

# 氯化浸出工艺

译文集

1

金川资源综合利用技术开发中心

一九八八年三月

# 鹰桥氯气浸出法

E.O. Stensholt, H. Zachariassen, J.H. Lund

## 摘 要

希比涅特电解精炼生产阴极镍的工艺在挪威鹰桥应用了几十年，直到1975年公司开始研究新的氯气浸出一电积工艺。并于1981年完成了新旧工艺的替换。

该厂主要处理位于加拿大安大略省萨德伯里鹰桥熔炼厂运来的精炉高铈，其典型成份为：Ni35—40%，Cu30—35% S22--24%，Fe2—3%及Co0.1%。该高铈首先用氯气浸出，镍不断地选择性溶解。溶解过程通过控制矿浆的氧化—还原电位在一组浸出一置换槽中进行。基本上原高铈中所有的铜和硫以CuS状态残留于不溶渣中。

浸出的浓氯化镍溶液首先用沉淀法除铁、砷；第二步用~~沉淀法~~萃取除钴及其他次要的杂质元素；第三步沉淀铅等杂质。净化后的镍溶液送至电积车间产出各类镍产品。电积时产生的氯气直接引入氯化浸出釜溶解另外的高铈。萃钴的有机相反萃及净化后，~~此用~~用电积法生产电钴。

