法^[10-11]、硫化物沉淀法^[12]和中和水解法等。这些方法虽然较为成熟, 但仍然具有改进的空间。例如, 利用黄钠铁矾法或针铁矿法除铁^[13-14], 实验条件要求温度大于 90 ℃, 并伴随一定的搅拌, 实验过程比较复杂、实验条件的控制要求较高、反应时间相对较长。例如, 自贡某材料公司钴冶车间钴渣溶解后, 采用中和水解法除铁, 铁渣以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体存在, 过滤性差且渣湿, 渣中夹带的金属含量较高($w(\text{Ni}+\text{Co})$ 在 20%~30%之间), 铁渣送洗后, 金属的回收率只有 50%~60%^[15]。

为了尽可能提高除铁率同时保证钴、镍的回收率, 可以考虑在常规沉淀除铁的方法上进行改进, 利用配合剂和沉淀剂构成配合-沉淀体系, 将配合作用和沉淀作用相结合, 使钴、镍以配合物的形式配合于溶液中, 而铁以沉淀物的形式单独从溶液中分离出来。近年来, 金属分离的相关研究不仅集中在传统的工艺流程开发上^[16], 还体现在热力学和动力学模型的建立上^[17-19]。因此, 针对钴、镍二次资源成分特性, 以配合-沉淀体系理论研究为指导开发金属分离工艺, 对于钴、镍二次资源的处理将具有良好的适用性。

本文作者为研究钴、镍二次资源中的除铁问题, 以钴、镍、铁为金属元素, OH^- 、 NH_3 为配合剂, OH^- 、 CO_3^{2-} 为沉淀剂, 构建配合-沉淀体系, 通过热力学计算从理论上分析不同配合-沉淀体系的除铁效果, 再根据理论预测, 进行实验验证, 从而实现钴、镍、铁溶液除铁效果的优化。

1 实验

1.1 配合-沉淀体系热力学计算

以钴、镍、铁为金属元素(Me), OH^- 、 NH_3 为配合剂, OH^- 、 CO_3^{2-} 为沉淀剂, 可以构建 $\text{Me}-\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系(以下简称碳酸体系)、 $\text{Me}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系(以下简称氨水体系)、 $\text{Me}-\text{NH}_3-\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系(以下简称碳氨体系)3 个配合-沉淀体系, 这些体系主要化学反应及平衡常数见表 1。根据表 1 化学反应及平衡常数结合质量守恒定律及同时平衡原理, 可以建立各体系金属离子浓度 $[\text{Me}^{x+}]$ ($[\text{Me}^{x+}]$ 为 $[\text{Ni}^{2+}]$ 、 $[\text{Co}^{2+}]$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]$ 、 $[\text{Fe}^{3+}]$)

与溶液参数 pH 值的关系图($\lg[\text{Me}^{x+}]$ -pH 图), 从理论上分析镍、钴、铁在溶液中的分离行为, 为充分除铁提供理论依据。

表 1 配合-沉淀体系涉及的化学反应及平衡常数^[20]

Table 1 Chemical reactions and equilibrium constants in complexation-precipitation system^[20]

