

[文章编号] 1004- 0609(2001)02- 0333- 04

镍基合金电解加工渣泥中镍和钴的回收^①

王德全, 姜 澜

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110006)

[摘 要] 根据镍基合金电解加工渣泥的组成和热力学分析, 用水洗—浸出—水解沉淀工艺处理这种渣泥。试验结果表明: 氯化钠、硝酸钠和部分铬盐等可溶性化合物可以从渣泥中洗出; 继而的硫酸浸出过程中, 可将洗后渣泥中的镍、钴和铬浸出, 而钨和钼留在浸出渣中。在浸出过程中, 镍和钴的浸出率达 98%。浸出液中的铬可通过水解沉淀法以氢氧化铬的形态除去, 铬的脱除率达 94.44%。

[关键词] 镍基合金; 电解加工渣泥; 浸出

[中图分类号] TF 815

[文献标识码] A

发动机中一些部件的加工是通过电解加工工艺完成的。电解加工工艺的基本过程是将待加工镍基合金部件固定在电解槽内作为阳极, 阴阳两极之间保持有较小的加工间隙, 间隙间充满高速流动的电解液, 在外加电压作用下, 直流电通过电解液和阴阳极, 阴极上析出氢气, 阳极(工件)表面溶解, 从而达到加工目的。在电解加工过程中, 阳极溶解产生的各种离子有相当一部分变成了固体渣泥, 并随电解液流出电解槽。流出的电解液按系统闭路循环, 且在循环过程中将固体渣泥分离出来。

待加工的镍合金部件(阳极)的主要成分为镍、钴和铬以及少量的钨、钼、铝、铁和钛等。经过电解加工, 合金中的这些元素进入电解液或进入渣泥。这种渣泥有如下特点: 1) 渣泥中水(电解液)含量较高, 一般为 30%~40%; 2) X 射线衍射分析结果表明, 渣泥的物相组成复杂, 除含有氢氧化物和碱式盐外, 还有铬酸盐、钨酸盐和钼酸盐等。

由于没有合适的处理方法, 这种渣泥目前只能被大量堆放。这种状况不仅造成了渣泥的积压和管理上的困难, 而且渣泥中的电解液还会给环境造成严重污染。针对这些问题, 本文作者开展了电解渣泥处理工艺的实验研究, 目的是回收渣泥中的有价元素, 消除渣泥所造成的环境污染。

1 实验方案的选择及理论分析

1.1 实验方案的选择

由于渣泥中含有大量的电解液, 处理这种渣泥

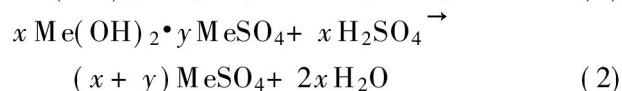
的第一个步骤是水洗。水洗可把渣泥中的氯化钠、硝酸钠及其它各种可溶性物质除去。得到的洗液可返回电解液循环系统以减少电解加工过程水、氯化钠和硝酸钠的损失。

水洗后的渣泥成分比较复杂, 目前还没有处理这种渣泥的报道。与这种渣泥成分类似的一些物料的处理方法有如下几种^[1~4]: 1) 硫酸浸出—环烷酸萃取法; 2) 加压选择性氨浸法; 3) 硫酸浸出—水解沉淀除杂质法。

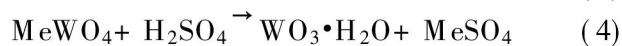
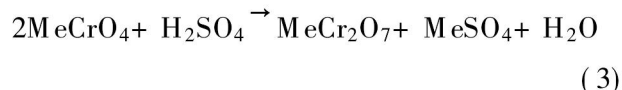
第一种方法工艺流程较长, 萃取剂消耗较高。第二种方法需要采用昂贵的高压设备, 且操作上比较复杂。根据镍基合金电解加工渣泥的特点, 采用第三种方法处理水洗后的渣泥, 具体的工艺流程如图 1 所示。

1.2 硫酸浸出和水解沉淀过程的热力学分析

经过水洗后, 渣泥中的主要成分为镍和钴的氢氧化物和碱式盐、铬酸盐、钨酸盐、钼酸盐和少量的铝、铁和钛。根据金属—水系的热力学分析^[5~9], 浸出终点 pH 值等于 2 时, 可以实现选择性浸出:



反应(1)和(2)中 Me 代表 Ni 和 Co。



① [收稿日期] 2000- 08- 04; [修订日期] 2000- 10- 18

[作者简介] 王德全(1944-), 男, 副教授。

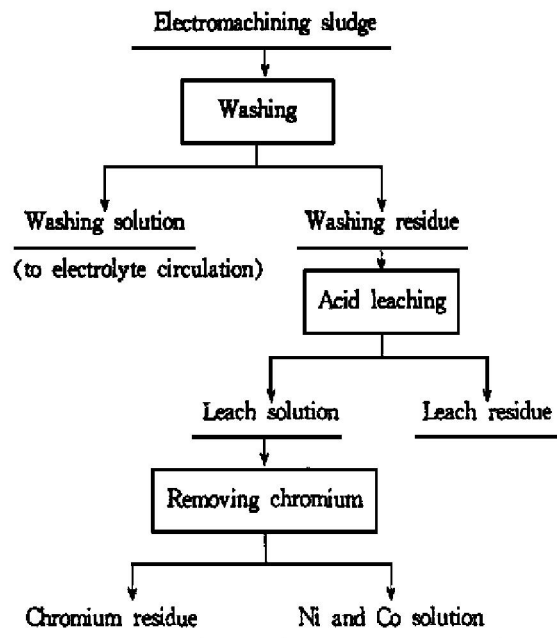
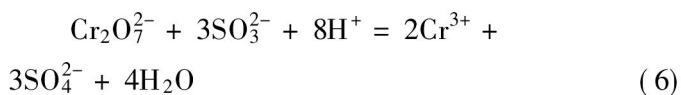


图 1 电解加工渣泥的处理流程

Fig. 1 Flowsheet for treatment of electromachine sludge

上述反应表明,在浸出过程中,渣泥中的镍、钴和铬进入浸出液,而钨钼进入浸出渣。此外,少量的钛留在浸出渣中,少量的铝和铁会进入浸出液。含有钨、钼和钛的浸出渣经过水洗后可进一步处理以回收钨和钼。浸出液是硫酸镍和硫酸钴的水溶液,其中还有一定量的铬和少量的铝和铁。

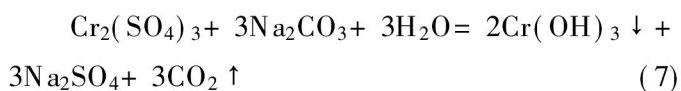
用水解沉淀法可以从浸出液中除去铬和少量的铝。溶液中的铬主要是高价铬,因此,在水解沉淀之前必须用还原剂把 6 价铬还原成 3 价铬。在硫酸盐体系,可采用亚硫酸钠作为还原剂:



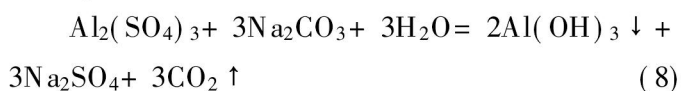
在还原过程中,浸出液中少量的高价铁也会被还原成硫酸亚铁。

经过亚硫酸钠还原后,将浸出液进行水解沉淀,结果为:

1) 溶液中 Cr^{3+} 水解沉淀



2) 溶液中少量的硫酸铝也发生水解沉淀



3) 溶液中 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 不发生水解沉淀。

图 2 为一些金属氢氧化物沉淀热力学图^[10]。从图 2 可看出,选择终点沉淀 pH 值 5.5,可以实现 Al^{3+} 和 Cr^{3+} 选择性水解沉淀,且这两种金属