氯气浸出后的硫化铜残渣还含有少量镍，沸腾焙烧炉中死烧脱硫，并以液态二氧化硫产品回收和销售。焙砂用电积铜后的废电解液浸出铜，浸出渣中回收贵金属及残留的贱金属。

鹰桥的氯气浸出工艺是非常通用的技术，它能适应原料成份的

很大范围的波动仍能产出高纯金属。

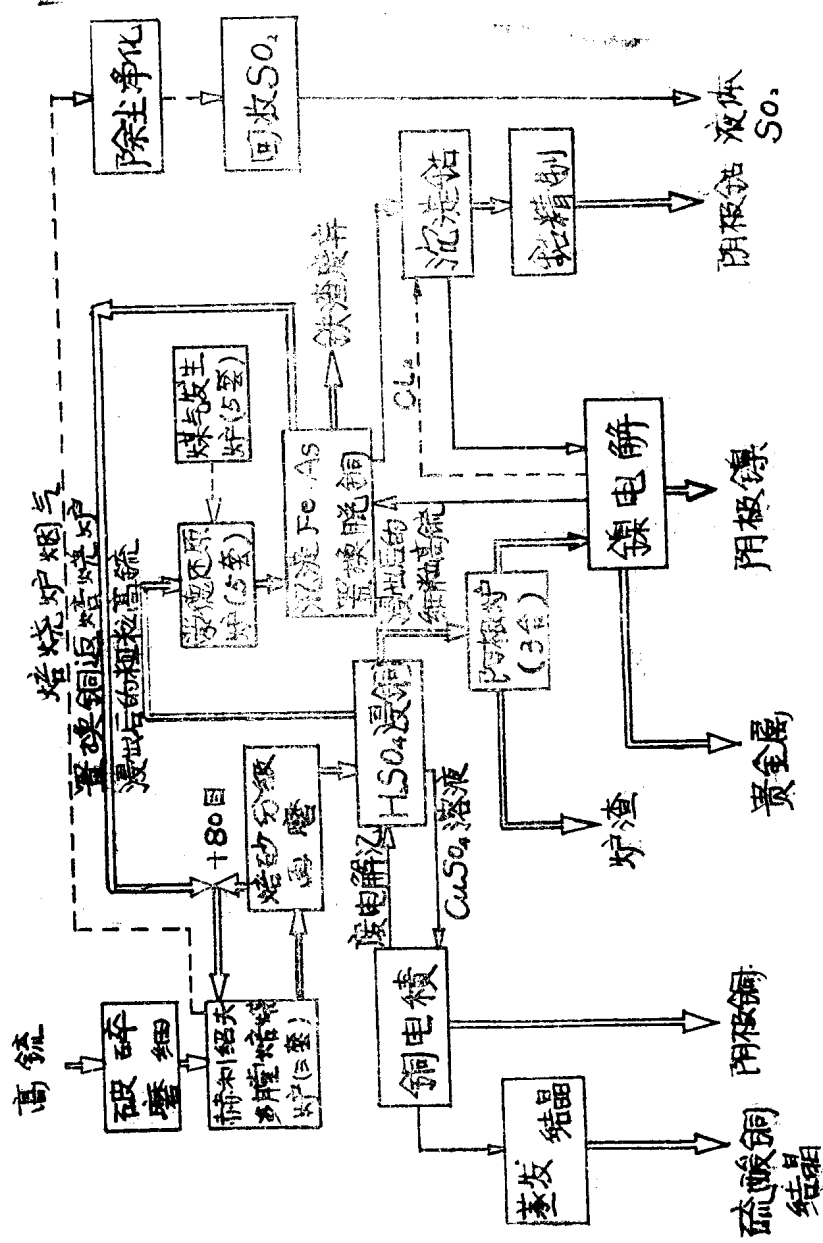


图1. 鹰桥 Nikkei/verK A/S 的希比涅特工艺  
 双线表示固液体流程, 单线—液体流程, 虚线—气体流程

## 原先的希比涅特工艺

鹰桥公司应用希比涅特工艺到1978年。工艺过程是：高铈在多膛炉中焙烧，焙砂用硫酸浸出铜，浸出渣分别在还原炉和电炉中产出“还原高铈”和镍阳极。阳极电解精炼产出电解镍和不纯的阳极电解液。电解液用还原高铈置换沉淀除铜，沉淀物返回多膛炉氧化焙烧并再次浸出铜。铜溶液在电积槽中电积出阴极铜，阳极再生的硫酸返回浸出焙砂。

### 需改造工艺的理由

从希比涅特工艺的原则流程（见图--）看到，阳极，各种固体物料（其中许多需要分离），烟尘需经常的搬运。在这个复杂的工艺中，固体物料从一个工序到另一工序或从这一车间到另一车间的转运已成为现代化的生产控制及改善经济技术指标的障碍。阳极熔炼炉进料，放料、铸阳极及搬运、残极的收集及从电解槽中回收阳极泥等工序和操作不仅劳动强度大、劳动条件恶劣，而且占用大量劳力、增加生产成本。由于置换铜需与高铈一起焙烧就限制了采用现代化的沸腾焙烧技术。继续使用多膛焙烧技术也存在劳动强度大、维修费用高、烟尘损失大等缺点。电解车间也一样，每次流过电解槽的阳极液都需净化，这就意味着，每在阴极产出一磅镍需净化含6磅镍离子的溶液。换句话说，从不纯的阳极溶解一份镍就不得不净化与其同时进入循环的六倍溶液中的杂质。沉淀、过滤、洗渣的负担很大。操作条件不好，劳动强度大，试剂消耗高。显然，需要研究一种用浸出的方法将高铈中的镍直接转入小体积的溶液中获得浓溶液，再净化除杂，用不溶阳极电积镍及回收从阳极再生浸出剂的方法。鹰桥在50年代中期就制定了发展这类方法的研究计划。

## 电积过程的研究

五十年代末期，鹰桥研究了在衬胶或衬聚氯乙烯及其他抗腐材料的设备中，转换硫酸盐体系为氯化物为主的体系中精炼镍的新技术。这种改变使得有可能用氯气氧化沉淀电解液中的钴，所需氯气又从一种新设计的镍电积槽中再生提供。(2·3)使用这种电积槽，既能产出高质量的金属镍，又在不溶阳极再生出氯气并能安全的收集和输送使用，这两方面的成功鼓舞和坚定了人们在工业中应用电积镍技术的想法。剩下的关键问题就是需研究浸出镍的方法。最早的实验工作针对原始高铈和还原高铈两种物料进行氯气浸出。早期的实验工作并非振奋人心，因为浸出过程的专用控制设备和净化高浓度镍溶液的技术这两方面没有任何突破。

进一步研究的重点放在了发展一个较容易控制且能选择性浸出的方法。该方法基于盐酸浸出，产生一个强酸性的溶液，它适于用溶剂萃取净化和产出高纯的氯化镍结晶以补充到电积系统的电解液中(4)。这时公司迫切希望通过类似方法的应用以发展镍的产品品种，为此研究进入到中间工厂试验规模，氯化镍结晶被水解为氧化镍，再经氢还原为粒状镍产品，产出的氯化氢再返回到高铈浸出部份(5)。

### 氯气浸出的发展

同时，另一方法的实验室和中间工厂试验也得到了有希望的结果。这个方法是在一个搅拌槽中基于控制反应体系的氧化还原电位，连续、定量的加入高铈和通入氯气进行浸出。实验发现，反应连续进行的最佳液固比可较低，可获得 $\text{Ni}^{++}$ 浓度大于200克/升的氯化镍溶液。在浸出过程中溶液中有足够浓度的氯化亚铜以保证立即吸收气体氯并生成氯化铜中间产品作为镍的浸出剂。氯化反应非常

