

· 综合利用 ·

从低品位氧化锰矿中综合回收镍钴

刘洪刚 朱国才
(清华大学)

摘 要 研究了从低品位氧化锰矿经还原焙烧、硫酸浸出得到的含钴镍原料液中回收钴镍的工艺。结果表明:控制原料液初始 pH 值低于 2 有利于防止钴镍及锰形成氢氧化物沉淀而损失。分别以 Na_2S 、 BaS 、 MnS 作为沉淀剂沉淀镍、钴,在 pH 值分别大于 3.5、4、2 时,钴镍的沉淀率分别达到 97%、86%、99% 以上。但 Na_2S 、 BaS 会引入杂质,同时会因所需的溶液初始 pH 值较高而造成钴镍和锰的损失,因此不宜作为回收钴镍的沉淀剂;而 MnS 在 pH 值小于 2 条件下可将 98% 以上的镍钴沉淀回收,且不会引入新的杂质及造成溶液中钴镍和锰的损失,因此 MnS 是从含锰溶液中回收钴镍的较合适的沉淀剂。

关键词 低品位氧化锰矿 镍钴 综合回收 沉淀剂

Comprehensive Recovery of Ni-Co from Low Grade Manganese Oxide Ore

Liu Honggang Zhu Guocai
(Tsinghua University)

Abstract Study is made on the process for recovering Ni and Co from the Ni and Co containing solution prepared from low grade manganese oxide ore by reductive roasting and sulfuric acid leaching. The results show that to control the initial pH value of the leaching solution to be under 2 is beneficial to the prevention of Ni and Co loss by their formation into hydroxide precipitates with manganese. When Na_2S , BaS and MnS are used as the precipitators for Ni-Co respectively at a pH value of 3.5, 4 and 2 respectively, the precipitation rate of Ni-Co can be greater than 97%, 86% and 99% respectively. However, Na_2S and BaS can introduce impurities and thus will require a higher initial pH value of the solution, which may lead to the loss of Ni-Co and manganese. Therefore, they are not suitable to be used as the precipitators for Ni-Co recovery. MnS can precipitate and recover over 98% Ni and Co at a pH value of below 2 and will not introduce into the solution new impurities that may lead to the loss of Ni-Co and manganese. Therefore, MnS is comparatively suitable to be used as the precipitator for recovering Ni and Co from manganese-containing solution.

Keywords Low grade manganese ore, Ni-Co, Comprehensive recovery, Precipitator

在电解金属锰的生产中,原料锰矿所含镍钴对电解锰的质量影响很大,是电解锰生产过程必须脱除的有害元素^[1,4]。而另一方面,随着不锈钢及电池工业的发展,对镍钴的需求在与日俱增。2000 年以来,镍钴价一路攀升,镍价曾一度超过 18 万元/t,钴价在 50 万元/t 以上。2005 年钴镍价格有所下降,但进入 2006 年后全球不锈钢市场开始转暖,欧洲、美国和亚洲的不锈钢厂纷纷调高不锈钢产品的出厂价,导致镍价再度上升并居高不下^[5]。中国特钢协会不锈钢分会的数据显示,由于我国太钢、宝钢、酒钢和张家港不锈钢冶炼项目的扩建和新建,预计 2007 年中国不锈钢粗钢产量将增加 150 万 t,因此国内对镍的需求也会增加^[6]。

我国锰资源总量占世界的第 4 位,但 93% 的储量为钢铁工业尚无法直接应用的低品位锰矿。随着钢铁工业发展对锰矿资源需求量的剧增,锰矿需要大量进口,2004 年以来进口量在 400 万 t 以上^[7]。为了充分利用我国的低品位锰矿资源,我国着力发展电解锰工业,2006 年我国电解锰产能达到 100 万 t,并开始利用低品位氧化锰生产电解锰。而大多数氧化锰矿中伴生有钴镍,有的甚至含量高达 0.1% 以上^[8]。因此,开展从低品位锰矿中回收钴镍,不但可减缓我国镍钴产品紧张的局面,同时也有利于

刘洪刚(1979—),男,清华大学核能与新能源技术研究院,硕士研究生,102201 北京市海淀区。

资源的综合利用。

目前回收镍钴的方法众多^[9-12],主要以湿法为主,但从低品位氧化锰矿中回收镍钴未见报道。本研究针对广西某地低品位氧化锰矿,采用焙烧—浸出—硫化物沉淀法富集其中的镍钴,取得较好效果。此法简便快捷,且成本低廉,适于工业化生产。

1 试验矿样

试验所用矿样为广西某地的低品位氧化锰矿。矿样中主要化学成分的分析结果如表1所示,可见:其中镍含量为3‰,钴含量为0.8‰。

表1 矿样主要化学成分分析结果 %

元素	Mn	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
含量	21.9	0.6	0.3	11.2	4.0
元素	Cu	Pb	Zn	Co	Ni
含量	0.03	0.008	0.08	0.08	0.3

