

废电池合金制备氯化镍溶液的工艺研究

朱 薇,郭秋松,刘志强

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院),广东 广州 510650

摘 要:对用废旧电池熔铸的含镍废合金制备氯化镍溶液的工艺进行了研究.采用的工艺流程为:盐酸体系膜电解→化学沉淀法除杂→萃取除杂.通过该工艺流程获得的三级萃余液中镍含量大于30 g/L、铁为痕量、钴为0.51 g/L、铜含量小于0.0183 mg/L,该溶液可直接用于电镍生产.

关键词:镍;电解;离子交换膜;沉淀除铁;萃取

中图分类号:TF111.34

文献标识码:A

随着电子产品的广泛使用,中国成为了电池消耗大国,在生产、生活中产生了大量的废旧电池.若将其简单堆放,既占地又污染环境,如能回收再利用,则既可解决污染问题,又可缓解资源缺乏的危机^[1].

在含镍废料综合利用工艺流程方面的研究,前人已经做过大量的工作.绝大部分工艺及方法是较成熟可靠的,一般采用湿法冶金的方法来处理含镍废料,如硫酸电解、氯化电解及混酸电解等方法,电解后所得电解液再经过各种方式来除杂,而获得的较为纯净的电解液送去精炼生产电镍^[2-5].

本实验所采用的工艺流程为盐酸体系膜电解→化学沉淀法除杂→进一步萃取除杂.通过该工艺可得到比较纯净的氯化镍溶液,该溶液可以直接用于电解镍的生产中.该工艺成本低廉、流程短、工序少、收率高,实现了资源的二次利用,有利于保护环境、提高资源利用率、缓解资源日益紧张的状况,且是国内首次采用膜电解方式处理废电池合金.

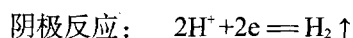
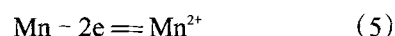
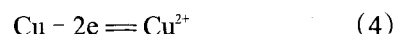
1 实验原理与分析方法

1.1 实验原理

1.1.1 盐酸体系膜电解

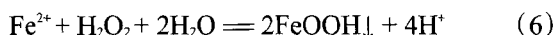
在盐酸体系膜电解过程中,用废镍氢、镍镉电

池混合熔铸的合金块作阳极,镀镍钛网作阴极,将离子交换膜置于电解槽中间,将其分成阴极室与阳极室.在阴、阳两极间加入一直流电场.阴极和阳极反应如下.



1.1.2 化学沉淀法除铁

首先用过氧化氢将氯化电解液中的铁氧化成三价铁,再升温搅拌,然后用氢氧化钠中和,使三价铁沉淀,沉淀反应为:



1.1.3 萃取除杂

经沉淀除铁后的溶液中仍含有铁、钴、铜、锰等杂质,需使用有机剂P204进行萃取.萃取过程中,阳离子被萃入有机相.根据溶液中离子的电荷数及离子大小不同,可以利用位阻效应将杂质萃入有机相中,从而获得纯氯化镍溶液.

1.2 分析方法

电解工序用EDTA滴定法测定镍,酚酞滴定法测定溶液的酸度;沉淀工序用比色法测定镍、铁,用

收稿日期:2012-02-15

作者简介:朱薇(1981-),女,湖南长沙市人,工程师,硕士.

原子吸收光谱法测定铜、钴、锰;萃取工序用原子吸收光谱法测定镍、铁、铜、钴、锰.其中分析中涉及的各项标准溶液用光谱纯标准试剂配置,其余化学试剂均为分析纯.

2 结果与讨论

2.1 盐酸体系膜电解

2.1.1 电流密度的影响

保持阳极液中镍离子的浓度约 30 g/L、阴极液酸度约 2.5 mol/L、极距为 18 mm,在室温下电解,图 1 和图 2 为电流密度对槽电压和电耗的影响.由图 1 和图 2 可见,随着电流密度增大,槽电压和能耗均增加.

