

蒸发结晶在粗硫酸镍回收工序中的应用

任景涛

(南京南环水务科技有限公司 江苏南京 210061)

摘要: 在粗硫酸镍回收工序的结晶理论的基础上,对各种粗硫酸镍回收工序的蒸发结晶方法进行了描述,并对“真空蒸发+冷冻结晶”和“电热浓缩+水冷结晶”两种工艺方法在粗硫酸镍回收工序的应用情况进行了简要的描述,并对两种蒸发设备在生产实践中存在的主要问题进行了分析。将满足最大脱镍量 505.37 t/a 作为设备选型的依据,对两种粗硫酸镍回收工艺方法的主要技术控制参数进行了比较,并对它们在主要设备投资和运营费用方面的差别进行了比较,从而为粗硫酸镍回收工艺的方案选择提供了一些参考和建议。

关键词: 粗硫酸镍回收; 真空蒸发; 冷冻结晶; 电蒸发; 水冷结晶

Application of evaporation crystallization in the recovery process of crude nickel sulfate

Ren Jingtao

(Nanjing Nanhuan Water Technology Co., LTD. Nanjing, Jiangsu 210061)

Abstract: On the basis of the crystallization theory of crude nickel sulfate recovery process, the evaporation crystallization method of various crude nickel sulfate recovery process is described, and the "vacuum evaporation + frozen crystallization" and "electric thermal concentration + water cooling crystallization" in the application of crude nickel sulfate recovery process is briefly described, and the main problems existing in the production practice of two evaporation equipment are analyzed. Taking the amount of satisfying the maximum 505.37 t/a as the basis of equipment selection, the main technical control parameters of two crude nickel sulfate recovery processes are compared, and the differences in main equipment investment and operating expenses are compared, thus providing some references and suggestions for the selection of crude nickel sulfate recovery process.

Key words: crude nickel sulfate recovery; vacuum evaporation; frozen crystallization; electric evaporation; water-cooled crystallization

1 粗硫酸镍回收

粗硫酸镍回收是一种常见的金属回收和提纯过程,主要用于从含有镍的原料中提取纯度较高的硫酸镍。以下是粗硫酸镍回收的一般理论步骤:

原料准备: 首先,需要准备含有镍的原料,通常是镍矿石或含镍废料。这些原料可能包含其他金属、杂质和硫化物。

矿石破碎和磨矿: 原料经过破碎和磨矿的步骤,以减小颗粒尺寸,并提高金属的暴露表面积。

浸出: 破碎和磨矿后的原料通常会进行浸出处理。这通常是通过将原料与硫酸溶液接触,使镍和其他金属离子从固体矿石中溶解出来。浸出条件可以根据具体情况进行调整,以确保高效的镍提取。

澄清和过滤: 浸出液中含有溶解的镍和其他金属离子,还可能包含固体颗粒和杂质。这些杂质可以通过澄清和过滤步骤来去除,得到相对清澈的液体。

中和: 浸出液中的镍通常以硫酸镍的形式存在。为了进一步提纯镍,可以使用碱性溶液进行中和反应。这将导致硫酸镍溶液中的镍以氢氧化镍的形式沉淀出来。

过滤和洗涤: 通过过滤,将氢氧化镍沉淀分离出来,得到湿氢氧化镍沉淀。接下来,对湿氢氧化镍进行洗涤,以去除残余的杂质和溶解的盐。

煅烧: 洗涤后的湿氢氧化镍沉淀需要进行煅烧,将其加热到高温,使其转化为氧化镍。这个步骤有助于进一步去除杂质和水分,提高镍的纯度。

精炼和电解: 得到的氧化镍可以进一步经过精炼过程,以提高镍的纯度。最常用的方法是通过电解将氧化镍转化为纯镍金属。

产品处理: 最后,得到的纯镍可以进一步处理,以制备成所需的形式或产品,如镍板、镍粉等。

应指出,从硫酸镍中提取原料的特定方法会随着生产工艺和装置的变化而变化,上面的步骤只是一个大概的介绍。但在实际操作中,还需综合考虑工艺参数、反应条件、环保与安全等方面的因素。本文介绍了一种从电解质中提取硫酸镍的方法。以硫酸盐的结晶理论[3]为基础,我们知道,在不同的温度下,电解液中硫酸的浓度与硫酸盐的溶解度之间存在着一定的平衡关系。因此,我们可以通过控制温度和溶液酸度的变化,利用溶液中硫酸盐的溶解度的差异,

