

铜冶炼副产品粗硫酸镍提纯实验研究

侯伟 蒋文豪 游威 陈杭 曾国庆

(紫金铜业有限公司 福建省铜绿色生产及伴生资源综合利用重点实验室, 福建 上杭 364200)

[摘要] 通过采用“焙烧脱氨-溶解造液-氧化除铁-P204 萃取除杂-蒸发结晶”工艺对铜电解副产品粗硫酸镍进行精制提纯。实验结果表明,经过 40 min 焙烧脱氨后,粗硫酸镍中几乎不存在铵根离子,以 H_2O_2 为氧化剂, $Ni(OH)_2$ 为中和剂,在反应时间为 60 min,反应温度 60 ~ 70 °C,不调整酸度的条件下,铁、砷的脱除率分别为 98.8%、94.3%;以 P204 为萃取剂,镍的萃取率仅为 0.72%,杂质钙、铜、铁、锰、锌的萃取率都大于 99%,萃余液中钙、铜、铁、锰、锌的浓度都低于 10 mg/L;最终通过蒸发结晶得到的硫酸镍的主品位大于 22%,达到行标 HG/T 2824—2022 的精制硫酸镍产品要求。

[关键词] 硫酸镍; 焙烧; 氧化; 萃取; 除杂

[中图分类号] TF811

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2024)04-0032-07

DOI:10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.04.006

0 前言

在“双碳”背景下,我国新能源产业迅速发展。作为三元电池的原材料之一,硫酸镍的需求随着新能源产业的发展而增长^[1]。中国镍储备量以及生产规模在现阶段还处于落后水平,并且现有的镍二次资源回收体系尚不完善^[2-3],以至于镍在中国的需求缺口不断增大。

除了镍矿以外,镍还与铜矿伴生,在铜电解精炼过程中进入电解系统,为了保证电解产品质量,需要对镍进行净化、脱除,最终镍以硫酸镍结晶的形式作为副产品产出。但是由于结晶的硫酸镍杂质含量高,纯度达不到使用要求,因此需要进一步提纯,才能直接应用于电池行业。提纯不仅提高硫酸镍性能,还可提高资源利用率,同时对增加企业效益具有积极意义。

经研究,人们发现铜电解添加剂中的硫脲代谢会产生 $(NH_4)_2SO_4$,其留在电解液中,并随着硫酸镍结晶生成 $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 的复盐^[4],从而

影响硫酸镍精制提纯后的产品质量。目前关于硫酸镍提纯的方法很多,如用吴晓莉^[5]利用硫化氢、氯气、氟化物等药剂通过化学沉淀的方式将硫酸镍溶液中的杂质去除,Hubicki 等^[6]采用 C272 萃取除去硫酸镍溶液中的钴、锌等杂质,所制得精制硫酸镍中钴杂质含量 $<0.001\%$,锌含量 $<0.0001\%$;蒋婧^[7]使用 P204 除去铁、铜、锌等杂质金属,制得的精制硫酸镍能满足特种行业的使用要求。利用萃取剂萃取提纯时,单一萃取剂往往不能取得较好的结果,硫酸镍提纯工艺中大多采用多种萃取剂萃取不同金属以达到提纯要求,但无论萃取提纯还是化学沉淀的方法,对电解液中的铵根离子均无法彻底清除。

针对铜冶炼副产品粗硫酸镍铵根含量和铜、锌杂质含量较高的特点,开发了“焙烧脱氨-溶解造液-氧化除铁-P204 萃取除杂-蒸发结晶”提纯工艺,在保证杂质去除率及镍回收率的前提下,大幅缩短传统提纯工艺流程。

1 实验

1.1 实验原料

硫酸镍来自福建某铜业公司电解厂,其主要成分见表 1。

根据表 1 可知,粗硫酸镍中镍主品位为 17.7%,杂质铁、锌、铜、钙的含量较高,镁、铅、铋、钴含量较低。此外,粗硫酸镍还含有 2% 左右的铵根离子。

1.2 实验试剂与仪器

仪器:马弗炉、电子天平、烧杯、量筒、磁力搅拌

[收稿日期] 2024-01-29

[作者简介] 侯伟(1999—),男,云南昭通人,本科,主要从事铜冶炼副产品金属的提取与分离工作。

[引用格式] 侯伟,蒋文豪,游威,等.铜冶炼副产品粗硫酸镍提纯实验研究[J].绿色矿冶,2024,40(4):32-38.