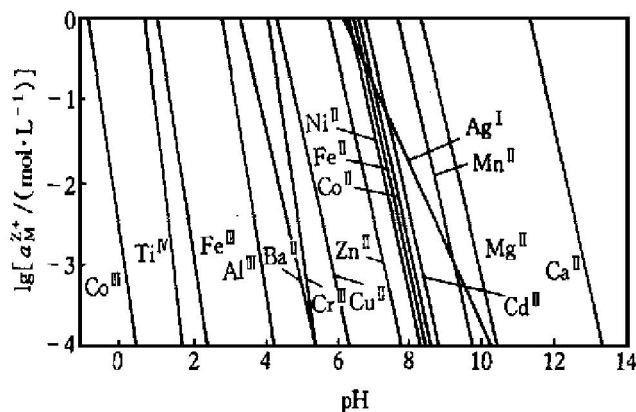


图 2 25 °C 下的一些金属氢氧化物沉淀图

Fig. 2 Metal hydroxide precipitation diagram at 25 °C

离子的活度均可降到 10^{-4} mol/L 以下。在这种条件下, Ni^{2+} , Co^{2+} 和 Fe^{2+} 不会发生水解沉淀而留在溶液中。

2 实验原材料及装置

2.1 实验原材料

实验所用的原料为某发动机公司镍基合金电解加工渣泥(湿),其主要化学成分列于表 1。

表 1 渣泥的化学成分

Table 1 Chemical composition of sludge (%)

Ni	Co	Cr	Fe
17.99	1.77	3.46	0.39

粒度分析结果表明,烘干后渣泥粒度为 $< 163 \mu\text{m}$ 的占 95% 以上。实验所用辅助材料包括硫酸、亚硫酸钠和无水碳酸钠,3 种化学药品均为分析纯。

2.2 实验装置

实验在 500 mL 的烧杯中进行。烧杯置于由自动控温仪控制的恒温水浴中,液料采用电动搅拌器搅拌。

3 实验结果及讨论

3.1 水洗过程

在搅拌速度为 400 r/min,温度为 20 °C 的条件下,水洗过程的液固质量比和水洗时间对水洗效果的影响如图 3 所示。

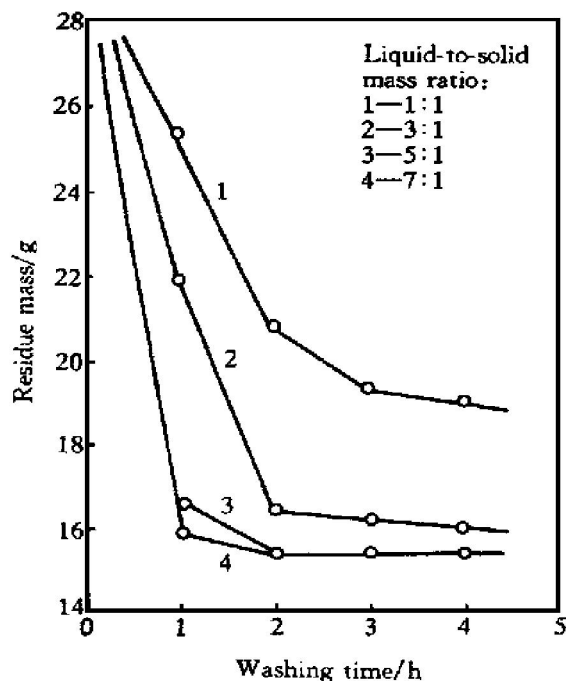


图 3 液固质量比和水洗时间对水洗效果的影响

Fig. 3 Effect of liquid-to-solid mass ratio and washing time on residue mass

图 3 中数据表明, 洗后渣量随着时间的延长和液固质量比的增加而减少。当液固质量比为 5:1, 搅拌 2 h 以后渣量减少到 15.5 g。继续增大液固质量比, 延长时间, 渣量不再发生变化。经水洗, 渣泥减少了 48.3%。这一结果表明, 渣泥中的氯化钠和硝酸钠等可溶盐的含量较高, 水洗后渣泥中镍钴含量会大大提高。水洗后渣泥含铬 6.06%, 铬的脱除率达 41.25%。