Number	Reaction	$\lg K$
1	$\text{H}_2\text{O}=\text{H}^++\text{OH}^-$	-14
2	$\text{H}_2\text{CO}_3=\text{H}^++\text{HCO}_3^-$	-6.352
3	$\text{HCO}_3^-=\text{H}^++\text{CO}_3^{2-}$	-10.329
4	$\text{NH}_3+\text{H}^+=\text{NH}_4^+$	9.246
5	$\text{Ni}^{2+}+\text{OH}^-=\text{Ni}(\text{OH})^+$	4.97
6	$\text{Ni}^{2+}+2\text{OH}^-=\text{Ni}(\text{OH})_2^0$	8.55
7	$\text{Ni}^{2+}+3\text{OH}^-=\text{Ni}(\text{OH})_3^-$	11.33
8	$2\text{Ni}^{2+}+\text{OH}^-=\text{Ni}_2(\text{OH})^{3+}$	3.3
9	$4\text{Ni}^{2+}+4\text{OH}^-=\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$	28.3
10	$\text{Co}^{2+}+\text{OH}^-=\text{Co}(\text{OH})^+$	3.3
11	$\text{Co}^{2+}+2\text{OH}^-=\text{Co}(\text{OH})_2^0$	9.2
12	$\text{Co}^{2+}+3\text{OH}^-=\text{Co}(\text{OH})_3^-$	10.5
13	$\text{Co}^{2+}+4\text{OH}^-=\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$	10.2
14	$2\text{Co}^{2+}+\text{OH}^-=\text{Co}_2(\text{OH})^{3+}$	2.7
15	$4\text{Co}^{2+}+4\text{OH}^-=\text{Co}_4(\text{OH})_4^{4+}$	25.6
16	$\text{Fe}^{2+}+\text{OH}^-=\text{Fe}(\text{OH})^+$	5.56
17	$\text{Fe}^{2+}+2\text{OH}^-=\text{Fe}(\text{OH})_2^0$	9.77
18	$\text{Fe}^{2+}+3\text{OH}^-=\text{Fe}(\text{OH})_3^-$	9.67
19	$\text{Fe}^{2+}+4\text{OH}^-=\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$	18.58
20	$\text{Fe}^{3+}+\text{OH}^-=\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	11.87
21	$\text{Fe}^{3+}+2\text{OH}^-=\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	21.17
22	$\text{Fe}^{3+}+3\text{OH}^-=\text{Fe}(\text{OH})_3^0$	29.67
23	$\text{Ni}^{2+}+\text{NH}_3=\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}$	2.8
24	$\text{Ni}^{2+}+2\text{NH}_3=\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	5.04
25	$\text{Ni}^{2+}+3\text{NH}_3=\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	6.77
26	$\text{Ni}^{2+}+4\text{NH}_3=\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	7.96
27	$\text{Ni}^{2+}+5\text{NH}_3=\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	8.71
28	$\text{Ni}^{2+}+6\text{NH}_3=\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	8.74
29	$\text{Co}^{2+}+\text{NH}_3=\text{Co}(\text{NH}_3)^{2+}$	2.11
30	$\text{Co}^{2+}+2\text{NH}_3=\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	3.74
31	$\text{Co}^{2+}+3\text{NH}_3=\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	4.79
32	$\text{Co}^{2+}+4\text{NH}_3=\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	5.55
33	$\text{Co}^{2+}+5\text{NH}_3=\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	5.73
34	$\text{Co}^{2+}+6\text{NH}_3=\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	5.11
35	$\text{Fe}^{2+}+\text{NH}_3=\text{Fe}(\text{NH}_3)^{2+}$	1.4
36	$\text{Fe}^{2+}+2\text{NH}_3=\text{Fe}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	2.2
37	$\text{Fe}^{2+}+4\text{NH}_3=\text{Fe}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	3.74
38	$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})=\text{Ni}^{2+}+2\text{OH}^-$	-15.26
39	$\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})=\text{Co}^{2+}+2\text{OH}^-$	-14.23
40	$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})=\text{Fe}^{2+}+2\text{OH}^-$	-16.31
41	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})=\text{Fe}^{3+}+3\text{OH}^-$	-38.55
42	$\text{NiCO}_3(\text{s})=\text{Ni}^{2+}+\text{CO}_3^{2-}$	-6.85
43	$\text{CoCO}_3(\text{s})=\text{Co}^{2+}+\text{CO}_3^{2-}$	-12.84
44	$\text{FeCO}_3(\text{s})=\text{Fe}^{2+}+\text{CO}_3^{2-}$	-10.50

1.2 配合-沉淀体系验证实验

采用实验分别验证碳酸体系、氨水体系和碳氨体

系中各金属离子浓度与溶液 pH 值的关系。取 0.02 mol/L Na_2CO_3 溶液 10 mL, 与混合金属模拟液(0.25 mol/L Co^{2+} +0.25 mol/L Ni^{2+} +0.1 mol/L Fe^{3+})10 mL 混合、搅拌, 调节 pH 值为 3~5, 沉淀、过滤、洗涤, 用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, Optima 7000DV, PerkinElmer, USA)检测过滤前后溶液的金属离子浓度, 计算碳酸体系镍、钴、铁的沉淀率。取 2 mol/L 氨水 10 mL, 与混合金属模拟液(0.25 mol/L Co^{2+} +0.25 mol/L Ni^{2+} +0.1 mol/L Fe^{3+})10 mL 混合、搅拌, 调节 pH 值为 3~7, 沉淀、过滤、洗涤, 计算氨水体系镍、钴、铁的沉淀率。取 3 mol/L 氨水、0.03 mol/L Na_2CO_3 溶液各 10 mL, 与混合金属模拟液(0.25 mol/L Co^{2+} +0.25 mol/L Ni^{2+} +0.1 mol/L Fe^{3+})10 mL 混合、搅拌, 控制溶液中氨水浓度为 1 mol/L, $[\text{CO}_3^{2-}]=0.01$ mol/L, 调节 pH 值为 3~6.5, 沉淀、过滤、洗涤, 计算碳氨体系镍、钴、铁的沉淀率。

1.3 碳氨体系条件实验

对碳氨体系中不同实验参数进行条件实验。首先考察与不同金属离子配比对金属沉淀率的影响, 分别取混合金属模拟液(0.15 mol/L Co^{2+} +0.15 mol/L Ni^{2+} +0.1 mol/L Fe^{3+} 、0.25 mol/L Co^{2+} +0.25 mol/L Ni^{2+} +0.1 mol/L Fe^{3+} 、0.35 mol/L Co^{2+} +0.35 mol/L Ni^{2+} +0.1 mol/L Fe^{3+})10 mL, 与碳氨溶液(3 mol/L 氨水+0.03 mol/L Na_2CO_3)20 mL 混合、搅拌, 调节 pH=4, 沉淀、过滤、洗涤, 计算碳氨体系镍、钴、铁的沉淀率。然后考察氨水浓度对金属沉淀率的影响, 分别取 3 mol/L 氨水 5、10 和 15 mL, 与 0.03 mol/L Na_2CO_3 溶液 10 mL 和混合金属模拟液(0.25 mol/L Co^{2+} +0.25 mol/L Ni^{2+} +0.1 mol/L Fe^{3+})10 mL 混合, 控制 pH=4, 沉淀、过滤、洗涤, 计算碳氨体系镍、钴、铁的沉淀率。