HOU Wei, JIANG Wenhao, YOU Wei, et al. Experimental study on purification of crude nickel sulfate, a by-product of copper smelting[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(4):32-38.

表1 粗硫酸镍成分

元素	Ni	As	Bi	Ca	NH ₄ ⁺	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Sb	Zn	Na
含量/%	17.70	0.032	0.012	0.33	1.95	0.024	0.11	0.32	0.044	0.028	0.0069	<0.0005	0.96	0.016

器、水浴锅、pH计、抽滤系统、干燥箱。

药剂:P204萃取剂、磺化煤油、氢氧化钠、氢氧化镍、硫酸、盐酸。

1.3 实验方法

1.3.1 工艺流程

实验所用的工艺流程如图1所示。

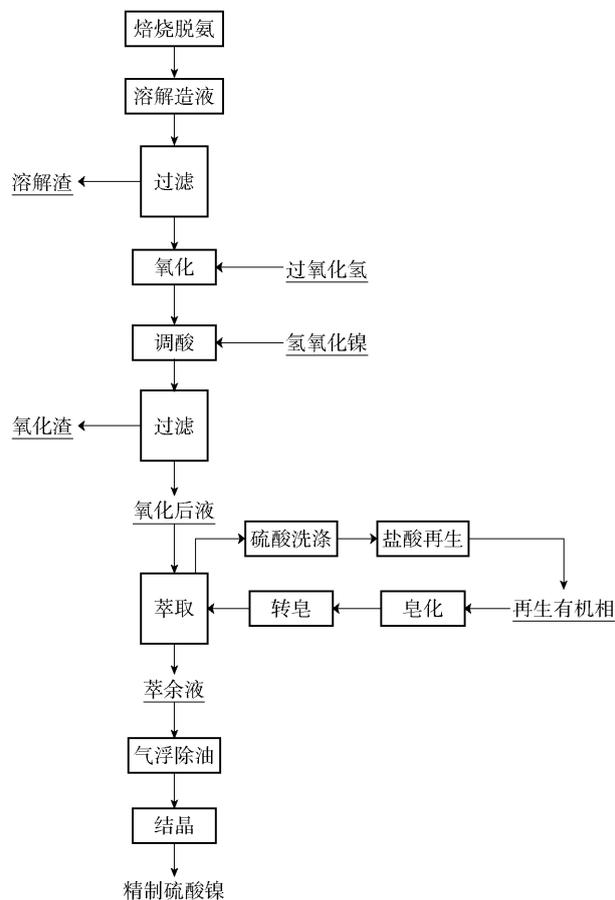


图1 实验流程图

1.3.2 实验方法

1) 焙烧脱氨:将净液车间的粗硫酸镍放入马弗炉中保温500℃焙烧脱氨,考察不同保温时间对铵脱除率的效果。

2) 溶解造液:将焙烧后的粗硫酸镍按照一定比例溶于水,机械搅拌后将其不溶物进行过滤,测量溶液及不溶物成分,考察焙烧后溶解是否会对镍造成损失。

3) 氧化除铁:将粗硫酸镍溶液搅拌升温,逐步加入过氧化氢,待其反应后加入氢氧化镍调整其pH值,后再次搅拌反应,最后进行固液分离。测量氧化

后液及氧化渣成分。考察过氧化氢加入时间、氧化温度、氧化时溶液pH对铁脱除率的影响。

4) 萃取:用转皂后的P204对氧化后液进行萃取,测量萃取后液成分,考察镍萃取率和杂质离子萃取率。

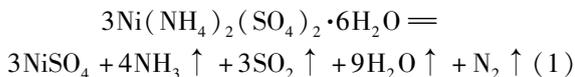
5) 蒸发结晶:控制蒸发温度>90℃,蒸发结束时密度>1.6g/mL,结晶温度>40℃,结晶时间1h,搅拌速率100r/min,对硫酸镍进行结晶,测量结晶成分,考察最终的产品是否达到提纯要求。

1.4 实验原理

1.4.1 焙烧脱氨

在铜电解过程中需要添加硫脲控制阴极铜品质,硫脲代谢会留下一定量的NH₄⁺(铵根离子)。在电解液脱镍的过程中,NH₄⁺会与硫酸镍一同结晶出来,这会直接降低硫酸镍结晶中的镍含量,因此在提纯前需要进行脱氨处理。

NiSO₄的分解温度超过840℃,Ni(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O的热分解温度为400~500℃^[8],(NH₄)₂SO₄的热分解温度在260℃以下。因此可将焙烧温度控制在500~600℃,对粗硫酸镍进行焙烧。化学方程式见式(1)~(2)。