来将硫酸盐结晶分离,进而获得产品。

图1为溶液中硫酸镍的饱和浓度与酸度在不同温度下的关系曲线[4]。

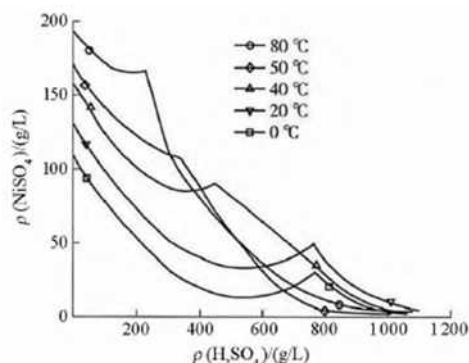


图1 硫酸镍的饱和浓度与酸度在不同温度下的关系曲线

从图1可以看出,随着溶液酸性的增加,或者随着温度的下降,镍离子在溶液中的饱和浓度均相应地下降;溶液酸度越高,在不同温度下硫酸镍饱和浓度数值差异也就越小,当溶液中的酸度超过1000 g/L时,溶液中硫酸镍饱和浓度降至很小。

2 常见粗硫酸镍回收工艺

硫酸镍是电解槽生产过程中最重要的副产物,它的生产规模与其生产过程密切相关。在生产规模不大的情况下,以提取、离子交换为主;当生产规模比较大的时候,建议使用直接火焰浓缩法和“真空蒸发+冷冻结晶”法。

2.1 直火浓缩法

直火浓缩法(Direct Fire Concentration Method)是一种常用的化工工艺,用于将溶液中的水分通过直接加热蒸发的方式进行浓缩。该方法适用于一些溶液中水分含量较高的情况,其中包括一些化工、矿产处理、食品和制药等领域。

直火浓缩法的一般步骤:

装置准备→溶液供给→加热→蒸发→冷凝→收集。

过程控制:在整个浓缩过程中,需要根据需要调整加热功率、溶液供给速率、冷凝器效率等参数,以控制浓缩的速度和效果。溶液被浓缩到密度为1.6~1.65 t/m³,这时溶液中 $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 高达1200 g/L,溶液中的镍以无水硫酸镍形态析出,溶液中的其他杂质大部分也混入无水硫酸镍中。经过澄清和分离,得到的上清溶液是浓酸溶液,其 $\rho(\text{Ni}^{2+}) < 5 \text{ g/L}$,可以送回铜电解厂;用无水的硫酸镍来生产纯硫酸镍。该方法设备简单,镍直接回收率高,母液中镍含量低,但硫酸损耗大,一般只挥发掉10%~20%,且产生大量的酸雾,对环境造成极大的污染,且需要人工排出,工作环境恶劣^[6]。直火式浓缩罐受强烈的侵蚀,使用寿命非常短暂,通常只有3~6个月。除了那些装备较差的厂,通常情况下,直接火法浓缩法是不适宜的。

2.2 “真空蒸发+冷冻结晶”法

“真空蒸发+冷冻结晶”法是一种常用的化工工艺,用于从溶液

中浓缩溶剂并通过冷却使其结晶析出。这种工艺通常适用于含有易结晶物质的溶液,可以有效地将溶液中的溶质浓缩和分离出来。

“真空蒸发+冷冻结晶”法的一般步骤:

真空蒸发→加热→冷却→结晶析出→分离和收集→回收溶剂。

在此条件下,硫酸镍在质量分数为28%~45%的硫酸溶液中,溶解度仅为1.0%~1.6%,也就是对应于母液中 $\rho(\text{Ni}^{2+})$ 为4.7~7.5 g/L,结晶效率明显提高^[7]。冷冻结晶后的溶液需要通过间接的水蒸气加热到60~80℃,然后再回到电解过程中。需要指出的是,在利用“真空蒸发+冷冻结晶”方法制备粗硫酸镍的过程中,必须将冷冻前溶液中的 $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 控制在450 g/L以内。因为在真空蒸发后,液体中的酸度过高,后续结晶的颗粒太细,会造成脱酸困难,从而造成后续精制硫酸镍的过程中碱的消耗偏高。

3 两种粗硫酸镍回收工艺的应用对比

如上所述,直火浓缩法虽然设备简单、镍直收率较高,一度在小型铜冶炼厂采用,但其燃烧与蒸发设备不密闭、酸挥发多、能耗大、环境污染严重、操作环境恶劣、劳动强度大等缺点突出,已逐步被替代,一般不推荐采用。目前,有一定规模的正规冶炼厂主要采用的是“真空蒸发+冷冻结晶”法和“电热浓缩+水冷结晶”法。

3.1 “真空蒸发+冷冻结晶”法

根据电解精炼车间阳极板成分核算所需脱除的镍量,抽取一定体积的电积除杂后液送至硫酸镍回收系统,先通过真空蒸发将这部分电解液浓缩,以提高溶液中的镍离子浓度和酸度;然后,将蒸发浓缩后液送至预冷槽冷却至40℃;再送至冷冻结晶槽中冷却到-20℃进行结晶。所得滤渣即为粗硫酸镍,堆存后外售。过滤后的回收酸经泵送至预冷板式换热器作为冷却媒介对除杂后液进行预冷,当脱砷终液温度达到40℃左右时返回电解车间。

高酸的真空蒸发对设备防腐要求高。该工艺要求容器内处于0.065~0.085 MPa的真空状态,且需将蒸汽夹套加热。因此普通的金属及其合金材料,例如钛、M2507等不能满足工况要求。实践中常用的是闭式搪瓷蒸发釜,该设备具有搪瓷玻璃稳定性和金属强度的双重优点,且外观光滑,耐腐蚀、抗冲击、绝缘、耐热、耐磨、密封等性能均较好。

3.2 “电热浓缩+水冷结晶”法

“电热浓缩+水冷结晶”法是一种常见的化工工艺,用于从溶液中浓缩溶质,并通过水冷却使其结晶析出。这种工艺适用于一些易结晶的物质,能够有效地将溶液中的溶质分离和浓缩出来。与“真空蒸发+冷冻结晶”方法比较,“电热浓缩+水冷结晶”方法的工艺流程缩短。电解去杂后的液体,经高位槽,以石墨电极为热源,以高电流将液体加热到170℃,使液体在常压下,将液体中的水份蒸发掉。蒸发出的气体在加入一定数量的冷风后,通过排气系统进入到“气冷冷却+填料塔洗涤+电除雾酸雾回收”装置中,其除酸雾的效率超过95%。

采用酸雾回流法进行循环使用。在此基础上,将浓缩后的液体不断地溢出,进入水冷式结晶槽,再通过冷却循环水将其冷却到40℃,从而使其达到结晶器的终温。过滤后的结晶浆料经压滤机处理,获得了粗制的硫酸镍,过滤后的硫酸镍又被送回了电解槽。

但这种装置的防腐蚀处理过程比较复杂,对材料和加工工艺的要求比较高。单台电热蒸发器体积小、储存量少、蒸发量大,但因其与强酸溶液的直接接触,易引起电极表面的爆炸,降低了电极的使用寿命。在实际生产中,电热浓缩器通常使用一个温度放大器来对电解质进行自动控制,尽量保持容器内的电解质温度不变,但是这也很容易引起过电流、过载保护及电源报警,进而引起设备的故障。

