

# 从钙镁磷肥副产物镍磷铁中 湿法提镍的研究

阮代钡, 周骏宏\*, 王 珏

(黔南民族师范学院化学与化工系, 贵州 都匀 558000)

**摘要:**采用硫酸浸出工艺从镍磷铁中浸出镍,考察温度、固液比、硫酸质量分数和浸出时间对浸出过程的影响。研究表明,在温度为80℃,固液比为1:10,硫酸质量分数为40%和加入少量过氧化氢浸出12 h时,镍磷铁中镍和磷的浸出率分别为91.0%、85.9%。

**关键词:**镍磷铁;镍;钙镁磷肥

**中图分类号:**TF815

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2014)04-0093-03

## Extraction of nickel from FCMP's byproduct nickel-phosphorus iron

RUAN Dai-tan, ZHOU Jun-hong\*, WANG Jue

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Qiannan Normal College for Nationalities, Duyun 558000, China)

**Abstract:** Sulfuric acid leaching process is used to extract nickel from the nickel-phosphorus iron. The influences of emperature, solid-liquid ratio, concentration of immersion and leaching time on leaching process are studied. The results show that the leaching rate of nickel and phosphorus of nickel-phosphorus iron can reach 91.0% and 85.9% respectively, under the following conditions: 80℃ of temperature, 1:10 of solid-liquid ratio, 40% mass fraction of sulfuric acid, a small amount of hydrogen peroxide and 12 hours of leaching time.

**Key words:** nickel-phosphorus iron; nickel; FCMP

镍被视为国民经济建设的重要战略物质,广泛应用于国防、通讯、电子、原子能和化学工业以及远距离控制等高新技术行业,其主要用来制造不锈钢和其他抗腐蚀合金,如镍钢、铬镍钢及各种有色金属合金。镍矿资源是一次性资源,并且自然界存在的镍矿中镍的质量分数往往很低,随着不断的开采,镍矿资源日益枯竭。镍磷铁是钙镁磷肥副产的一种含镍的磷铁,其镍的质量分数比红土镍矿中镍的质量分数还高,具有很高的利用价值。通过将镍磷铁中的镍经过溶解、分离、富集,得到纯度较高的镍化合物。

镍磷铁中质量分数最多的是铁元素,约为60%,其次是磷元素,约为15%,镍的质量分数在1.5%~2.5%。常温下镍磷铁性质稳定,可在空气中中长期稳定存在。为了从镍磷铁中更好的浸出镍,以硫酸为浸出剂,在常压下用正交试验探究最佳浸出条件。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及仪器

原料:镍磷铁取自贵州的钙镁磷肥厂,银褐色略

偏黑,坚硬且偏脆,带金属光泽,具有一定铁磁性。过筛160目。镍质量分数为1.75%。

实验试剂:浓硫酸、浓氨水、30%过氧化氢、蒸馏水、硫化钠、无水碳酸钠、邻二氮菲等化学试剂均为分析纯。

实验仪器:四通道磁力搅拌器;PHs-2C数字式酸度计;循环水多用真空泵;电热恒温鼓风干燥箱。

### 1.2 实验过程

取一定质量过筛160目的镍磷铁,用40%的 $H_2SO_4$ 按固液质量比1:10,反应温度为80℃,搅拌速度为900 r/min的条件下,加入少量30%的 $H_2O_2$ 反应12 h。得到镍磷铁浸出液,滤液加入30% $H_2O_2$ 至溶液无 $Fe^{2+}$ ;滤渣破碎后用适量热水洗涤,并置于烧杯中加热煮沸,趁热过滤,将滤液加热浓缩,搅拌冷却结晶可得到 $FeSO_4$ 粗产品;溶液中缓慢加入氨水并不断搅拌,至溶液pH $\approx$ 6时, $Fe^{3+}$ 基本沉淀完全,达到除铁效果,过滤后得到氢氧化铁粗产品,再向滤液中缓慢加入稍过量的 $Na_2S$ 溶液,控制溶液温度大于50℃,并不断搅拌,析出NiS黑色沉淀,静置几分钟后,过滤溶液可得到最终产品硫化镍固体。提镍流程如图1所示。