1.4.2 溶解造液

硫酸镍溶解度受pH值、温度等因素影响较大。为减少后续蒸发浓缩的量,要在不影响氧化和萃取效果的情况下尽可能提高硫酸镍的浓度,同时需要在萃取阶段溶液中的杂质会不断置换萃取剂中的Ni²⁺,导致萃余液中的镍浓度进一步提高。为了避免硫酸镍浓度过高结晶析出导致萃取效果较差的问题,综合考虑各项因素后,确定硫酸镍浓度约为80g/L。粗硫酸镍经过高温焙烧,其中的杂质离子易发生化学反应,产生不溶物将镍夹带出溶液,故进行溶解对比实验,考察不同温度和是否焙烧对镍溶解损失率的影响。

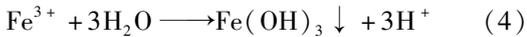
1.4.3 氧化除铁

P204萃取剂对Fe³⁺的萃取能力比较强,但是对于Fe²⁺,只有在萃取平衡pH值接近中性时才能被

萃取进入萃取剂中,因此需将 Fe^{2+} 氧化成为 Fe^{3+} , 以增加 Fe 脱除率。为了兼顾氧化效果和不引入杂质离子影响后续作业,使用 H_2O_2 进行氧化。其主要反应方程式见式(3)。



使用 P204 萃取时,需将萃取平衡 pH 值提高到 4 以上,以达到对其他杂质离子最好的萃取效果,在此条件下 Fe^{3+} 易水解沉淀^[9],反应方程式见式(4)。



Fe^{3+} 水解沉淀易对萃取率产生较大影响。因此需先调整溶液 pH,将溶液中的 Fe^{3+} 过滤去除。为减少萃取步骤负担,采用弱碱 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 进行中和。

1.4.4 萃取除杂

P204 作为酸性萃取剂,其萃取率受溶液 pH 值影响较大。在相同萃取条件下,P204 萃取金属的优先级还受不同金属的离子价态、d 轨道电子的稳定化能、离子半径、配位数、水合能等因素影响^[10]。在硫酸体系中,不同金属离子萃取率与 pH 值的关系^[11]如图 2 所示。

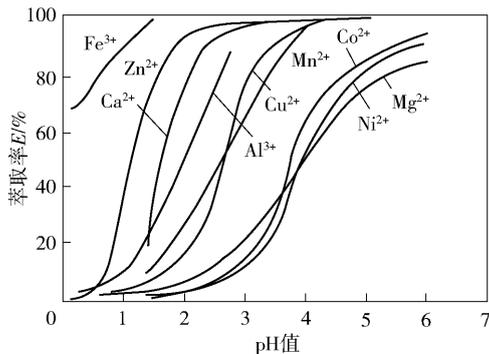


图2 硫酸盐溶液中 P204 对某些金属离子的萃取率与 pH 的关系

由图 2 可知,P204 萃取剂在 $\text{pH} = 4$ 时对不同金属的萃取能力强弱顺序表现为: $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 。可利用此特性将萃取平衡 pH 值控制在 4 左右,将粗硫酸镍溶液中的杂质萃取出来。此外,萃取时会不可避免地将 Ni^{2+} 也萃入萃取剂中,为提高 Ni^{2+} 的回收率,通过镍皂的方式降低粗硫酸镍溶液中 Ni^{2+} 的萃取率。

2 结果与分析

2.1 焙烧脱氨

将粗硫酸镍放入马弗炉中,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下焙烧,约 30 min 后出现大量白色白烟,而后继续焙烧,焙烧至不同时间,然后分别取样,研究不同焙烧时间对铵含量的影响结果如图 3 所示。

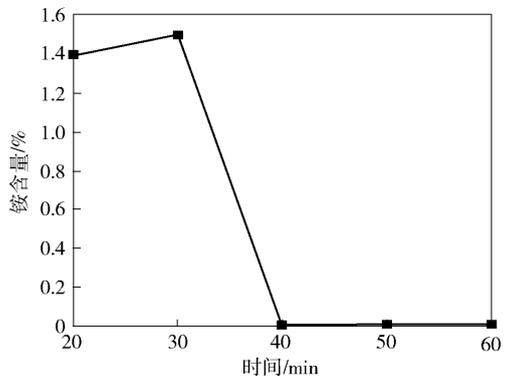


图3 不同焙烧时间对铵含量的影响

由图 3 可知,当焙烧时间为 40 min 时,粗硫酸镍中已经几乎没有铵根离子存在;当焙烧至 50 min、60 min 时,样品的成分与 40 min 时几乎一致(表 2)。