2 结果与讨论

2.1 配合-沉淀体系理论预测与实验验证

2.1.1 碳酸体系

对碳酸体系进行热力学计算, 碳酸体系中 CO_3^{2-} 作为沉淀剂, 而 OH^- 既可以作为弱配合剂又可以作为沉淀剂。体系主要化学反应及平衡常数见表 1。根据表 1 中的化学反应、平衡常数和守恒定律, 通过平衡原理可以建立体系中各反应物种的平衡关系, 设置 $[\text{C}]=0.01$ mol/L(总的碳酸根离子浓度), 利用 Matlab 编制程序得到碳酸体系中的 $\lg[\text{Me}^{x+}]-\text{pH}$ 理论曲线(见图 1)。由图 1 可知, 在 Na_2CO_3 量一定的情况下, 溶液中各金属离子浓度均随着 pH 值的增加而减小,

其中 Fe^{3+} 在 pH=3 时, 浓度 $<10^{-5}$ mol/L, 实现完全沉淀, 而其他金属完全沉淀的 pH 值均需大于 5.5。这说明理论上在 pH 3.0~5.5 条件下, Fe^{3+} 与 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 有分离效果, 而 Fe^{2+} 不能与 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 分离。

在碳酸体系中进行除铁的实验验证。图 2 所示为碳酸浓度为 0.01 mol/L 时碳酸体系各金属沉淀率—pH 实验曲线。由图 2 可知, 在碳酸体系中, 在 pH 值为 3.4~4.7 范围内, Fe^{3+} 基本沉淀完全, 沉淀率均大于 98%; Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的沉淀率随着 pH 值的增加而增加, pH=2.4 时, 镍的沉淀率为 27.3%, 钴的沉淀率为 35.5%, 当 pH>4.6 时, 钴、镍沉淀率均>40%。这说明在实际碳酸体系中, 由于碳酸根的对镍、钴、铁均有沉淀作用, 导致除铁率在 pH<5 的范围内能够接近 100%, 但钴、镍也部分沉淀, 损失率较高, 对后续钴、镍回收不利, 故碳酸体系不适合用于钴、镍二次资源回收过程中的除铁。