迅速并可自热维持反应体系达到沸点(110°C)的温度。氯气利用率如此之高,以至排出蒸汽中实际上不含氯。镍氯化后分解出的硫仅不到1%的部份被氧化为硫酸根,其余以元素硫状态存在于固体不溶渣中。虽然浸出液中含有约50克/升铜离子,但当浸出矿浆引入另一浸出槽并加入一部份新鲜高铈后,则基本上所有的铜将以硫化铜状态沉淀。过滤出的富镍液可做到实际上不含铜。滤渣预定用现代化的沸腾焙烧技术处理浸出的中间工厂规模试验以后,产出了足够数量的硫化物渣进行了大规模的沸腾焙烧试验。试验发现脱硫进行得非常完全且自热进行。不象用旧的多膛炉焙烧时,一些大颗粒的焙砂需要分离、磨细和返回焙烧,因而焙砂用硫酸浸出时,铜的浸出率仅达90%左右。浸出铜以后的残渣中富集了几乎全部铂族金属。该残渣用氢还原使其中的铜镍转化为十分易溶的金属状态,再在严格控制条件防止铂族金属损失的条件下进行氯气浸出。(1)浸出液可返回到高铈的氯气浸出系统。最后从少量富集了铂族金属的滤渣中提取贵金属。

### 溶液的净化和电积

高铈氯气浸出的溶液含铜低而镍浓度很高。正如前面指出的,这种溶液不宜用处理低浓度溶液的沉淀方法净化分离Fe、As、Cu和Co等杂质元素。溶液中的钴和残余的铜在氯化物溶液中呈阴离子状态,宜用溶剂萃取分离。拟定的原则流程是:首先在氧化条件下用碳酸镍中和溶液,以氢氧化铁和砷酸盐混合物形式沉淀除铁。滤液调整PH后萃取除钴。再用碳酸镍中和和氯气氧化除铅和其他微量杂质。净化后的氯化镍溶液用镍电积的阳极液稀释为阴极新液输送给镍电积系统。

### 电积系统的改造

氯气浸出工艺的各主要工序于1966—1969年在实验室得到发展。1970—1972年进行了中间工厂的试验。工厂改造的第一步开始于1975年，安装了一套商业规模的氯气浸出、置换沉淀铜系统和一个相应的不溶阳极电积工段。先从希比涅特生产系统分出部份阴极液引入新的电积槽，产出的氯气又导入浸出槽。开始，杂质含量高的溶液直接泵入希比涅特系统的阳极液净化系统沉淀铁，置换铜和回收钴。这样，氯气浸出工艺的物料结构、仪表和设备操作等就能在不受干扰的情况下用这个单独的生产单元获得的数据来评价。试验的成功加速了对原工艺进行技术改造的步伐。1977年阳极熔炼炉停炉。1978年沸腾焙烧厂建成，1981年能有效的从富镍溶液净化杂质的，包括溶剂萃取厂的新净化系统建成并完全取代了旧的净化系统。

### 氯气浸出工艺的特点

氯气浸出工艺的原则流程绘于图二。系统中各工序主要物料的成分列于表一。氯气浸出：入釜高硫细磨至100%—80目，它主要由 $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ， $\text{Cu}_2\text{S}$ ，和 $\text{Ni}:\text{Cu}$ 比约7:3的镍铜合金组成。高硫和溶液一起加入浸出釜，同时把从电积车间获得的氯气以一定的速度通入浸出槽搅拌叶轮之下。浸出温度维持在沸点，沸腾产生强烈的湍流搅动可降低机械搅拌的功率消耗。与无反应的情况相比，所需搅拌功率可降低一半。每通入一吨氯气产生的余热可汽化出一吨水。这对系统中水的平衡是一个很大的优点。

连续测定浸出槽氧化—还原电位的仪表连接着高硫进料机构的控制器，使矿浆中 $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+}$ 的比例自动维持在一个预定值。浸出槽中发生的主要化学反应如下：