2 试验方法

先采用还原焙烧的方法使氧化锰矿(主要以MnO₂方式存在)还原为MnO,再用浓H₂SO₄在酸、矿质量比=0.55,浸出温度为60℃,液固比为5:1条件下浸出1h,将过滤得到的滤液作为试验用原料液。

用氧化钙调节原料液的pH值,分别加入Na₂S, BaS及MnS,使其中的Ni、Co形成硫化物沉淀而得到富集。通过分析原料液及沉淀后滤液的Ni、Co含量计算沉淀率。

MnS沉淀剂是用硫酸锰与硫化钠反应后,将反应沉淀滤出,洗涤,干燥而制得。

试验过程中使用的均为去离子水。氧化钙、Na₂S、BaS均为化学纯。原料液及沉淀后滤液的Ni、Co含量采用分光光度法进行分析^[13-14]。

3 试验结果与讨论

镍钴在一定pH值范围自身可形成氢氧化物沉淀而损失。因此,在考察用硫化物沉淀镍钴之前,首先考察了pH值对镍钴形成氢氧化物损失的影响,然后用不同的硫化物沉淀剂(Na₂S, BaS及MnS)来沉淀锰矿浸出液中的镍钴,比较各沉淀剂的沉淀效果,进而确定合适的沉淀剂。

3.1 pH值对镍钴形成氢氧化物损失的影响

用氧化钙将锰矿经还原焙烧—硫酸浸出后得到的原料液调至不同的pH值,测定原料液中的剩余镍、钴含量,以确定各pH值下镍、钴的损失量。试验结果见图1。

由图1可知:在不同的pH值下,Ni、Co的损失

量不同。pH值越高,镍、钴的损失量越大,其中钴的损失更加明显。同时,试验还发现,在pH值高于4时,原料液中的锰也形成损失。这主要是因为镍、钴及锰在碱性条件生成了Ni(OH)₂、Co(OH)₂及Mn(OH)₂沉淀。因此,在用硫化物回收镍钴之前,应尽量将pH值调节在2以下的范围内,以减少镍及锰的损失。

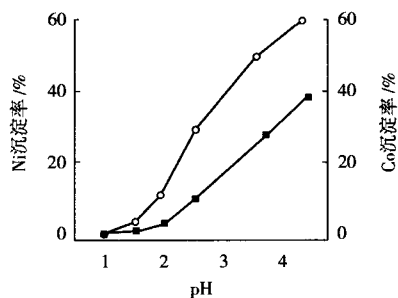


图1 pH值对Ni,Co损失量的影响

■ - Ni; ○ - Co

3.2 硫化物沉淀剂的选择

3.2.1 Na₂S对镍钴的沉淀效果

用氧化钙将原料液调至不同pH值,然后加入Na₂S溶液沉淀镍钴(加入的Na₂S的摩尔量等于镍钴的总摩尔量)。搅拌沉淀1h后过滤,测定滤液中的镍钴含量,计算镍钴的沉淀率,得到图2所示的试验结果。

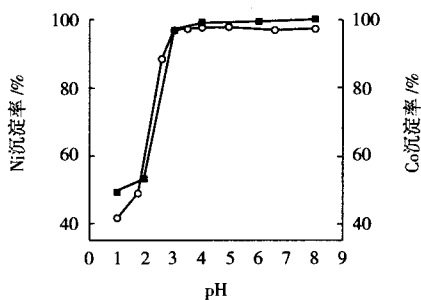


图2 不同pH值下Na₂S对Ni,Co的沉淀率

■ - Ni; ○ - Co

从图2结果可知:用Na₂S沉淀镍钴时,镍钴的沉淀率与原料液的pH值有相当大的关系,酸性很强时镍钴的沉淀效果很差。在pH=1~3的范围内,随着pH值的升高,镍钴的沉淀率显著增加;当pH≥4时,原料液中的镍钴几乎完全沉淀。所以,以Na₂S作为沉淀剂沉淀镍钴时,应控制pH在3~4之间为宜。但是,3.1的试验结果已经表明,pH值高于3时,钴的损失率高于30%,镍的损失率高于20%。此外,Na₂S会向溶液中引入钠离子,对于锰

原料液的利用不利。因此,采用 Na_2S 作为沉淀剂回收钴镍是不合适的。

3.2.2 BaS 对镍钴的沉淀效果

用氧化钙将原料液调至不同 pH 值,然后加入 BaS 固体沉淀钴镍(加入的 BaS 的摩尔量等于钴镍的总摩尔量)。搅拌沉淀 1 h 后过滤,测定滤液中的镍钴含量,计算镍钴的沉淀率,得到图 3 所示的试验结果。