3.2 硫酸浸出过程

3.2.1 始酸浓度和浸出时间对浸出效果的影响

图 4 表明了, 在搅拌速度 400 r/min, 浸出温度 60 °C 和液固质量比为 3:1 的条件下, 浸出液的始酸浓度和浸出时间对浸出效果的影响。图中 4 条曲线的位置表明, 始酸浓度对镍钴浸出效果的影响非常明显, 始酸浓度越高, 镍钴浸出率越高; 浸出时间不是主要因素, 前 15 min 反应速度较快, 延长浸出时间, 镍钴浸出率提高缓慢, 当时间达 60 min, 不再明显提高。上述结果进一步说明, 镍钴在渣泥中的主要形态是氢氧化物和碱式盐, 在有硫酸存在的条件下很容易使其浸出。当时间为 1 h, 始酸浓度为 160 g/L 时, 镍钴浸出率可达 98% 以上, 此时浸出液终点 pH 值为 2.0。

3.2.2 温度对浸出效果的影响

温度影响的实验是在始酸浓度为 160 g/L, 液固质量比为 3:1, 时间为 2 h 的条件下进行的。图 5 表明了镍钴浸出率随温度变化的趋势。图中趋势表

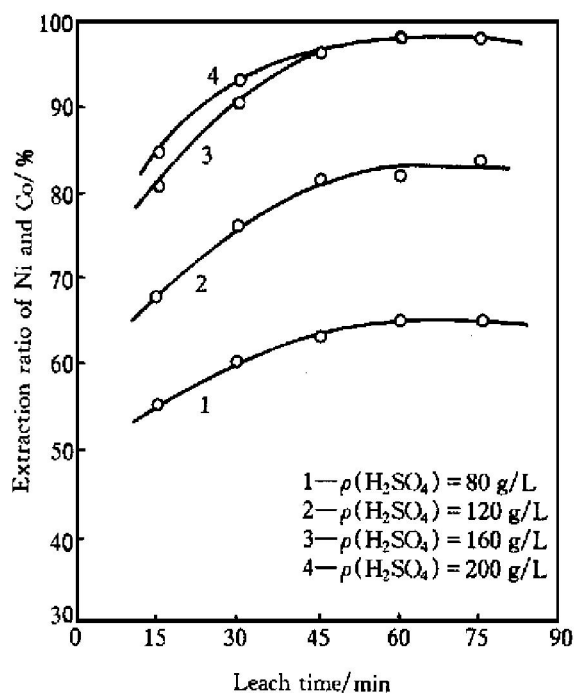


图 4 硫酸浓度和浸出时间对浸取的影响

Fig. 4 Effect of H_2SO_4 concentration and leach time on extraction of Ni and Co

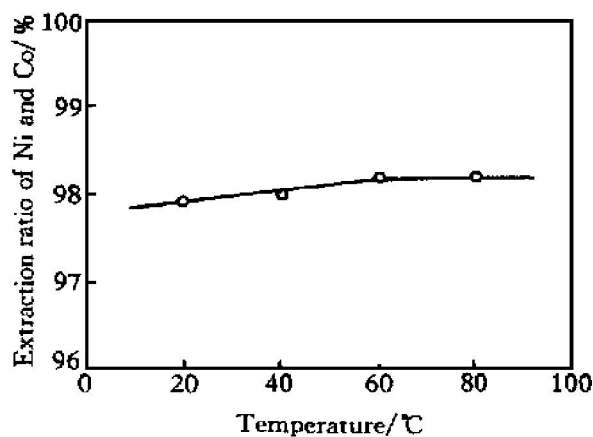


图 5 温度对浸取的影响

Fig. 5 Effect of temperature on extraction of Ni and Co

明, 温度的提高使镍的浸出率略有升高, 但变化幅度很小。

从图 4 和图 5 可看出, 时间达 2 h 后, 镍钴浸出率已达 98% 以上。这些结果说明, 浸出过程的液固质量比和物料粒度对浸出效果影响不大。

3.3 水解沉淀过程

根据 Flynn 等人^[3]的研究结果, 实验中选择温度为 60 °C, 反应时间为 2 h, 为还原高价铬而加入的亚硫酸钠的量为理论量的 1.5 倍, 用碳酸钠控制终点 pH 值为 5.5 时, 浸出液的还原-水解沉淀效果很好, 铬的脱除率为 94.44%, 镍和钴进入铬渣中