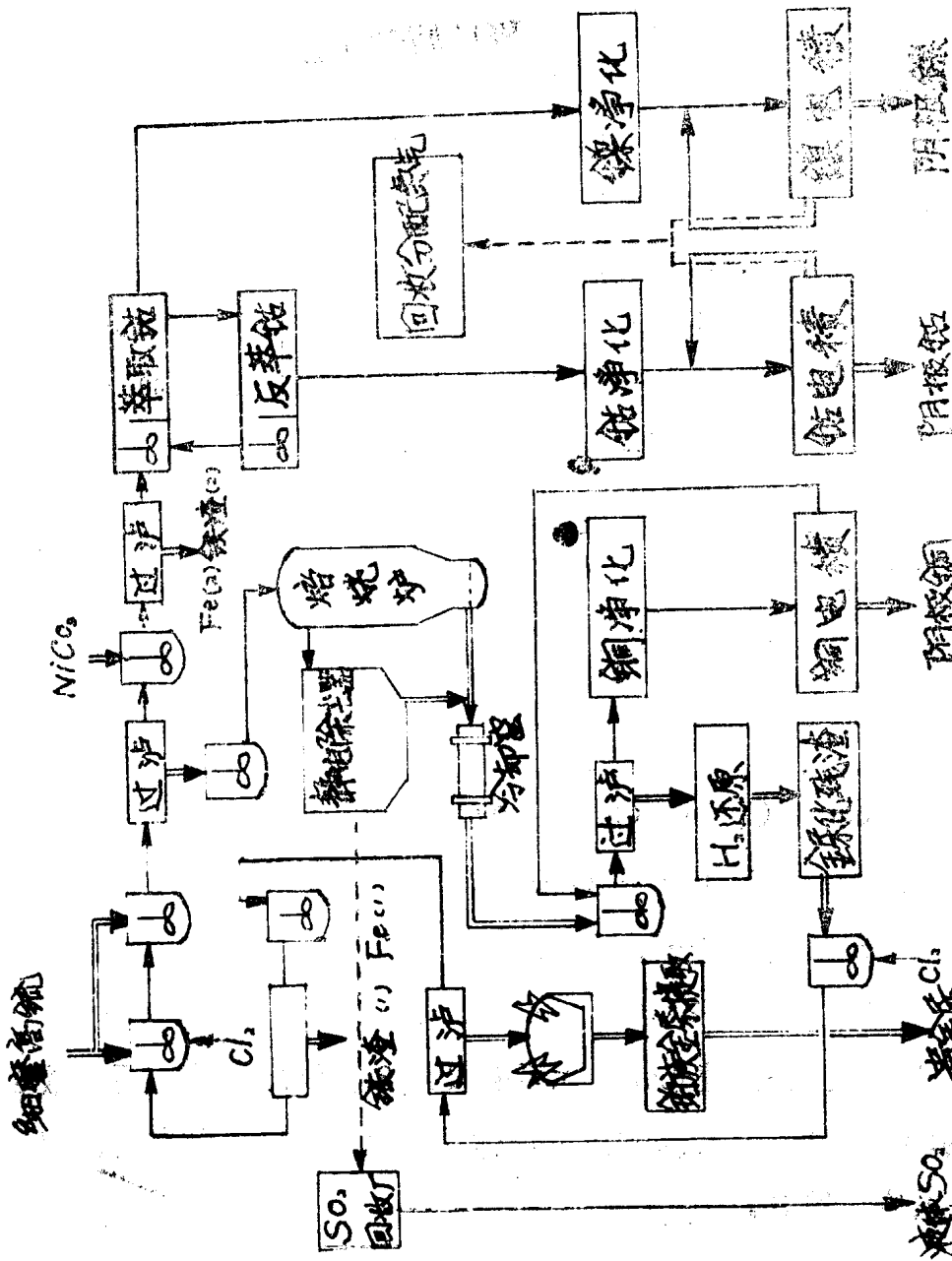
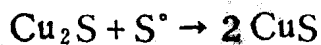
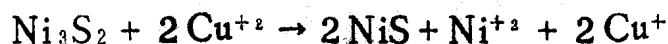
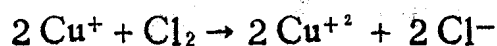


图2：鹰桥氯气浸出工艺流程图



表 1、鹰桥氯气浸出工艺, 典型分析数据汇总

物 料	Ni	Co	Cu	Fe	S	Pb	As	Cl	SiO <sub>2</sub>
高 硫 %	39	1	34	2.5	23	0.02	0.1	—	0.1
进 液g/L	70	—	20	—	—	—	—	95	
硫化物渣, %	15	0.5	50	2	30			0.2	
浸出后镍液g/L	230	4	0.2	6	—	0.15	0.1	270	
铁 渣(2)%	1	—	—	39	—	—	0.5		
铁 渣(1)%	1	—	1	33			3		
钴电解液g/L	0.01	50	—	—	—	—	—	60	
溶剂萃取残液g/L	230	—	—	—	—	0.15		250	
镍电积液g/L	60	—	—	—	—	—	—	60	
焙 砂%	18	0.6	55	2	0.5	—			
铜电积液, g/L	50	6	60	2			0.7		
金属化残渣%	55	0.6	18	5	2				1.4
粗铂族精矿%	15	0.3	20	10	15		0.5		8