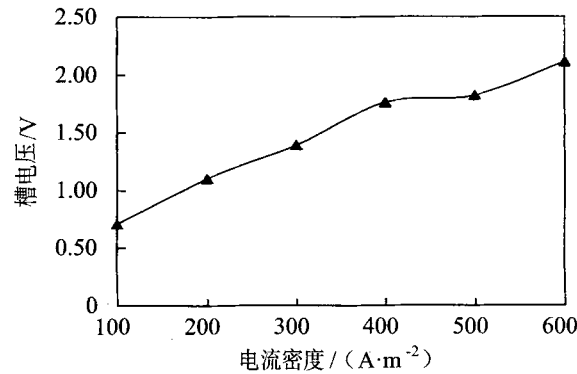


图1 槽电压与电流密度的关系

Fig.1 Effect of current density on cell voltage

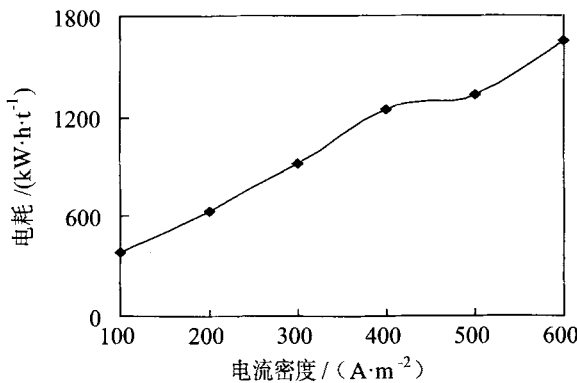


图2 电耗与电流密度的关系

Fig.2 Effect of current density on power consumption

2.1.2 阴极液酸度的影响

在阳极液酸度为 1 mol/L,镍离子浓度约 0.5 mol/L,电流密度 200 A/m²,循环流量 40 L/h 的条件下,进行阴极液酸度影响的实验,实验结果列于表1.

表1 阴极液酸度的影响

Table 1 Behavior of acidity of catholyte

序号	阴极液酸度 / (mol·L ⁻¹)	能耗 / (kW·h·t ⁻¹)	平均槽电压 / V
1	2.0	1117	1.28
2	1.5	1130	1.23
3	1.0	1206	1.40

由表1可知,随着阴极液酸度的下降,槽电压有上升趋势,这是由浓差极化加剧引起的.

2.1.3 阳极液酸度的影响

在阴极液酸度 1.5 mol/L、阳极液镍离子浓度约 0.5 mol/L、电流密度 200 A/m²、循环量 40 L/h、室温条件下电解,实验结果列于表2.由表2可知,阳极液酸度对槽电压和能耗影响较大.其原因有两个方面:一是酸度降低,电解液导电性下降;二是酸度降至一定值时,废合金中含有的其它杂质会水解形成不溶物质,并附着于阳极表面使阳极钝化,从而使槽电压升高.

表2 阳极液酸度的影响

Table 2 Behavior of acidity of anolyte

序号	阳极液酸度 / (mol·L ⁻¹)	能耗 / (kW·h·t ⁻¹)	平均槽电压 / V
1	1.0	1130	1.23
2	0.5	1461	1.67
3	0.1	2671	3.1

另外,考察电流密度和温度对电解的影响可以发现,无论电流密度多大,槽电压总随温度的升高而降低.但过高的温度会破坏离子交换膜,所以电解温度不能超过膜所能承受的温度,电解过程中不必对槽液进行冷却.

综合考虑生产效率及能耗,选择适宜的电解条件:电流密度 200 A/m²、阴极液酸度 1.5 mol/L、阳极液酸度约 0.5 mol/L,此时电解能耗约 800 kW·h/t.

2.2 化学沉淀除铁

原料液各组分的含量列于表3.

表3 废合金氯化电解液组分

Table 3 Electrolyte components

组分	Ni	Fe	Co	Cu
含量/(g·L ⁻¹)	68.84	4.64	2.06	3.99

2.2.1 氧化剂用量对沉淀率的影响

在沉淀终点溶液 pH 值为 4、搅拌时间为 0.5 h、反应温度为 80 ℃ 的条件下,考察氧化剂(双氧水)用量对沉淀率的影响,其结果列于表 4. 由表 4 可知:当双氧水用量(体积百分数)达到 0.5% 时,铁沉淀率为 98.5%,继续增加双氧水用量,铁沉淀率仅略有增加;双氧水用量达到 2% 时,铜的沉淀率超过 90%;钴的沉淀率则随双氧水用量的增加而降低,这是因为双氧水将钴氧化成三价的原因. 故选取双氧水适宜用量为 2%.

表 4 双氧水用量对沉淀率的影响

Table 4 Effect of H₂O₂ consumption on precipitation rate

序号	H ₂ O ₂ 用量/%	镍沉淀率/%	铁沉淀率/%	钴沉淀率/%	铜沉淀率/%
1	空白	44.2	86.9	67.4	40.7
2	0.5	27.2	98.5	61.4	31
3	1	30.7	99.9	60.2	37.6
4	2	44.8	99.98	65.1	93.4
5	2.5	54.6	—	33.4	97

2.2.2 pH 值对沉淀率的影响

在双氧水用量为 2%、搅拌时间为 0.5 h、反应温度为 80 ℃ 的条件下,考察不同的沉淀终点 pH 值对沉淀率的影响,结果见图 3.