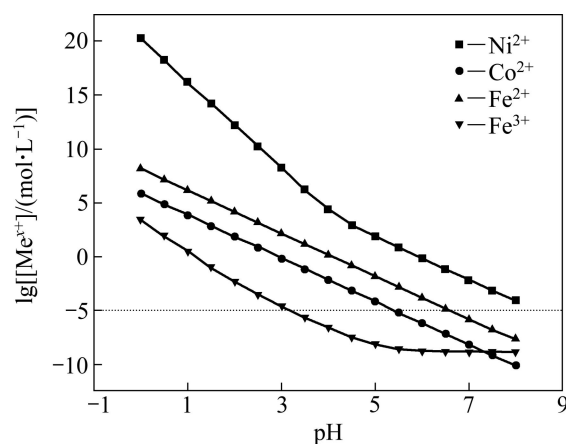


图 1 碳酸体系中 $\lg[\text{Me}^{x+}]-\text{pH}$ 理论曲线

Fig. 1 Theoretical $\lg[\text{Me}^{x+}]-\text{pH}$ curves in carbonate system

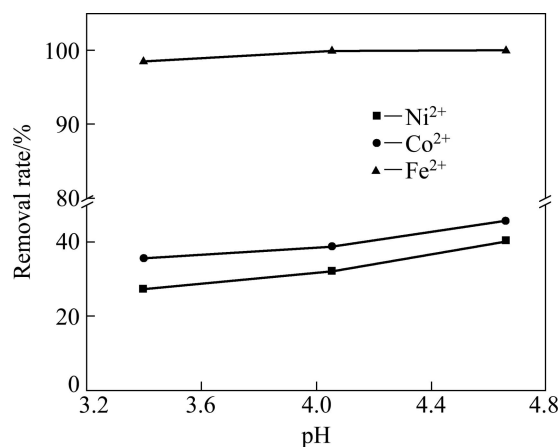


图 2 碳酸体系中金属沉淀率—pH 实验曲线

Fig. 2 Experimental metal removal rate—pH curves in carbonate system

2.1.2 氨水体系

对氨水体系进行热力学计算, 氨水体系中 NH_3 作为配合剂, 而 OH^- 既可以作为弱配合剂又可以作为沉淀剂。体系主要化学反应及平衡常数见表 1。建立体系中各反应物种的平衡关系式, 设置 $[\text{N}]=1 \text{ mol/L}$ (总的氨水浓度), 利用 Matlab 编制程序得到氨水体系中的 $\lg[\text{Me}^{x+}]$ —pH 理论曲线(见图 3)。由图 3 可知, 在氨水量一定的情况下, 溶液中各金属离子浓度随着 pH 值的增加而减小, 其中 Fe^{3+} 在 $\text{pH}=3$ 时, 实现完全沉淀, 而其他金属完全沉淀的 pH 值均需大于 8。这说明由于氨水的配合作用, 理论上在 $\text{pH}<8$ 条件下, 使得 Fe^{3+} 与 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 具有较好的分离效果, 而 Fe^{2+} 不能与 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 分离。此外, 由于氨水对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的配合能力较强, 钴、镍很容易同时被配合在溶液中, 这使得氨水体系虽然具有较好的除铁效果, 但后续分离钴、镍的性能较差。

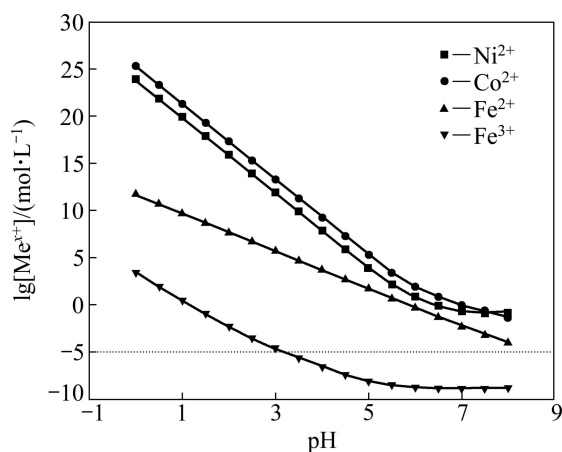


图 3 氨水体系中 $\lg[\text{Me}^{x+}]$ —pH 理论曲线

Fig. 3 Theoretical $\lg[\text{Me}^{x+}]$ —pH curves in ammonia system

在氨水体系中进行除铁的实验验证。图 4 所示为氨水浓度为 1 mol/L 时氨水体系各金属沉淀率—pH 实验曲线。由图 4 可知, 在 pH 值为 $4.0\sim 7.0$ 范围内, 随着 pH 值的增大, 金属钴、镍和铁的沉淀率均增大; 其中铁的沉淀率保持在 94% 以上; $\text{pH}=4$ 时, 镍和钴的沉淀率分别为 5.16% 和 9.25%; $\text{pH}=7.0$ 时, 镍和钴的沉淀率分别为 19.8% 和 23.0%。这说明在酸性 pH 值范围, 铁能够与镍、钴实现较好的分离, 保证除铁率较高, 而钴、镍损失率较低。氨水体系在 $\text{pH}=5$ 时仍然具有较好的铁与镍、钴分离的效果, 与理论预测基本相符。此外, 实验中还发现, 铁的沉淀形式主要为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体, 过滤非常困难。总体说来, 氨水体系存在低 pH 值除铁过滤困难、高 pH 值钴和镍分离困难的缺陷, 不利于钴、镍二次资源的回收。

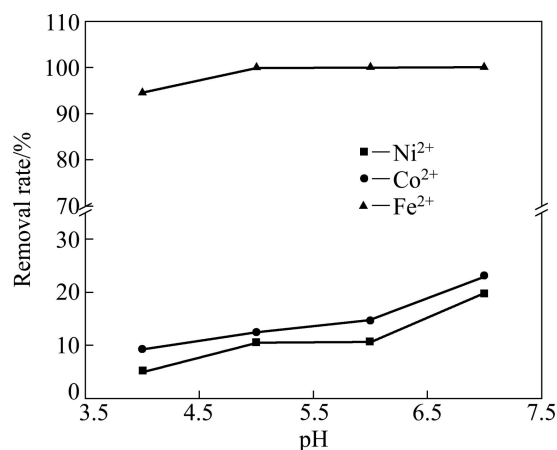


图 4 氨水体系中金属沉淀率—pH 实验曲线

Fig. 4 Experimental metal removal rate—pH curves in ammonia system

2.1.3 碳氨体系

对碳氨体系进行热力学计算, 碳氨体系中 CO_3^{2-} 作为沉淀剂, NH_3 作为配合剂, 而 OH^- 既可以作为弱配合剂又可以作为沉淀剂。体系主要化学反应及平衡常数见表 1。建立体系中各反应物种的平衡关系式, 设置 $[\text{C}]=0.01 \text{ mol/L}$, $[\text{N}]=1 \text{ mol/L}$, 利用 Matlab 编制程序得到碳氨体系中的 $\lg[\text{Me}^{x+}]$ —pH 理论曲线(见图 5)。由图 5 可知, 在氨水和碳酸钠量一定的条件下, 溶液中各金属离子浓度随着 pH 值增加呈现下降的趋势, 其中 Fe^{3+} 在 $\text{pH}=3$ 时, 实现完全沉淀, 而其他金属完全沉淀的 pH 值均需大于 5.5。这说明由于氨水和碳酸根的共同作用, 理论上在 $\text{pH}<5.5$ 条件下, 使得 Fe^{3+} 与 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 具有分离效果, 而 Fe^{2+} 不能与 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 分离。此外, 由于氨水对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的配合能力