由表 2 可知,焙烧后,铵根离子几乎不存在于硫酸镍中,而其他金属含量则在焙烧过程中增加,这是由于粗硫酸镍在焙烧时会失去结晶水,总重量下降。

表 2 焙烧脱氨后粗硫酸镍成分

元素	Ni	As	Bi	Ca	NH_4^+	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Sb	Zn	Na
焙烧前	17.7	0.032	0.012	0.33	1.95	0.024	0.11	0.32	0.044	0.028	0.006 9	—	0.96	0.016
焙烧后	29.44	0.029	0.024	0.63	0.01	0.036	0.18	0.38	0.063	0.035	0.026 0	—	1.47	0.051

2.2 粗硫酸镍溶解

在液固比为 2:1,搅拌时间为 1 h 和搅拌速率为 150 r/min 条件下进行溶解硫酸镍,对比不同溶解温度条件下焙烧和未焙烧粗硫酸镍的溶解状态,结果如图 4 和图 5 所示。

如图 4 和图 5 所示,在液固比相同时,不管是焙烧还是未焙烧,在不同温度下溶解产生的渣量几乎

一样。溶解渣中含量最高的是 Ca,其次是 Fe;随着温度的增加,Ca、Fe 含量小幅增长,Ni 在溶解渣中含量也基本相同,仅有小部分 Ni 通过沉淀损失。经过焙烧后,部分 Fe 会沉淀成为黄色不溶物,以致焙烧后溶解渣为淡黄色沉淀,未焙烧溶解渣为白色沉淀。

焙烧后的粗硫酸镍溶液成分见表 3。由表 3 可知,粗硫酸镍溶液中主要杂质为 Ca、Cu、Fe、Zn,其余

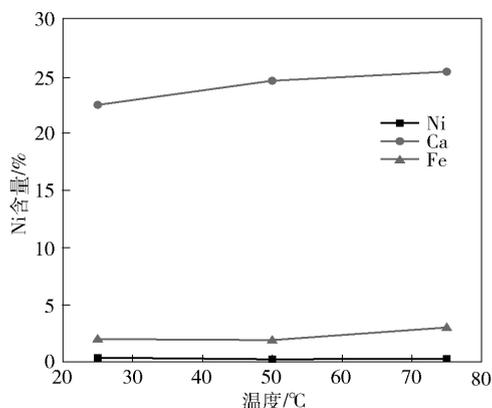


图4 焙烧后不同溶解温度条件下的渣成分

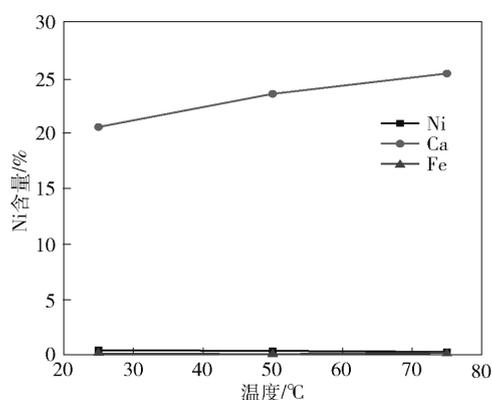


图5 未焙烧、不同溶解温度条件下的渣成分

表3 焙烧后粗硫酸镍溶液成分

元素	Ni	As	Bi	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Sb	Zn	Na
含量	78 323.80	57.69	6.27	677.10	—	99.27	503.80	995.00	172.00	106.90	51.90	13.66	3 951.40	137.10

杂质含量相对较低,这说明除去 NH_4^+ 后,粗硫酸镍溶液含量特点与粗硫酸镍结晶一样。

2.3 氧化除铁

氧化使用 H_2O_2 作为氧化剂,以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 作为中和剂,调酸反应 2 h,反应终点 pH 为 4.5,探究溶液温度、反应时间、溶液 pH 值对铁脱除率的影响,获得 H_2O_2 氧化的最佳条件。

2.3.1 反应时间对氧化效果的影响

因 H_2O_2 具有遇热易分解的特性,采用少量多次的添加方式以获得最好的 Fe 脱除率。具体操作为,控制溶液 pH 值为 1.8,反应温度为 60 °C, H_2O_2 与 Fe 比例为 2.5:1,共添加 5 次,研究不同反应时间对 Fe 脱除率的影响,结果如图 6 所示。