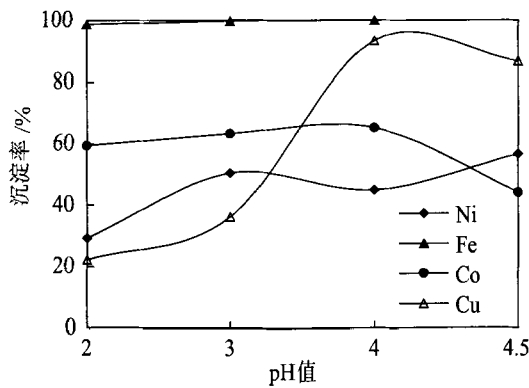


图 3 pH 对沉淀率的影响

Fig.3 Effect of pH on precipitation rate

从图 3 可见:pH 值升高,会使镍、铁、铜的沉淀反应进行的程度更彻底,沉淀率提高;钴的沉淀率随 pH 值的升高呈现先升后降的趋势. 因此,在保证较高的 Fe, Cu 和 Co 沉淀率的情况下,应适当降低 pH 值,减少镍损,故选取 pH=4 作为沉淀终点的 pH 值.

2.2.3 温度对沉淀率的影响

在双氧水用量为 2%、搅拌时间为 0.5 h 及 pH=4 的条件下,考察反应温度对沉淀率的影响,结果列于表 5.

表 5 温度对沉淀率的影响

Table 5 Effect of temperature on precipitation rate

序号	温度/℃	镍沉淀率/%	钴沉淀率/%	铜沉淀率/%
1	室温	45.5	34.9	94.5
2	50	57.6	41.9	69.1
3	65	58.3	31.9	87.9
4	80	47.5	34.3	82.4
5	沸腾	80.6	74.1	72.6

由表 5 可知,温度越高,各金属元素沉淀率越高. 但温度过高,则镍损增加,能耗增加. 故选择适宜的反应温度为 80 ℃.

2.2.4 搅拌时间对沉淀率的影响

在双氧水用量为 2% 及 pH=4、反应温度为 80 ℃ 的条件下,考察搅拌时间对沉淀率的影响,结果列于表 6. 由表 6 可知,镍、铜、钴的沉淀率均随搅拌时间的延长而降低. 综合考虑,选择搅拌时间 1 h.

表 6 搅拌时间对沉淀率的影响

Table 6 Effect of agitation time on precipitation rate

序号	搅拌时间/h	镍沉淀率/%	铁沉淀率/%	钴沉淀率/%	铜沉淀率/%
1	0.5	44.8	99.98	65.1	93.4
2	1	38.7	—	23.4	89.4
3	1.5	22.8	—	—	88.5

2.3 萃取除杂

2.3.1 皂型的确定

为确定皂化剂类型,在相同条件下考察了不皂化、钠皂化及铵皂化三种情况,最后选择了铵皂. 试验过程中发现,各金属的萃取率随皂化度的增加而明显增加. 综合考虑,选取皂化度为 40%.

2.3.2 萃取剂浓度的影响

表 7 是在皂化度 40%, pH=3, 温度 30 ℃, 取溶液 20 mL, 相比 O/A 为 1:1, 振荡 2 min 时所得数据. 由表 7 可知:随着萃取剂浓度增加,镍、铁及铜的萃取率上升,这是因为其它条件相同时,萃取剂浓度上升会使有机相中能与各金属离子形成萃合物的基

团数目增多,萃取率自然会随之升高;钴的萃取率随萃取剂浓度增加而降低.最终选取萃取剂的浓度为20%.

表7 萃取剂浓度的影响

Table 7 Effect of concertration of extractant					
序号	P204 浓度/%	镍萃取率/%	铁萃取率/%	钴萃取率/%	铜萃取率/%
1	20	13.02	95.65	2.71	87.13
2	40	22.49	97.8	2.51	91.61
3	60	27.23	98.51	1.77	91.64

2.3.3 pH值的影响

表8是在萃取剂浓度20%,皂化度40%,温度为30℃,相比O/A为1:1,振荡2 min时所得的数据.由表8可知,镍、铁、铜萃取率均随pH值升高而降低.这是由于萃取剂为酸性萃取剂,在萃取过程中会放出氢离子,且萃取的金属越多,产生的氢离子就越多,从而使萃取效率降低.故选取pH=1.5.