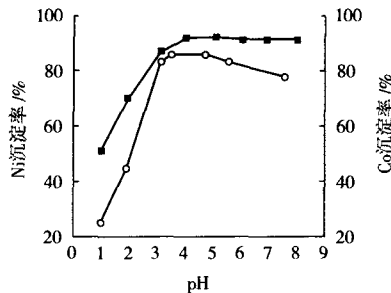


图 3 不同 pH 值下 BaS 对 Ni, Co 的沉淀率

■ - Ni; ○ - Co

从图 3 结果可知:用 BaS 沉淀镍钴时,沉淀效果与原料液的 pH 值也有很大的关系。在 $\text{pH} = 1 \sim 3$ 的范围内,随着 pH 值的升高,钴镍的沉淀率显著增加;当 pH 值升高至 3 ~ 5 之间时,钴镍的沉淀率均可达到 90% 左右。

采用硫化钡作为沉淀剂,溶液中不会引入钠离子,但钡会与硫酸根形成硫酸钡沉淀而与钴镍共同富集于沉淀渣中,在后续回收钴镍的过程中还须将硫酸钡分离。另一方面,根据图 3 结果,用 BaS 沉淀镍钴时必须控制原料液的 pH 值大于 4,而 3.1 的试验结果显示这将引起很大的钴镍及锰的损失。因此, BaS 作为回收钴镍的沉淀剂同样是不合适的。

3.2.3 MnS 对镍钴的沉淀效果

用氧化钙将原料液调至不同 pH 值,然后加入自制的 MnS 固体沉淀钴镍(加入的 MnS 摩尔量等于钴镍的总摩尔量)。搅拌沉淀 1 h 后过滤,测定滤液中的镍钴含量,计算镍钴的沉淀率,得到图 4 所示的试验结果。

从图 4 结果可知:采用 MnS 沉淀镍钴时,在 pH 值小于 2 的条件下,可将原料液中 98% 以上的钴镍沉淀富集,溶液及沉淀渣中均不会引入新的杂质离子或其他沉淀物。同时,根据 3.1 的试验结果,在这样低的 pH 值范围内,不会造成溶液中钴镍及锰的损失。因此, MnS 是从含锰溶液中回收钴镍的较合适的沉淀剂。

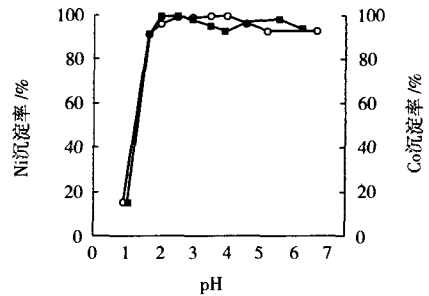


图 4 不同 pH 值下 MnS 对 Ni, Co 的沉淀率

■ - Ni; ○ - Co

4 结 论

(1) 用硫化物从低品位氧化锰矿经还原焙烧—硫酸浸出得到的原料液中沉淀富集钴镍时,原料液的初始 pH 值低于 2 有利于防止钴镍及锰形成氢氧化物沉淀而损失。

(2) 分别以 Na_2S 、BaS、 MnS 沉淀剂沉淀镍、钴,在 pH 值分别大于 3、5、4、2 时,钴镍的沉淀率分别达到 97%、86%、99% 以上。但 Na_2S 、BaS 会在原料液或沉淀渣中引入杂质,同时会因需要的溶液初始 pH 值较高而造成钴镍及锰的损失,因此不适宜作为回收钴镍的沉淀剂。

(3) 采用 MnS 沉淀镍钴时,在 pH 值小于 2 的条件下,可将原料液中 98% 以上的钴镍沉淀富集,溶液及沉淀渣中均不会引入新的杂质,而且不会造成溶液中钴镍及锰的损失,因此 MnS 是从含锰溶液中回收钴镍的较合适的沉淀剂。

参 考 文 献

- [1] 周登凤. 硫酸锰深度净化的研究[J]. 贵州工业大学学报:自然科学版,2006,35(1):4-6.
- [2] 马志成. 在电解二氧化锰生产中去除硫酸锰溶液中 As、Sb、Mo 等离子方法[J]. 中国锰业,2003,21(4):39-41.
- [3] 贾云. 富锰渣制备硫酸锰过程中除杂方法新探[J]. 无机盐工业,2006(2):30-33.
- [4] 杨新科. 制备硫酸锰最佳工艺条件的研究[J]. 中国锰业,2001,19(3):15-16.
- [5] 徐爱东. 未来镍价将呈现先高后低的态势[J]. 中国金属通报,2006(12):7-9.
- [6] 杨志忠. 中国锰系铁合金的现状与发展趋势[J]. 中国锰业,2005,23(4):1-6.
- [7] 刘玉强. 中国矿产开发及矿产品供需形势分析与建议[J]. 矿产与地质,2005,6(3):109-123.
- [8] 谭柱中. 2005 年中国电解金属锰工业回顾与展望[J]. 中国锰业,2006,24(2):1-4.
- [9] 方成开. 从钴镍废料电溶液中分离回收钴镍[J]. 湿法冶金,2003,22(4):169-183.