浸出残渣主要由硫化铜、元素硫及约 8% 的 Ni 组成。浸出液含 Ni<sup>2+</sup> 约 230 克/升, Cu 约 50 克/升。体系氧化—还原电位与铜、镍溶解率关系绘于图 3。

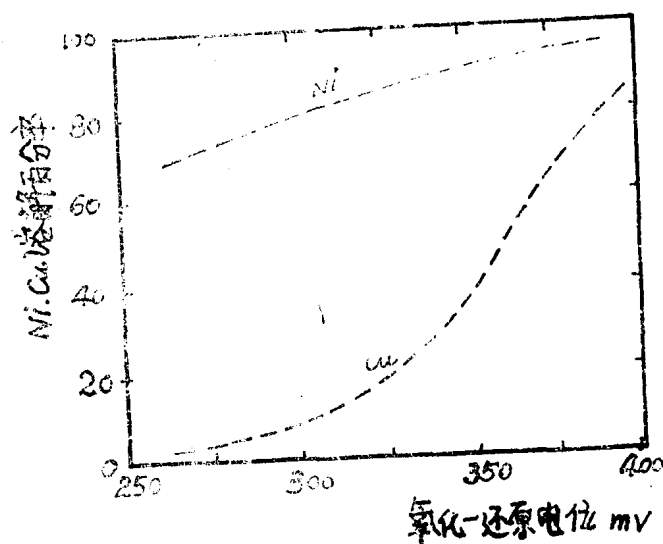
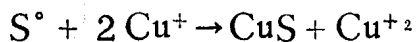
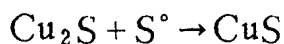
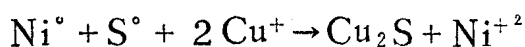
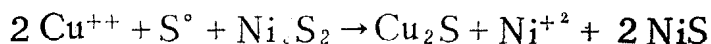


图3: Ni, Cu溶解率与氧化-还原电位的关系

浸出矿浆被连续引入两个串联的沉铜槽，向其中添加一定量的高硫，加入量取决于预定的反应体系的氧化—还原电位值。浸出槽中矿浆温度维持在 $110^{\circ}\text{C}$ ，而进入第一个铜沉淀槽温度降为约 $85^{\circ}\text{C}$ ，第二沉铜槽降为 $65^{\circ}\text{C}$ ，沉铜的主要化学反应是：



溶液含铜量与体系电位的函数关系绘于图4。正如表一数据所表明的，铜在母液中的含量从浸出槽的约50克/升降至第二个沉铜槽的0.2克/升。

浸出残渣经焙烧氢还原以后，其中金属化的铜也用氯气浸出

(见图 2)，其目的不是着眼于镍、铜的选择性分离，而是二者同时溶解。这时的关键是控制浸出电位以使铂族金属的溶解损失减至最小。该工序的滤液首先送去沉淀铁（见图 2 中 Fe ( )），然后泵入高钽氯气浸出槽。含铂族金属的浸出残渣在电炉中熔炼为铂族金属冰铜并用湿法冶金的方法进一步处理。(1)

过滤：从置换脱铜槽流出的矿浆用隔膜泵泵至液压快速过滤系统 (Hydraulically activated filter Process) 分离硫化铜残渣和含镍母液。滤渣中的氯化物含量用三级鼓风逆流洗涤降至 0.2% 以下。洗后的滤饼移入立式料仓以备运至焙烧厂。

