

氟化钠去除钙镁工艺的影响因素分析与控制

林才顺

(中南大学地学与环境工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 仔细分析了在湿法制备硫酸镍过程中氟化钠去除钙镁工艺中所存在的问题, 讨论了搅拌强度、反应温度、pH值、氟化钠用量以及加入方式等因素对去除钙镁元素的影响, 并通过实验找出了氟化钠去除钙镁的最佳工艺条件。

关键词: 氟化钠; 除杂; 分析与控制

中图分类号: TF111.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-6084(2003)04-0036-03

ANALYSIS AND CONTROL OF FACTORS IN THE REMOVAL PROCESS OF CALCIUM AND MAGNESIUM BY USING NaF

LIN Cai - shun

(College of Geology and Environmental Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT: The problem in the preparation of nickel sulfate hydrometallurgy is careful to analyze by using NaF to remove Ca and Mg. The influencing of factors such as agitation strength, temperature of the reaction system, pH, dosage of NaF et al in removal Ca and Mg are discussed. The best technological conditions of removing impurity are obtained by experiment.

KEY WORDS: NaF; removing impurity; analysis and control

硫酸镍是重要的工业原料, 用途很广泛。目前国内一些生产企业以废旧电池, 含镍催化剂、阳极泥、镍板等为原材料, 以湿法工艺制备优质高纯度的电池正极原材料——硫酸镍。但由于这些物资中的钙镁元素会严重影响到电池的电容容量, 因此需要在制备硫酸镍的过程中予以去除。而一般在湿法制备高纯度硫酸镍时, 往往是使用氟化钠去除钙、镁; 但在实际生产过程中, 由于钙镁含量变化常常引起氟化钠去除钙、镁的净化效果急剧下降, 生产时间延长和辅助材料的消耗成倍

增长; 同时, 也造成了钙镁渣量的成倍上升以及镍回收率的降低。因此, 仔细分析工艺中的影响和控制因素, 选择并制定合理的工艺技术指标, 对于减少原材料的消耗, 提高生产效率以及降低生产成本, 保证生产稳定均有重要的意义。

1 氟化钠去除钙镁工艺流程和原理简介

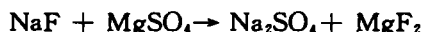
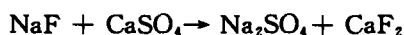
氟化钠去除钙、镁工艺流程是将含钙镁杂质

收稿日期: 2003-04-02

作者简介: 林才顺 (1973-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 湿法冶金等。

的硫酸镍溶液抽入有防氟离子腐蚀的反应釜内,加热至 95 ℃,接着在搅拌的情况下,缓慢加入氟化钠,使钙镁与氟离子生成氟化钙和氟化镁沉淀,然后经检测合格便送去压滤,滤液为有用的硫酸镍溶液,滤渣为钙镁渣。

氟化钠去除钙、镁的工艺原理很简单,它是利用氟化钠与硫酸镍溶液中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 两种离子发生化学反应,生成难溶的物质氟化钙、氟化镁沉淀,从而达到去除钙镁这两种杂质元素的目的。其化学反应方程式为:



2 影响因素的分析

2.1 搅拌强度的影响

搅拌强度既影响固体氟化钠颗粒在反应体系中的均匀性,也影响到反应物在溶液中的传质速度。搅拌强度过低会使固体氟化钠颗粒未完全溶解而沉入反应釜底部,导致辅助材料氟化钠的消耗量上升。同时,这又直接影响到硫酸镍溶液的镍回收率。生产实验表明,随着搅拌强度的提高,还会使氟化钙氟化镁吸附镍的能力降低,从而使镍回收率有所上升。但搅拌强度太高却会增加设备成本。因此,在设备允许的条件下,应提高搅拌强度利于氟化钠的溶解和钙镁渣中的镍含量下降。

2.2 反应体系 pH 值的影响

反应体系 pH 值是影响氟化钠去除钙、镁工艺中的最主要因素。实验表明,当硫酸镍溶液中 $\text{pH} < 5.0$ 时,氟化钠消耗量急剧增长,反应时间明显增加,特别是当硫酸镍溶液中钙镁两种元素含量之和超过 0.1% 时,氟化钠消耗量是平常的几倍,甚至是几十倍。生产时间则由原来的 20 min 增加到 9 h 以上。同时,溶液反应体系中的 pH 值又是硫酸镍转化为氢氧化镍沉淀的重要因素。当硫酸镍溶液中的 pH 值超过 5.5 时,反应体系会出现草绿色的氢氧化镍悬浮颗粒,而经压滤后的钙镁渣中的镍含量则会迅速上升(见图 1)。因此,选定合适的 pH 值是氟化钠去除钙、镁的关键,才能有效地降低氟化钠的消耗和缩短生产时间,并避免氢氧化镍沉淀的生成。