表8 pH对萃取的影响

Table 8 Effect of pH on extraction					
序号	pH值	镍萃取率/%	铁萃取率/%	钴萃取率/%	铜萃取率/%
1	1.5	9.71	90.73	20.5	68.64
2	2	17.4	73.1	30.8	86.2
3	3	18.1	73	28.2	87.6
4	4	17.4	73.8	29.4	86.4

2.3.4 相比的影响

表9是在萃取剂浓度20%,皂化度40%,pH=1.5,温度30℃,振荡2 min时所得数据.由表9可知,相比降低,各金属的萃取率降低.因为,降低相比即增加了需萃取的金属离子总数,而能进行萃取的基团总数是固定的.因此,降低相比,萃取率降低.此外,温度及振荡时间对萃取的影响并不明显.所以,选择相比O/A=1:1,室温萃取,振荡2min即可.

表9 相比对萃取的影响

Table 9 Effect of O/A on extraction					
序号	相比O/A	镍萃取率/%	铁萃取率/%	钴萃取率/%	铜萃取率/%
1	1	9.71	90.73	20.5	68.64
2	1/2	7.25	90.72	11.7	34.32
3	1/3	4.35	90.2	5.8	27.07

2.3.5 多级萃取

上述单级萃取实验确定了优化条件:萃取剂浓度20%,皂化度40%,pH=1.5,相比O/A=1:1,室温,振荡2 min.根据该优化条件进行三级萃取,三级萃余液中镍的含量为35 g/L、铜的含量为0.0183 g/L、钴的含量为0.510 g/L、铁的含量小于0.0004g/L,结果表明经三级萃取可获得直接用于生产的氯化镍溶液.

3 结 论

采用盐酸体系膜电解→化学沉淀法除杂→萃取除杂工艺流程制备了氯化镍溶液,通过该工艺流程获得的三级萃余液中镍含量为35 g/L、铁含量小于0.0004 g/L、钴含量为0.51 g/L、铜含量为0.0183 mg/L.结果表明,该溶液可直接用于电镍生产中,实现了镍资源的二次利用.

参考文献:

[1] 徐纬丽,周启星. 废旧电池的环境危害及回收处理[J]. 科学对社会的影响,2009(4):22-26.

[2] 席国喜,杨理,路迈西. 废镉镍电池再资源化研究新进展[J]. 再生资源研究,2005(3):27-31.

[3] 徐承坤,翟玉春,田彦文. 镍镉废电池的湿法回收工艺[J]. 电源技术,2001,25(1):32-34.

[4] 曾金祥,李朋恺,严志红. 废镍电池资源化生产醋酸钴硫酸镍工艺研究[J]. 无机盐工业,2003,35(1):39-41.

[5] 于秀兰,杨家玲. 镍镉电池废渣处理技术[J]. 化学工业与工程,1992,9(2):35-38.

(下转第189页)

参考文献:

- [1] 高玉德,邹霓,韩兆元.湖南某白钨矿选矿工艺研究[J].中国钨业,2009,24(4):20-22.
- [2] 张忠汉,张先华.难选白钨矿矿物选矿新工艺流程研究[J].矿冶,2002(11):181-184.

Experimental research on mineral processing of a skarn type scheelite ore

GAO Yude, WANG Guosheng, HAN Zhaoyuan

Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals),
Guangzhou 510650, China

Abstract: According to the ore properties of raw ores containing WO_3 0.73%, the technological flowsheet of “selective flotation of sulfide minerals—flotation of scheelite at ambient temperature—cleaning of scheelite by heating flotation” was selected. Test results show that after the new technological flowsheet is adopted, the scheelite can be effectively recovered and satisfactory technical index of mineral processing can be attained. The grade of scheelite concentrate is 69.71% and the recovery of scheelite is 89.48%.

Key words: scheelite; rougher flotation at ambient temperature; cleaning of scheelite by heating flotation

上接第 177 页

The study of process of preparing nickel chloride solution by waste battery alloy

ZHU Wei, GUO Qiusong, LIU Zhiqiang

Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals),
Guangzhou 510650, China

Abstract: In this paper, the process of producing nickel chloride solution from waste alloy melt cast by waste battery which contains nickel was studied. The process contains electrolysis, removing impurities from solution by chemical precipitation and extracting impurities from solution. After three arrays extraction, the density of Ni in solution is more than 30g per liter, trace Fe, Co is about 0.26g per liter, Cu is lower than 0.8mg per liter. The solution can be used to producing electrical nickel. The organic phase after three ranks backextraction could be used in extraction again.

Key words: nickel; electrolysis; ion-exchange membrane; removing iron by precipitation; extraction