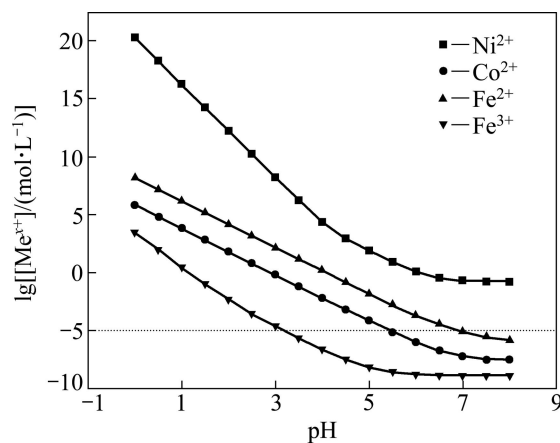


图 5 碳氨体系中 $\lg[\text{Me}^{x+}]$ —pH 理论曲线

Fig. 5 Theoretical $\lg[\text{Me}^{x+}]$ —pH curves in carbonate-ammonia system

较强, 而碳酸根对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的沉淀能力有所差异, 致使在碳氨体系中钴、镍不像在氨水体系中那样均被配合在溶液中, 而是具有配合差异, 能够保证后续分离的效果。

在碳氨体系中进行除铁的实验验证。图 6 所示为氨水浓度为 1 mol/L、碳酸浓度为 0.01 mol/L 时碳氨体系各金属沉淀率—pH 实验曲线。由图 6 可知, 在 pH 值为 3.5~6.0 范围内, 随着 pH 值增大, 金属钴、镍和铁的沉淀率均增大; 其中铁的沉淀率在 pH=3.6 时达到 94% 以上; pH>4 时, 沉铁率几乎达 100%; 镍和钴的沉淀率在 pH=3.6 时分别为 9.1% 和 9.3%, 在 pH=6.0 时分别为 18.4% 和 22.3%。这说明在酸性 pH 值范围, 铁能够与镍、钴实现较好的分离, 保证除铁率较高, 而钴、镍损失率较低。碳氨体系在 pH<5.5 时具有较好的铁与镍、钴分离的效果, 这与理论预测基本相符。此外, 实验中还发现, 生成的铁沉淀与溶液分层明显, 极易过滤, 这可能是由于产生的少量碳酸盐沉淀附着于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体上, 改变了其胶体沉降特性。总体说来, 碳氨体系在低 pH 值除铁过滤较容易, 最优 pH 值为 4.0, 且在高 pH 值能够分离钴、镍, 有利于钴、镍二次资源的回收。

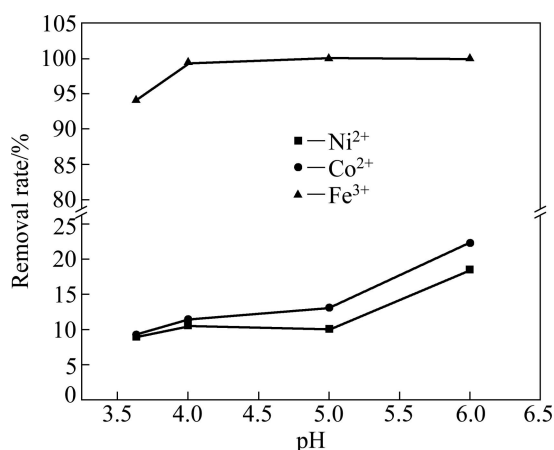


图 6 碳氨体系中金属沉淀率—pH 实验曲线

Fig. 6 Experimental metal removal rate—pH curves in carbonate-ammonia system

2.2 碳氨体系除铁工艺优化

由 2.1 节可以知, 碳氨体系在 pH 值为 4.0 时, 对钴、镍溶液具有较好的除铁效果, 能保证除铁率较高, 而钴、镍损失率较低, 且有利于后续钴、镍分离, 因此, 有必要研究碳氨体系的除铁工艺优化。

2.2.1 金属离子配比的影响

图 7 所示为氨水浓度为 1 mol/L、碳酸浓度为 0.01 mol/L、pH=4 时碳氨体系各金属离子沉淀率与 $(\text{CoNi})/\text{Fe}^{3+}$

浓度比的关系曲线。由图 7 可知, 在碳氨体系中, $(\text{CoNi})/\text{Fe}^{3+}$ 浓度比在一定范围内对金属沉淀率的影响不大, 但随着 $(\text{CoNi})/\text{Fe}^{3+}$ 浓度比的增加, 镍、钴、铁的沉淀率缓慢增加, 这是因为溶液中镍和钴的浓度增大时会消耗更多的配合剂, 使铁更容易沉淀, 同时镍、钴浓度增大也使自身的沉淀趋势增大。当 $(\text{CoNi})/\text{Fe}^{3+}$ 浓度比从 1.5 增加到 2.5 时, 钴、镍的损失率分别从 13.4% 和 10.7% 变化到 12.9% 和 10.9%; 当 $(\text{CoNi})/\text{Fe}^{3+}$ 浓度比为 3.5 时, 钴、镍损失率分别上升到 18.7% 和 13.2%, 而铁的沉淀率均 >97%。经综合考虑, 选择合适的 $(\text{CoNi})/\text{Fe}^{3+}$ 浓度比为 1.5~2.5。