含铂族金属的残渣的过滤和洗涤也用上述类似的设备。

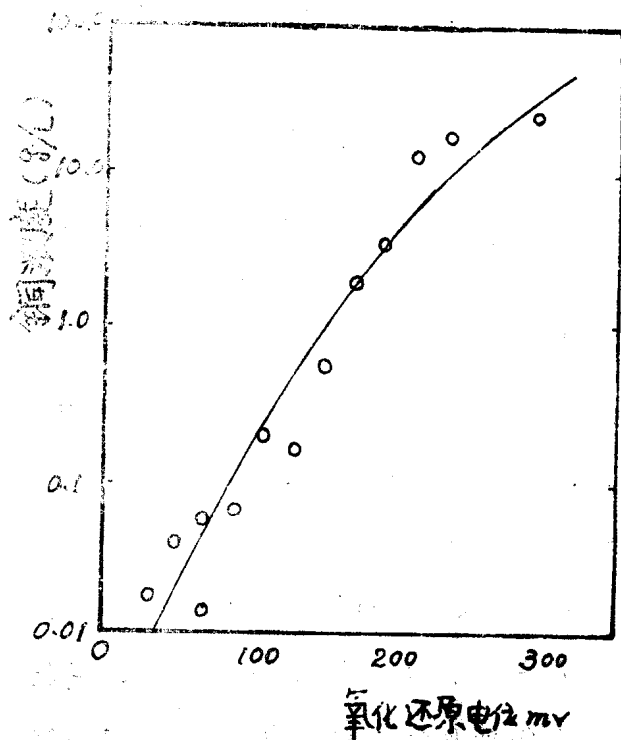


图 4: 铜浓度与氧化-还原电位的函数关系

## 含镍溶液的净化

除铁：高硫中不到一半的铁在氯气浸出时进入溶液，其余都残留在浸出渣中。一直到金属化残渣再氯气浸出时进入铜镍溶液中，其含量较高。正如图2，Fe(1)的流向表明的，这部份铁在两个逆流鼓风搅拌槽中中和为氢氧化铁沉淀。这和图1的希比涅特工艺一样。溶液中的大部份砷也和Fe(1)离子一起沉淀入铁渣（见表1）。图2中的另一部份铁，即置换脱铜后的镍溶液的铁Fe(2)，需用氯气氧化并加碳酸镍中和水解沉淀。使用的设备与水解Fe(1)的搅拌槽类似。

镍、钴分离：除铁后的滤液冷却分离石膏，泵到Ni—Co分离系统。用15%体积的三异辛胺芳香族溶剂稀释的有机相萃取。由于水相中氯化物浓度达250克/升，钴以氯络合阴离子状态存在。经四级混合沉清槽萃取，有机相中负载Co达5.5克/升，水相中Co浓度从10000降到1 mg/L。

负载有机相在两个混合沉清槽中用钴电积系统的阳极液清洗除去氯化镍，再用水和上述阳极液的混合液反萃出含Co 80克/升的洗提液。经离子交换和沉淀法净化后制备提供电积的含钴溶液。

铅和锰的分离：萃钴的镍溶液的典型成份为（克/升）：Ni 230，Co < 0.001，Pb 0.15，Mn 0.15，HCl 4.0及有机物0.01。先用活性炭吸附有机物，用大量电积镍的阳极液稀释至Ni<sup>++</sup>浓度约85克/升，再用氯气氧化和碳酸镍中和出含Pb和Mn的沉淀。经两次沉淀和过滤，其浓度分别降至小于0.02和0.05 mg/L。其他微量杂质如Co，Fe，As也同时进一步沉淀分离。添加碳酸镍和通氯气的操作需仔细控制以维持最佳的反应条件，且同时用在线分析确认溶液的成份与电积镍的质量要求相一致。净化工段产出的渣用硫酸