- [10] 刘春侠. 锌湿法净化钴镍渣的综合回收[J]. 有色金属:冶炼部分, 2006(3):2-5.
- [11] 烟伟, 金作美, 周惠南. 硫酸化焙烧从锰矿中回收钴[J]. 化工冶金, 1997, 18(1):18-22.
- [12] 刘大星. 从镍红土矿中回收镍、钴技术的进展[J]. 有色金属:冶炼部分, 2002(3):6-10.

- [13] 李慧玲. 合金样品中钴、镍分量测定方法的研究[J]. 四川有色金属, 2005(6):38-40.
- [14] 丘山. 镍钴镀液中镍、钴的快速测定[J]. 电镀与精饰, 2003, 25(1):32-34.

(收稿日期 2007-04-02)

(上接第66页)

表1 PLC的I/O地址分配

输入			输出		
序号	名称	地址	序号	名称	地址
1	1#风机1#电机状态	I0.0	1	故障显示	Q0.0
2	1#风机2#电机状态	I0.1	2	中高气压显示	Q0.1
3	2#风机3#电机状态	I0.2	3	低气压显示	Q0.2
4	1#风机4#电机状态	I0.3	4	报警	Q0.3
5	1#风机控制	I0.4	5	继电器 KM1	Q0.4
6	2#风机控制	I0.5	6	继电器 KM2	Q0.5
7	消音	I1.0	7	继电器 KM3	Q0.6
8	自动	I1.1	8	继电器 KM4	Q0.7
9	手动	I1.2	9	1#风机1#电机运行显示	Q1.0
10	停机	I1.3	10	1#风机2#电机运行显示	Q1.1
11	气压信号	I2.0	11	1#风机3#电机运行显示	Q2.0
12	瓦斯信号	I2.1	12	1#风机4#电机运行显示	Q2.1
			13	手动状态显示	Q2.2
			14	自动状态显示	Q2.3

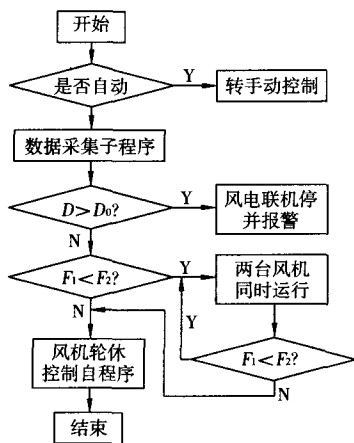


图2 系统软件流程

设定由瓦斯传感器传送来瓦斯浓度值为 D , 用户设定不能超过的瓦斯浓度值为 D_0 ; 气压传感器传来的压力为 F_1 ; 用户要求的矿井内气压值为 F_2 。由图可知, 按下启动键后, 首先检测是否手动, 如果是则手动控制操作, 否则就自动正常运行; 接着检测矿井内瓦斯浓度值和大气压力值, 进行处理判断, 若瓦斯浓度 D 大于设定数值 D_0 后, 则通风机与矿井下供电电源连锁停止工作并报警, 否则比较判断矿井内大气压力值 F_1 与设定的大气压力数值 F_2 的大小,

若 $F_1 > F_2$, 进入风机轮体控制子程序, 起动 1# 风机, 1# 风机运行一定时间后, 起动 2# 风机工作, 1# 风机停止。否则 2 台通风机同时参与工作。

3 结语

采用西门子 PLC 控制的煤矿矿井通风系统对老设备进行节能技术改造, 不仅简化了系统, 提高了设备的可靠性和稳定性, 设备的操作和维护方便, 节省能耗, 同时也大大地提高了煤矿生产的安全系数。另外还可以根据需要配置相应的通信模块, 很方便地组成集散式控制系统, 进行远程注册控制现场设备的运行状态, 提高了企业的生产效率和经济效益, 具有一定的推广价值。

参考文献

- [1] 陈建明, 等. 电气控制与 PLC 应用[M]. 北京: 电子工业出版社, 2006.
- [2] 彭桂力, 刘知贵. 集中供热锅炉控制系统的 PLC 控制[J]. 电力自动化设备, 2006(9):75-77.
- [3] 李国厚, 杨青杰, 余泽通. 球磨机润滑站控制系统的设计[J]. 金属矿山, 2005(9):74-75.
- [4] 丁纪凯, 许逸舟. 基于 PLC 和现场总线的污水处理系统[J]. 机电一体化, 2006(1):80-83.

(收稿日期 2007-04-23)