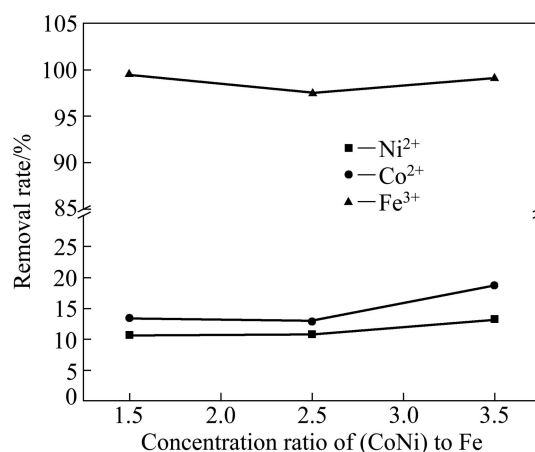


图 7 $(\text{CoNi})/\text{Fe}^{3+}$ 浓度比对镍、钴、铁沉淀率的影响

Fig. 7 Effect of concentration ratio of $(\text{CoNi})/\text{Fe}^{3+}$ on removal rates of Ni^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+}

2.2.2 氨水的影响

图 8 所示为碳酸浓度为 0.01 mol/L、溶液 pH=4 时碳氨体系各金属离子沉淀率与氨水浓度的关系曲线。

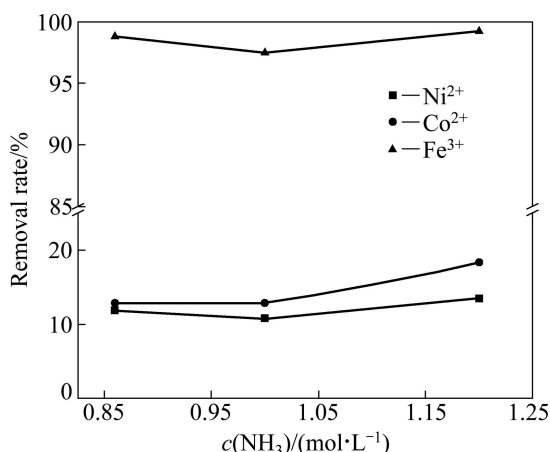


图 8 氨水浓度对镍、钴、铁沉淀率的影响

Fig. 8 Effect of ammonia concentration on removal rates of Ni^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+}

由图 8 可知, 在碳氨体系中, 随着氨水浓度的增加, 溶液中金属钴、镍和铁的沉淀率均呈增加趋势。当氨水浓度为 1 mol/L 时, 铁沉淀率为 97.5%, 钴的沉淀率为 12.9%, 镍的沉淀率为 10.8%, 从减小钴镍损失和原料消耗的角度考虑, 选择最佳的氨水浓度为 1 mol/L。

2.2.3 碳氨体系除铁优势

NaOH 沉淀法除铁过程中一般都有胶体产生, 沉淀与溶液分层不明显, 因而过滤困难, 一般要采用加压抽滤等措施。而在碳氨体系除铁过程中, 溶液中产生的沉淀与溶液分层明显, 过滤容易且迅速, 能够大大增加处理效率, 降低处理成本。

为此, 对 NaOH 沉淀法除铁及碳氨体系除铁的滤渣进行了 SEM 分析, 以说明两者在过滤性能方面的差别。对 NaOH 沉淀法除铁及碳氨体系除铁的滤渣进行 SEM 分析, 结果如图 9~10 所示。

图 9 所示为 NaOH 沉淀法除铁滤渣 SEM 像及 EDS 谱。从图 9(a)和(b)可以看出, 其滤渣颗粒细小且团聚;