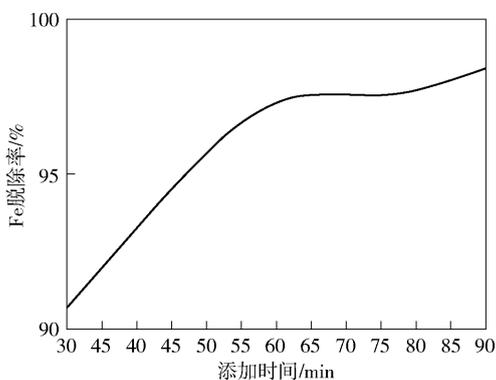


图6 不同反应时间对 Fe 脱除率的影响

由图 6 可知,随着时间的延长,Fe 脱除率逐渐增大;当反应时间为 60 min 时,Fe 脱除率达到较高水平;随着反应时间的继续延长,Fe 脱除率未有较

为明显的提升。虽然实验温度和酸性环境都有助于提高 H_2O_2 和 Fe^{2+} 的反应速率,但该反应仍需要一定的时间来完成。随着反应时间的延长, H_2O_2 与溶液反应更加充分,大部分 Fe^{2+} 氧化成为 Fe^{3+} ,从而提高 Fe 的脱除率。

2.3.2 反应温度对氧化效果的影响

控制最佳反应时间 1 h,溶液 pH 为 1.8, H_2O_2 与 Fe 比例为 2.5:1,考察不同反应温度对 Fe 脱除率的影响,结果如图 7 所示。

由图 7 可知,Fe 脱除率随着温度的上升而增大;当温度为 60 ~ 70 °C 时,Fe 脱除率达到最大,约为 98%;当温度超过 70 °C 时,Fe 脱除率下降,这是由于 H_2O_2 遇热易分解,导致用于氧化 Fe 的 H_2O_2 量减少。

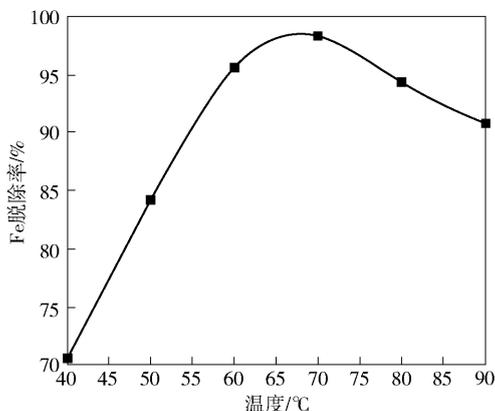


图7 不同反应温度对 Fe 脱除率的影响

2.3.3 酸度对氧化的影响

控制最佳反应时间 1 h, H_2O_2 与 Fe 比例为 2.5:1,

反应温度为 60 ℃,研究氧化时不同溶液 pH 值对 Fe 脱除率的影响,结果见表 4。

表 4 不同酸度条件下 Fe 脱除率

pH 值	0.5	1.8	3.0
Fe 脱除率/%	99.12	98.34	85.63

由表 4 可知,当 pH = 1.8,即粗硫酸镍溶液未调整酸度时的状态,其 Fe 脱除率为 98.34%;通过添加少量酸使 pH = 0.5 时,Fe 脱除率稍上升,与未添加酸时相比未有较明显差距;当添加少量碱使 pH = 3.0 时,Fe 脱除率降至 85.63%,出现明显下降。由反应式(3)可知,随着 pH 值上升, H⁺ 浓度降低,会抑制 H₂O₂ 氧化 Fe²⁺ 的反应,造成溶液中 Fe²⁺ 未被氧化成为 Fe³⁺,无法通过水解脱除。

2.3.4 氧化阶段镍损失过高问题的处理

根据上述实验结果,氧化最佳的工艺条件为:反应时间为 60 min,反应温度为 60 ~ 70 ℃,不调整酸度。采用最佳工艺条件氧化前后的粗硫酸镍溶液对比见表 5。

表 5 氧化后液与氧化前液对比

元素	Ni	Fe	As
氧化前含量/(mg·L ⁻¹)	78 323.80	995.00	57.69
氧化后含量/(mg·L ⁻¹)	78 017.40	14.40	3.26
脱除率/%	0.4	98.8	94.3