浸出镍并转化铅为硫酸铅弃去，以免污染环境。

85克/升浓度的镍溶液提供制备电积车间的新液，阴阳极溶液的流向情况见图5。

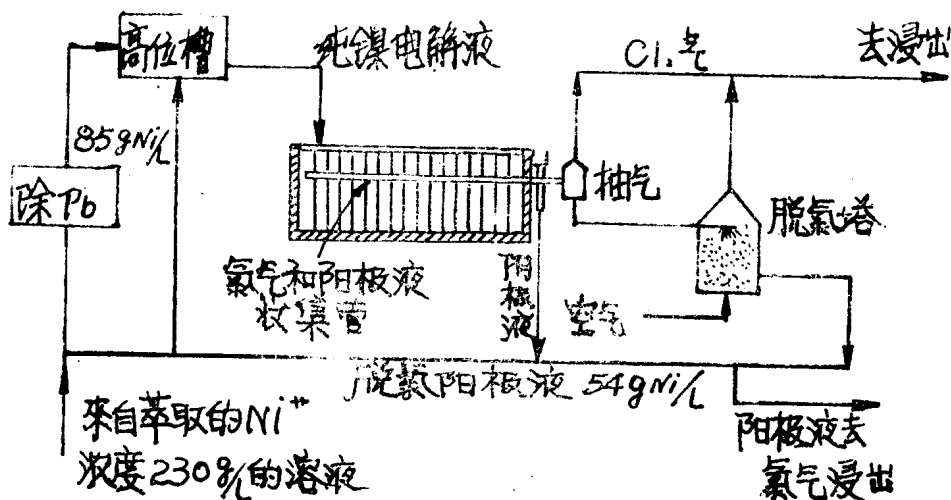


图5. 镍电积车间流程图

镍、钴电积车间：电积槽槽体为混凝土，尺寸为700Cm×80Cm×160Cm，内衬纤维增强的聚酯塑料。总共安装了236个。其中16个用于生产始极片，其余生产阴极镍和鹰桥镍扣。所有电解槽都装一定尺寸的不溶阳极。生产镍扣的槽极距145mm，生产阴极镍的槽极距130mm。分别装有阳极46片和53片。图6绘出了电积槽的局部结构。阳极用涂覆了贵金属氧化物活性层的钛板，它有一个罩子，聚酯隔膜袋套住阳极使其与阴极区隔离。罩子顶部连接有管子，各阳极的支管汇总到沿电积槽延伸的总管以便排出氯气和抽出阳极液。

电积溶液从槽子的一端流入，其液面高度被另一端一个小小的溢流口的高度维持，电解液的大部份作为含氯气的阳极液抽出（见表2）。

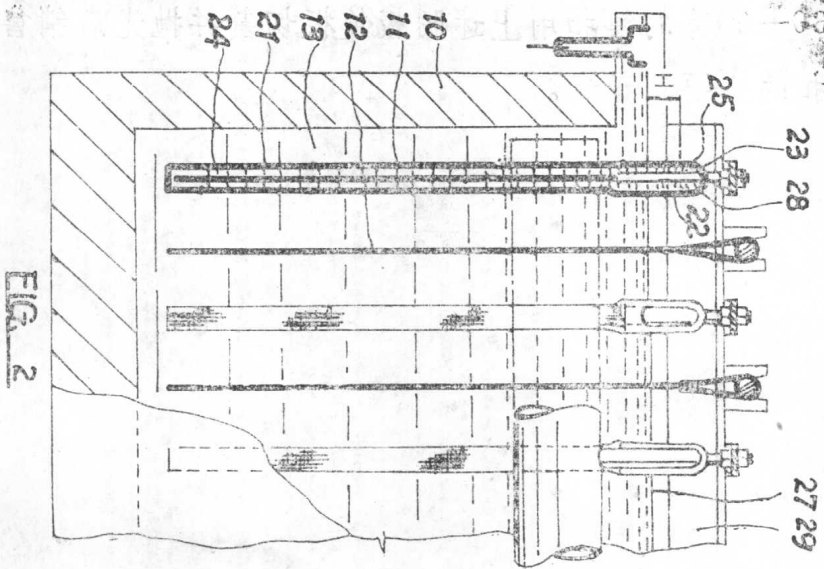
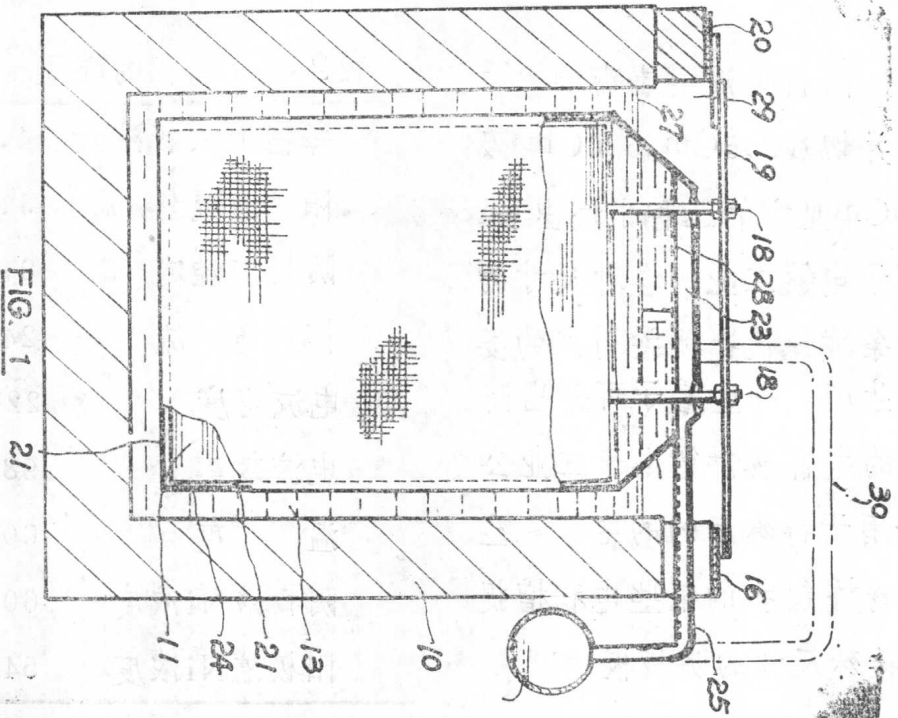
阴极镍洗去表面的电解液并切成2.5Cm,5.0Cm及10Cm见方的三种小块出售。用于电镀工业的各种尺寸的镍条或镍板也能按用户的要求生产。一些槽子可分出高纯的电解液供微电子工业公司用于特殊目的的电积。生产鹰桥镍扣的某些电积槽提供特殊尺寸的阴极板(8·9)。