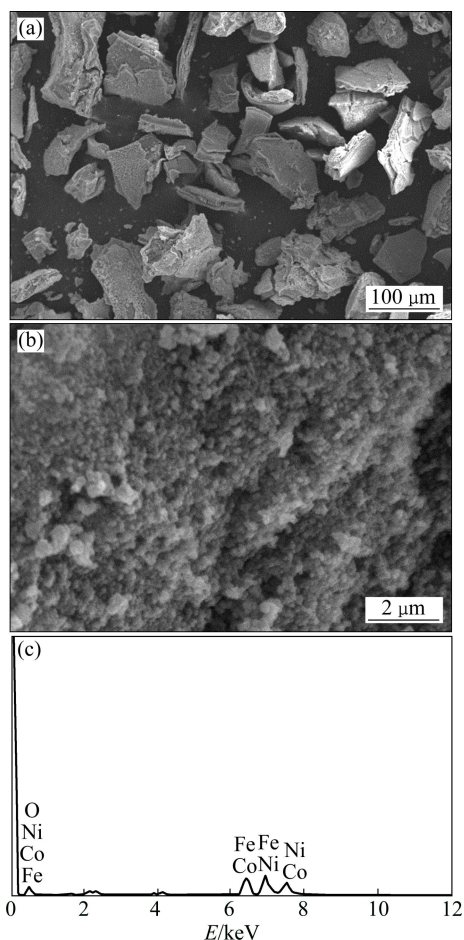


图 9 NaOH 沉淀法除铁滤渣的 SEM 像及 EDS 谱

Fig. 9 SEM images and EDS pattern of Fe precipitate by NaOH: (a) SEM, low resolution; (b) SEM, high resolution; (c) EDS pattern

从图 9(c)可以看出, 滤渣中除含有大量杂质铁外, 还吸附有钴、镍等元素。这与该体系沉铁时产生大量胶体, 过滤困难, 过滤性能差, 钴镍损失较大的实验现象相符。

图 10 所示为碳氨体系除铁滤渣 SEM 像及 EDS 谱。从图 10(a)和(b)可以看出, 其滤渣颗粒粗大且分散; 从图 10(c)可以看出, 滤渣中只含有大量杂质铁, 几乎没有钴、镍元素。这与该体系沉铁过滤容易且迅速, 过滤性能良好, 钴、镍损失小的实验现象相符, 说明碳氨体系具有较好的沉铁优势。

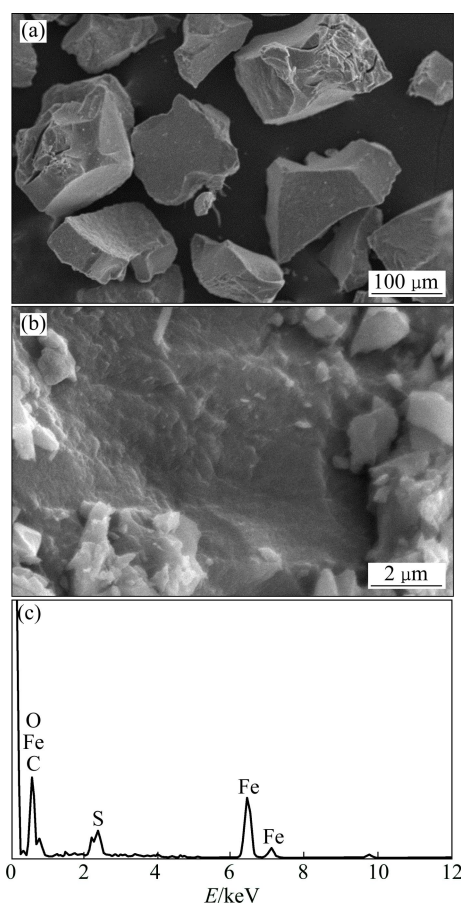


图 10 碳氨体系滤渣的 SEM 像及 EDS 谱

Fig. 10 SEM images and EDS pattern of Fe precipitate in $\text{NH}_3\text{-CO}_3^{2-}$ system: (a) SEM, low resolution; (b) SEM, high resolution; (c) EDS pattern

3 结论

1) 通过热力学理论计算, 借助 Matlab, 从理论上模拟了碳酸体系、氨水体系和碳氨体系中镍、钴、铁 3 种金属的分离行为, 并通过分离实验进行验证, 发现碳氨体系具有最佳的除铁效果, 能保证较小的钴、

镍损失,且有利于后续钴、镍的分离。

2) 通过模拟液条件实验,确定了碳氨体系除铁的最佳条件如下: (CoNi)/Fe³⁺浓度比为 1.5~2.5,氨水浓度为 1 mol/L, Na₂CO₃ 浓度为 0.01 mol/L, pH 值为 4。在 (CoNi)/Fe³⁺浓度比为 2.5,其他条件为最佳条件时,除铁率 >99%,钴的损失率为 11.4%,镍的损失率为 10.6%;与 NaOH 沉淀法除铁相比,碳氨体系具有更好的过滤性能,其滤渣粗大且分散,过滤性能良好。