图 1 表明,随 pH 值升高,压滤后的钙镁渣中镍含量呈上升趋势,特别是 pH 大于 5 时,镍的回收率迅速下降; pH 值大于 5 时,氟化钠的消耗量降低很多;净化反应时间也急剧下降,大大缩短了生产时间,提高了生产效率。因此,综合各影响因素,控制 pH 值在 5~5.5 之间是比较合理的。

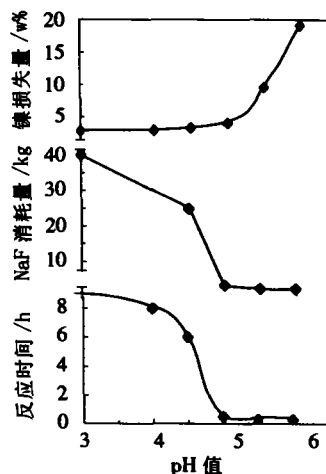


图 1 反应体系 pH 值与钙镁渣中镍损失量、NaF 消耗量以及反应时间的关系

2.3 反应温度的影响

反应体系的温度对钙镁的净化以及氟化钙、氟化镁渣的压滤性能有较大的影响。一般而言,反应温度高有利于固体氟化钠的溶解,加快反应速率,缩短生产时间以及提高氟化钙、氟化镁渣的压滤性能。反之,温度过低,氟化钙、氟化镁易呈胶状物,其吸附镍离子的能力迅速增大,其压滤难度也迅速增加;但温度过高会增加能耗,同时还出现在反应时间内由于蒸发量太大而引起硫酸镍结晶沉淀的现象以及多余的氟化钠析出,从而造成硫酸镍产品中的不溶物超标。实验表明,反应温度控制在 95~100 ℃ 之间比较合理。

2.4 氟化钠的用量和加入方式

因为氟化钠是直接参与除杂的反应物质,而从化学动力学角度来说,反应物的浓度及表面积的大小都可能影响多相反应的反应速率;从化学平衡的角度来说,原材料之比可以影响平衡转化率大小。因此,一方面若氟化钠用量不够,则杂质无法达到除净的目的;另一方面若氟化钠用量

过多, 又会使原材料消耗量增加, 造成不必要的浪费, 而且还会使钙镁渣量上升, 镍流失量加大。图 2 是氟化钠用量与钙镁净化效果之间的关系。

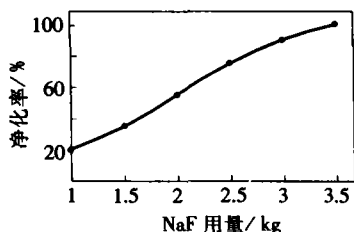


图 2 氟化钠用量与钙镁净化率的关系

图 2 表明, 钙镁净化率与氟化钠用量呈线性关系, 即随着氟化钠用量的增加, 钙镁的净化率不断上升。但实际用量达到氟化钠的理论用量时, 钙镁的净化率只有 85% 左右, 这表明硫酸镍溶液中的钙镁杂质并未完全除去, 需继续加入少量氟化钠参与反应。实验表明, 氟化钠的实际用量一般为理论用量的 120%~140%。

此外, 氟化钠的加入方式也需进行控制。若

氟化钠加入太急会造成局部氟化钠过多而来不及扩散、溶解, 从而使部分固体氟化钠沉入反应釜底, 增加物耗, 所以其加入方式应缓慢均匀。

3 结 论

用氟化钠去除钙镁杂质以获得高纯度硫酸镍的方法具有工艺简单, 设备投资小、易操作以及生产成本低等特点。综合分析该工艺中的各种影响因素, 其工艺过程中出现的问题是可以得到有效的控制和解决的, 其最佳工艺控制条件为: 第一, pH 值控制在 5~5.5 之间; 第二, 温度控制在 95~100 ℃; 第三, 在设备条件允许的情况下, 搅拌强度应尽量提高; 第四, 氟化钠的实际用量为理论用量的 120%~140%。

参考文献:

- [1] 华彤文, 杨骏英. 普通化学原理 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1998. 1-236.
- [2] 刘承科, 关鲁雄, 李宗柏, 等. 大学化学 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 1994. 1-354.

《无机盐工业》2004 年征订启事

《无机盐工业》是国家科委批准的无机化工行业公开发行的科技刊物, 1960 年创刊, 国内外公开发行, 主要报道国内外无机化工行业最新科技成果与技术进展, 以及新技术、新工艺、新设备、新产品、新用途方面的动态及商品信息、市场行情等。

本刊印刷精美、质量上乘、影响面广, 是您在无机化工行业扩大产品影响的最佳选择。欢迎来函来电洽谈广告业务。

《无机盐工业》为双月刊, 64 页, 单价 8.00 元, 全年共 48.00 元, 邮发代号 6-23。全国各地邮局均可订阅, 也可直接与编辑部联系。地址: 天津市红桥区丁字沽三号路 85 号《无机盐工业》杂志社
邮编: 300131 电话: 022-26658343 26689297

《无机盐工业》编辑部