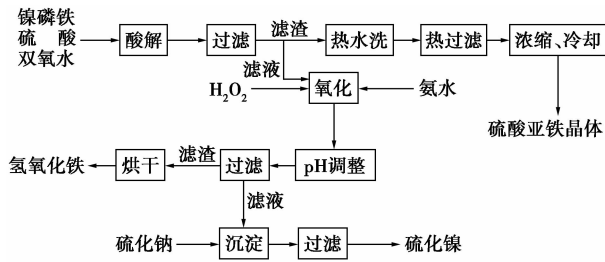


图 1 硫酸酸解法从镍磷铁中回收镍的工艺流程

### 1.3 浸镍实验方案

#### 1.3.1 酸法浸镍

镍磷铁的溶解可通过火法和湿法进行处理。由于火法富集炼制镍磷铁能耗高,因此湿法提取镍日趋得到重视。湿法又有碱法和酸法处理等工艺,碱法工艺可获得较高的浸出率,但大多需还原等预处理和高温加压设备。由于酸法工艺比较容易在实验室进行,也可获得高的浸出率,笔者采用酸法工艺,用不同质量分数的硫酸作为浸出剂,用正交试验的方法探究最佳影响因素。

#### 1.3.2 正交试验

影响 Ni 浸出率的因素主要有酸的质量分数、固液比、浸出时间、温度、搅拌速度、样品细度等。浸矿细度对镍浸出率影响的试验结果表明,浸出物料细度越细,浸出液中的镍质量分数越高,对应浸出率也越大,但过小的物料细度意味着磨矿时间相应要长,这将导致处理能力变小,综合考虑各方面因素,确定磨矿细度为 160 目;考虑到搅拌速度的局限性,选取搅拌速度为 900 r/min。经全面考虑,最后确定酸的质量分数  $\omega$ 、固液质量比、温度、浸出时间为试验的 4 个试验因素,分别记作 A、B、C 和 D,每个因素均取 4 个水平的正交试验。因素水平如表 1 所示。

表 1 正交试验因素水平设计表

水平	因素			
	硫酸质量分数 (A)/%	固液质量比 (B)/(g·g <sup>-1</sup> )	温度 (C)/°C	浸出时间 (D)/h
1	10	1:4	20	4
2	20	1:6	40	6
3	30	1:8	60	8
4	40	1:10	80	10

## 2 实验结果与分析

### 2.1 正交试验设计与现象

试验为 4 因素 4 水平,不考虑交互作用,4 因素

共占 4 列,选  $L_{16}(4^5)$  最合适,并有 1 空列,可以作为试验误差以衡量试验的可靠性。不考察交互作用,各列的因素任意放置。正交试验设计方案如表 2 所示。

表 2 正交试验设计方案

试验号	硫酸质量分数 (A)/%	固液质量比 (B)/(g·g <sup>-1</sup> )	温度 (C)/°C	浸出时间 (D)/h
1	1	3	1	4
2	1	4	2	1
3	1	2	3	3
4	1	1	4	2
5	2	4	1	2
6	2	3	2	3
7	2	1	3	1
8	2	2	4	4
9	3	1	1	3
10	3	2	2	2
11	3	4	3	4
12	3	3	4	1
13	4	2	1	1
14	4	1	2	4
15	4	3	3	2
16	4	4	4	3

### 2.2 正交试验结果与分析

用丁二酮肟质量法测定每个浸液中的镍的质量分数,再除以原料中镍的质量分数,即为每次试验镍的浸出率。正交试验结果与分析见表 3。

由表 3 可知,硫酸质量分数、固液质量比、反应温度和反应时间对 Ni 浸出率均有影响,影响强度按大到小依次为:反应温度 > 固液质量比 > 硫酸质量分数 > 反应时间。即反应温度对浸出率的影响最大,其次是固液质量比,再次是硫酸质量分数,影响最小的是浸出时间。极差分析最佳的浸出条件为  $A_4B_4C_4D_3$ ,即硫酸质量分数为 40%,固液质量比为 1:10,反应温度为 80°C,浸出时间为 8 h,在此条件下镍的浸出率可达到 75.0%。

在固液反应中,由于化学反应的消耗,在与固体表面相连的溶液边界层中酸的浓度降低,产生浓度梯度,酸由溶液本体经边界层向固体表面层扩散。若浸出反应速度由化学反应速度控制,固体颗粒表面积相近,则温度是影响反应速度的主要因素,温度变化影响化学反应速率常数的变化,最终使浸出速度发生变化,即在搅拌速度固定条件下,温度变化的影响力要大于固液质量比和酸质量分数的影响力,