REFERENCES

- [1] 郭学益,姚 标,李晓静,石文堂,田庆华. 水钴矿中选择性提取铜和钴的新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1778-1784.
GUO Xue-yi, YAO Biao, LI Xiao-jing, SHI Wen-tang, TIAN Qing-hua. Novel process of selective extraction of copper and cobalt from heterogenite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1778-1784.
- [2] 朱凌霄. 镍资源及利用[J]. 新疆有色金属, 2011(5): 27-29.
ZHU Ling-xiao. Nickel resource and its utilization [J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2011(5): 27-29.
- [3] 吉鸿安. 锂离子电池正极废料中钴和锂的回收[J]. 甘肃冶金, 2012, 34(4): 63-66.
JI Hong-an. Recovery of cobalt and lithium from anode scrap of exhausted Li-ion batteries[J]. Gansu Metallurgy, 2012, 34(4): 63-66.
- [4] 程 波. 镍市的中国因素[J]. 中国金属通报, 2011(14): 18-19.
CHENG Bo. China factors in nickel market[J]. China Metal Bulletin, 2011(14): 18-19.
- [5] KANG J, SOHN J, CHANG H, SENANAYAKE G, SHIN S M. Preparation of cobalt oxide from concentrated cathode material of spent lithium ion batteries by hydrometallurgical method[J]. Advanced Powder Technology, 2010, 21(2): 175-179.
- [6] 陈 亮,唐新村,张 阳,瞿 毅,王志敏.从废旧锂离子电池中分离回收钴镍锰[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1192-1198.
CHEN Liang, TANG Xin-cun, ZHANG Yang, QU Yi, WANG Zhi-min. Separation and recovery of Ni, Co and Mn from spent lithium-ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 1192-1198.
- [7] 李金辉,李新海,周友元,胡启阳,张 明,张琰鑫. 镍钴锰三元电池废料浸出液除铜铁净化[J]. 过程工程学报, 2009, 9(4): 676-681.
LI Jin-hui, LI Xin-hai, ZHOU You-yuan, HU Qi-yang, ZHANG Ming, ZHANG Lian-xin. Purification of leaching solution of spent Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3} battery material by removing Cu and Fe[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(4): 676-681.
- [8] 黄震海. 低污染黄钾铁矾法除铁的生产实践[J]. 大众科技, 2012(1): 171-172.
HUANG Zhen-hai. Low pollution jarosite process to remove iron and production practice[J]. Dazhong Keji, 2012(1): 171-172.
- [9] ISMAEL M, CARVALHO J. Iron recovery from sulphate leaching liquors in zinc hydrometallurgy[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(1): 31-39.
- [10] RIVEROS P, DUTRIZAC J. The precipitation of hematite from ferric chloride media[J]. Hydrometallurgy, 1997, 46(2): 85-104.
- [11] RIVEROS P, DUTRIZAC J. The precipitation of hematite from ferric chloride media at atmospheric pressure[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1999, 30(6): 993-1001.
- [12] TABAK H H, SCHARP R, BURCKLE J, KAWAHARA F K, GOVIND R. Advances in biotreatment of acid mine drainage and biorecovery of metals: 1. Metal precipitation for recovery and recycle[J]. Biodegradation, 2003, 14(3): 423-426.
- [13] 王英彬. 黄钠铁矾法除铁在阜治的应用浅析[J]. 新疆有色金属, 2011(S2): 112-114.
WANG Ying-bin. Study on removal of iron by sodium jarosite in Fuyie[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2011(S2): 112-114.
- [14] 陈红彬. 用针铁矿法从钴白金酸浸液中除铁研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2012, 40(4): 28-29.
CHEN Hong-bin. Iron removal from acidic leaching solution of Co white alloy by goethite process[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2012, 40(4): 28-29.
- [15] 孙亚丽,李 涛,黄 新,唐 楷,余祖孝,金永中. 钴溶液中除铁工艺的研究[J]. 化学工程师, 2008(11): 4-6.
SUN Ya-li, LI Tao, HUANG Xin, TANG Kai, YU Zu-xiao, JIN Yong-zhong. Study on elimination of iron in cobalt solution[J]. Chemical Engineer, 2008(11): 4-6.
- [16] 石剑锋,王志兴,胡启阳,郭华军,李新海,彭文杰. 硫酸氢铵硫酸化焙烧法红土镍矿提取镍钴[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 510-515.
SHI Jian-feng, WANG Zhi-xin, HU Qi-yang, GUO Hua-jun, LI Xin-Hai, PENG Wen-jie. Recovery of nickel and cobalt from nickel laterite ore by sulfation roasting method using ammonium bisulfate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(2): 510-515.
- [17] TIAN Q H, GUO X Y, YI Y, LI Z H. Kinetics of oxidation-precipitation of cobalt(II) from solution by ozone[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(S1): s42-s45.
- [18] 熊富强,桂卫华,阳春华,李勇刚. 基于针铁矿法的沉铁过程动态建模[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2012, 43(2): 541-547.
XIONG Fu-qiang, GUI Wei-hua, YANG Chun-hua, LI Yong-gang. Dynamic modeling for process of iron precipitation based on goethite method[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2012, 43(2): 541-547.
- [19] 马立文,聂祚仁,席晓丽,韩新罡. Co-Ni-Fe-Mn 配合-沉淀体系的平衡热力学[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 516-527.
MA Li-wen, NIE Zuo-ren, XI Xiao-li, HAN Xin-gang. Thermodynamic equilibrium in Co-Ni-Fe-Mn complexation-precipitation system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(2): 516-527.
- [20] DEAN J A. 兰氏化学手册[M]. 2 版. 魏俊发,等译. 北京: 科学出版社, 2003: 8.80-8.104.
DEAN J A. Lange's handbook of chemistry[M]. 2nd ed. WEI Jun-fa, et al transl. Beijing: Science Press, 2003: 8.80-8.104.

(编辑 何学锋)