表2：镍电积的典型操作参数

每槽流入新液量	4.0M /h
阳极液流量	3.6M /h
阴极液溢流	0.4M /h
槽 电 流	24000A
电流密度	220A/M <sup>2</sup>
电流效率	98—99%
温 度	60°C
阴极液Ni浓度	60g/L
阳极液Ni浓度	54g/L

重量为30—60克的镍扣用上述阴极镍板切割并抛光后销售。电镀工业是镍扣的主要消费者。

图6: 镍电沉积槽



鹰桥阴极镍和钴的典型杂质含量水平列于表3。

阴极钴也在类似镍电积的槽子中用全氯化物电解液电积。电流密度 $210A/M^2$ ，电流效率93—94%，阴极液PH1.3—1.4，Co浓度50克/升。阴极钴切割为2.5Cm见方的小块，并于 $800^{\circ}C$ 退火除氢后销售。

氯化浸出的硫化铜渣的处理：

硫化铜滤饼运至焙烧厂的料仓，经斗式提升机提升至焙烧厂房顶层的浆化槽中转变成含固体78%的料浆，再经球磨研磨一些较硬的团块后筛入两个机械搅拌的料罐中。

焙烧厂安装有两台沸腾焙烧炉。每台的尺寸为：从炉底到炉顶高9.3m，它包括直径3.4m高2.8m的炉床区及3.6m高的膨胀区，再上是自由区，其直径5m，顶部园柱体部份高2.3m。松散床在炉底上1.2—1.3m，不动床深0.8m。每台炉装一个矿浆給料枪，它通过炉顶中心垂直伸入炉

表3、鹰桥镍、钴产品的杂质元素含量 (PPm)

元素	超纯电积镍	钴
Sb	<0.5	<0.5
As	<1	<0.5
Bi	<0.2	<0.2
Ba	<0.2	—
Cd	<0.1	—
Ca	<1	—
C	>	15
Co	<5	
Cu	1	3
Hf	<2	—
H	5	2
In	<2	—
Fe	8	10
Pb	<1	1
Ni		200
Nb	<1	—
N	1	2
O	20	40
Se	<0.5	<0.5
Si	5	<5
Ag	<1	1
S	2	2
Te	<0.2	—
TL	<0.2	—
Zn	2	1
Zr	<1	—



内并连接着料缶底部的隔膜泵向炉中给料。一个直径1.2m的炉气上升烟道通向两个串联的无衬里的不锈钢旋流器，其外径为2m。旋涡收尘器直径为1m，它装有螺旋进料器，以便将收集的烟尘返回进焙烧炉。由于焙烧需最有效的脱硫及使镍转化为难溶氧化物状态，炉床区的温度需维持在870—880°C，自由区的温度也超过830°C。这就要求用足够的冷空气强制冷却出炉炉气，使其温度降至400°C以下，以便通入静电收尘器收尘。炉气的进一步净化用文丘里洗涤器和两级以上的静电除尘器。洗净后的炉气导入SO<sub>2</sub>回收厂并生产出液化SO<sub>2</sub>出售。

经回转式冷却器冷却的焙砂加至阶梯式的机械搅拌浸出槽，用部份电积铜的废电解液浸出。铜浸出率约90%。残渣过滤后团球，干燥、预热，再在回转窑中用逆流预热过的氢气还原物料中的镍、铜为金属状态，这种金属化的残渣再送至氯气浸出系统处理。

铜电积车间：用于浸出焙砂的废电解液含H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>95克/升，Cu50克/升。浸出后Cu浓度提高至85克/升左右，经净化过滤再泵回电积系统。入电积槽的溶液中含铜约60克/升。铜电积槽比镍电积槽要短些，内衬铅。苯乙烯小球覆盖在电解液表面以减少电解液的喷溅、蒸发并维持液面的高度。铜电积的主要操作参数列于表4

表4、铜电积系统的主要操作参数

电积槽数	418个
始极片种板	钛
阳极（含9%Sb的Pb）	每槽39片
阳极距	95mm
电流效率	90%
温 度	60°C