表3 正交试验结果与分析

试验号	硫酸质量	固液质量	温度	浸取	浸出	
	分数 (A)/%	比(B)/ (g·g <sup>-1</sup> )	(C)/ ℃	时间 (D)/h	空列	率/ %
1	1	3	1	4	4	8.7
2	1	4	2	1	1	5.4
3	1	2	3	3	2	3.2
4	1	1	4	2	3	3.2
5	2	4	1	2	2	12.6
6	2	3	2	3	3	8.4
7	2	1	3	1	4	6.0
8	2	2	4	4	1	22.6
9	3	1	1	3	1	6.9
10	3	2	2	2	4	6.1
11	3	4	3	4	3	11.5
12	3	3	4	1	2	28.4
13	4	2	1	1	3	6.8
14	4	1	2	4	2	4.9
15	4	3	3	2	1	15.6
16	4	4	4	3	4	75.0
K1	20.5	21.0	35.0	46.6	50.5	
K2	49.6	38.7	24.8	37.5	49.1	
K3	52.9	61.1	36.3	93.5	29.9	
K4	102.3	104.5	129.2	47.7	95.8	
k1	5.1	5.3	8.8	11.7	12.6	
k2	12.4	9.7	6.2	9.4	12.3	
k3	13.2	15.3	9.1	23.4	7.5	
k4	25.6	26.1	32.3	11.9	24.0	
极差 R	20.5	20.8	26.1	14.0	16.5	
因素主次顺序			C > B > A > D			
优水平	A <sub>4</sub>	B <sub>4</sub>	C <sub>4</sub>	D <sub>3</sub>		
优组合			A <sub>4</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> D <sub>3</sub>			

表4 镍、磷的浸出效果

试验 次数	浸取率/%		平均值/%	
	Ni	P	Ni	P
1	88.2	84.7		
2	93.5	87.3	91.0	85.9
3	91.3	85.7		

由表4可以看出,浸出时间延长至12 h,镍的浸出率超过90%,磷的浸出率超过85%,浸出率得到大幅度提高,即正交试验得到进一步优化,提高了镍磷铁中镍磷的回收率。

### 3 制备硫化镍

浸取液中逐渐滴加氨水,析出硫酸铁,用氨水中性和至pH≈6.0除净铁后,在溶液温度大于50℃,加入稍过量的Na<sub>2</sub>S溶液,析出NiS黑色沉淀。静置几分钟后,过滤溶液至得到硫化镍固体。

### 4 结论

(1)常压下用硫酸浸出镍磷铁的技术条件为:镍磷铁过筛160目,搅拌速度为900 r/min。在硫酸质量分数为40% (≈5 mol/L),固液质量比为1:10,反应温度为80℃,反应时间为12 h,得到镍的浸出率为91.0%,磷的浸出率为85.9%,取得了较好的浸出指标。

(2)用优化后的条件浸出镍磷铁,得到镍的浸出率为91%,在浸出液中加入氨水至pH≈6,除净铁后,再加入硫化钠制备硫化镍,可得到含镍量较高的硫化镍。

### 参考文献

- [1] 罗仙平,龚恩民. 酸浸法从含镍蛇纹石中提取镍的研究[J]. 有色金属:冶炼部分,2006,(4):28-30.
- [2] 周骏宏,王波,陶世萍,等. 从含镍磷铁中提镍的初步研究[J]. 磷肥与复肥,2012,(4):20-21.
- [3] 赵宏. 用废镍催化剂制取碳酸镍的研究[J]. 甘肃冶金,2010,(6):35-38.
- [4] 周骏宏,陆大面,韦灏. 常压氯化铵焙烧法提取镍磷铁中的镍[J]. 云南化工,2012,(5):21-24.
- [5] 周骏宏,韦灏,陆大面. 常压硫酸焙烧法提取镍磷铁中镍的研究[J]. 有色金属:冶炼部分,2013,(7):17-18.
- [6] 车小奎,邱沙,罗仙平. 常压酸浸法从圭镍中提取镍的研究[J]. 稀有金属,2009,(4):582-585.
- [7] 锡贵,李志诚. 丁二酮肟重量法测定镍[J]. 大连特殊钢,1995,(3):32-37.
- [8] 石文堂. 低品位镍红土矿硫酸浸出及浸出渣综合利用理论与工艺研究[D]. 湖南:中南大学博士学位论文,2011,6. ■

这与正交试验结果相吻合。运用正交试验的最优组合参数进行验证实验,得到镍的浸出率与最优组合相近。

### 2.3 浸出工艺的进一步优化

通过正交试验数据分析,浸出率随浸出时间的延长而增大。其他条件不变,延长浸出时间至12 h,镍的浸出率达到91.0%。继续延长浸出时间,浸出率提高不大,而且不经济。即硫酸质量分数为40%,固液质量比为1:10,反应温度为80℃,浸出时间为12 h条件下,镍的浸出率显著提高。同时,原料中的磷也伴随镍被浸出,磷的浸出率达到85.9%。即镍和磷2种重要元素都被有效浸出。优化后镍、磷的浸出效果如表4所示。