3.3 两种工艺主要技术控制参数对比

本文介绍了两种从硫酸镍中提取粗品的主要工艺参数。由表1可知,两种粗提物回收工艺对溶液末端酸度的控制是不同的。电蒸发溶液的终点酸度是1100 g/L,从图1的溶解度曲线可以看出,在蒸发后的液经过水冷降温后,溶液中的大部分硫酸镍将会结晶沉淀出来。而在真空汽化中,末端的酸性极限是450克/升。从图1中的溶解度曲线可以看出,在挥发后的液相中,有较多的硫酸镍被溶出,也就是说,该液相还没有达到硫酸镍结晶沉淀的饱和浓度。所以,在真空蒸煮后,必须用低温盐水将其冷却到-20℃,然后再逐步将硫酸镍结晶沉淀出来。

表1 两种粗硫酸镍回收工艺方法主要技术控制参数

序号	指标	"电热浓缩+水冷结晶"法	"真空蒸发+冷冻结晶"法
1	年工作日/d	320	320
2	溶液蒸发温度/℃	170 ± 5	92 ± 3
4	溶液终点酸度/(g/L)	1100	450
5	蒸发终液溶液比重/(kg/m ³)	1.95	1.45
6	粗硫酸镍含镍/%	18	18
7	镍的回收率/%	85~90,取90	60~65,取65
8	蒸发釜压力(表压)/MPa	0	-0.065~-0.085
9	水冷后溶液温度/℃	40	50
10	冷冻结晶温度/℃	—	-20

3.4 投资成本对比分析

根据投资估算,「电热浓缩+水冷结晶」工艺之设备投资在880万元左右,「真空蒸发+冷冻结晶」工艺之设备投资在1730万元左右。「真空蒸发+冷冻结晶」法的设备数目是“电热浓缩+水冷结晶”法的2倍左右,所以其设备投资也是“电热浓缩+水冷结晶”法的2倍左右,而且“电热浓缩+水冷结晶”法需要的厂房配置空间也更大,这会造成该方案的土建配套费用的提高。

3.5 运营成本对比分析

“电热浓缩+水冷结晶”工艺的运行费用是“真空蒸发+冷冻结晶”工艺的2倍,“电热浓缩+水冷结晶”工艺的电费费用占总运行费用的95%。但是,“电热浓缩+水冷结晶”方法的粗硫酸镍回收流程短,而且脱镍效率高,具有很高的可操作性,并且具有很高的自动化水平,所以它在人工劳务薪酬、设备检修和设备折旧等方面的运行成本比较低。采用“真空蒸发+冷冻结晶”工艺,水蒸气消耗更多,适用于自行生产水蒸气的冶炼企业。

4 结语

这两种方法都有其优劣之处,但在设备投资及运行费用上却有很大差别。“电热浓缩+水冷结晶”法具有设备投资成本小、设备数量少、流程短、易于生产操作和自动化控制等优点,但其缺陷是电

耗较高,生产运营成本较高,适用于原材料含镍成分波动大、电费便宜的工程应用。而“真空蒸发+冷冻结晶”法拥有综合能耗低,环保效果好的优势。但是,它存在着设备投资较高,工艺流程长的缺陷,适用于降低能耗、控制碳排放的技术提升改造的冶炼工程应用。

参考文献

- [1]张均杰,葛晓明.铜电解脱铜后液提取粗硫酸镍的生产实践[J].中国有色冶金,2011,40(5):15-18.
- [2]张海宝,章小兵,吕宝林,等.冷冻结晶与水冷结晶回收硫酸镍工艺比较[J].有色冶金设计与研究,2017,38(6):45-47.
- [3]徐小董,黄超.探索硫酸镍工艺参数控制标准、提高脱Ni效率[J].世界有色金属,2015(11):87-88.
- [4]张伟.铜电解液常压蒸发浓缩除镍技术改造实践[J].中国有色冶金,2016,45(1):37-40.
- [5]杨洪光.15万吨高纯阴极铜电解和净化的工艺设计[D].辽宁:东北大学,2009.
- [6]北京有色冶金设计研究总院.重有色金属冶炼设计手册—铜镍卷[M].北京:重工业出版社,2001.
- [7]苏峰,王爱荣.基于真空蒸发浓缩工艺提升硫酸镍产能技改实践[J].中国有色冶金,2020,49(4):14-17.