的损失率为 1.65%。

4 结论

1) 采用水洗—硫酸浸出—中和水解沉淀法处理镍基合金电解加工渣泥回收镍和钴的方案是可行的, 镍和钴的浸出率可达 98% 以上。

2) 在液固比为 5: 1, 时间为 2 h 和常温条件下对渣泥进行水洗, 渣泥减重 48.3%, 水洗过程中铬的脱除率为 41.25%。

3) 在始酸浓度为 160 g/L, 液固比 3: 1, 浸出时间 1 h 的条件下, 对渣泥进行硫酸浸出, 可实现镍钴铬等元素的选择性浸出。

4) 在亚硫酸钠加入量为理论量的 1.5 倍, 终点 pH 值为 5.5, 反应温度为 60 °C, 反应时间 2 h 的条件下进行还原水解沉淀, 可使浸出液的铬除去, 铬的脱除率为 94.44%, 镍钴进入铬渣的损失为 1.65%。

[REFERENCES]

- [1] Bolbat F F and Lesh E U. Group of Heavy Nonferrous Metals, Northeastern Institute of Technology transl. New Method of Nickel and Cobalt Metallurgy(镍钴冶金新方法) [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1981. 303– 305.
- [2] LE Song-guang(乐颂光), XIA Zhong-rang(夏忠让), YU Bang-lin(余邦林), et al. Cobalt Metallurgy(钴冶金) [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1981. 303– 305.

- [3] Flynn D R and Twidwell L G. Selective recovery of nickel and cobalt from electromachining solution [A]. EPD Congress' 91 [C]. Warrendale: The Mineral, Metal & Material Society, 1991. 353– 363.
- [4] LE Song-guang(乐颂光) and LU Jun-yue(鲁军乐). Production of Secondary Nonferrous Metals(再生有色金属生产) [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1994. 30– 38.
- [5] JIANG Li(江丽), WANG Wei-hong(王卫红) and LU Yan-hong(陆严宏). 溶剂萃取法分离镍板极中镍、镉、钴的研究 [J]. Hydrometallurgy(湿法冶金), 2000, 19: 46– 49.
- [6] Plysunova N V, ZHANG Yu and Muhammed M. Critical evaluation of thermodynamic of complex formation of metal ions in aqueous solution, IV. hydrolysis and hydro-complexes of Ni^{2+} at 298.15 K [J]. Hydrometallurgy, 1998, 48: 43– 63.
- [7] Plysunova N V, ZHANG Yu and Muhammed M. Critical evaluation of thermodynamic of complex formation of metal ions in aqueous solution, V. hydrolysis and hydro-complexes of Co^{2+} at 298.15 K [J]. Hydrometallurgy, 1998, 48: 153– 169.
- [8] PENG Shao-fang(彭少方). Tungsten Metallurgy(钨冶金学) [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1981. 7– 8.
- [9] QI Shun-qin(祁顺勤). Properties and Application of Chromium and Manganese(铬和锰的性质及其应用) [M]. Beijing: Education Press, 1992. 26– 27.
- [10] Brook P A. E-pH diagram for Cr-H₂O system [J]. Corros Sci, 1972, 12: 297– 299.
- [11] Jackson E. Hydrometallurgical Extraction and Reclamation [M]. New York: Chichester, 1987. 157– 158.

Recovery of nickel and cobalt from electromachining sludge of nickel alloy

WANG De-quan, JIANG Lan

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China)

[Abstract] Recovery of nickel and cobalt from electromachining sludge of a nickel alloy was investigated. According to component of the sludge and thermodynamical analysis, the sludge was treated by using a washing—leaching—hydrolysis precipitation process. The results show that soluble compounds such as sodium chloride, sodium nitrate and a part of chromium salts can be washed out from the sludge. In the following sulphuric acid leaching process, nickel, cobalt and chromium in the washed sludge can be leached out, but tungsten and molybdenum remain in the leaching residue. Extraction ratio of nickel and cobalt in the leaching process amounts to 98%. The chromium in the leach solution can be removed as chromium hydroxide by using a hydrolysis-precipitation process and the efficiency of chromium removal reaches 94.44%.

[Key words] nickel alloy; electromachining sludge; leach

(编辑 吴家泉)