如表 5 可知,采用氧化水解除杂工艺,以 H₂O₂ 作为氧化剂, Ni(OH)₂ 作为中和剂,氧化后溶液中的 Fe 脱除率约为 98%,镍的损失率仅为 0.4%。此外,由于粗硫酸镍中的 As 含量较小,氢氧化铁沉淀可通过吸附的方式将被氧化的高价 As 一同沉淀,进一步降低溶液中的 As 含量^[12]。

氧化渣的化学成分见表 6。

表 6 氧化渣成分

元素	Ni	Fe
含量/%	15.97	20.34

如表 6 所示,氧化渣中镍含量约为 15%,有较多的金属镍随着氧化渣损失。氧化渣中镍含量较高的原因主要有两方面:一方面是 Fe(OH)₃ 水解沉淀时,对镍离子有一定的吸附性,导致镍离子进入氧化渣沉淀中;另一方面采用弱碱 Ni(OH)₂ 对溶液进行中和调酸,氧化渣中易存在未完全溶解的 Ni(OH)₂ 沉淀。为此,采用稀酸对氧化渣沉淀

进行洗涤回收镍。

控制搅拌时间为 1 h 和洗渣液固比为 2:1,研究不同洗渣液酸度对氧化渣镍、铁脱除率的影响,结果如图 8 所示。

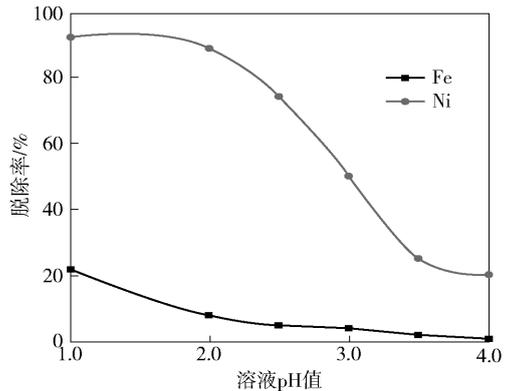


图 8 不同 pH 对 Fe、Ni 脱除率的影响

由图 8 可知,随着洗渣液 pH 值的下降, Fe、Ni 的脱除率有着不同程度的上升;当 pH = 2 时, Ni 的脱除率达到 90%;随着 pH 值继续下降, Ni 脱除率增长趋势缓慢, Fe 脱除率开始迅速提高。为了保证 Ni 脱除率较高,同时尽可能避免 Fe 的回收,将稀硫酸的 pH 值定为 2 左右。

氧化渣酸洗后, Ni、Fe 含量见表 7。由表 7 可知,氧化渣经过酸洗后镍含量仅约为 1%,而铁含量为 18%。

表 7 酸洗后氧化渣成分

元素	Ni	Fe
含量/%	1.23	18.97

2.4 萃取除杂

2.4.1 皂化及转皂

采用浓度 32% 氢氧化钠进行萃取剂皂化,控制 O/A 相比为 65:2,皂化率 60% ~ 70%;然后将浓度为 85 g/L、pH 值为 3.5 ~ 4.5 的硫酸镍溶液进行转皂,控制 O/A 相比为 65:8,进行五级逆流萃取转皂、皂化与转皂过程。以 1 L 萃取剂为例,其含镍离子与钠离子的变化见表 8。

表 8 萃取剂皂化、转皂后钠离子与镍离子变化

元素	Ni	Na
钠皂液所带入离子/g	0	15.808 520 0
镍皂液所带入离子/g	18.685 6	0
镍皂余液所带出离子/g	0.613 4	15.710 252 3

由表8可知,在皂化过程,萃取剂会引入大量钠离子,其含量约为15.8 g/L,随着转皂的进行,钠离子会不断从萃取剂中排出,其排出率约为99.38%,与此同时,萃取剂中还会引入镍离子,其浓度约为18.68 g/L,这有利于后续萃取过程降低镍的萃

取率。

2.4.2 萃取

利用转皂后的萃取剂对氧化后硫酸镍溶液进行萃取,控制O/A相比为2:1,采用逆流十级萃取。萃取前后溶液成分变化见表9。

表9 萃取前后溶液成分变化

元素	Ni	As	Bi	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Sb	Zn	Na
萃取前液/(mg·L ⁻¹)	78 017.4	3.26	4.27	551.4	88.63	384.4	14.7	142.4	97.45	50.63	15.03	3 257.9	146.1
萃余液/(mg·L ⁻¹)	77 453.6	3.89	3.88	6.13	71.72	3.2	1.44	81.65	4.44	42.21	14.73	4.66	370.5
萃取率/%	0.72	—	—	98.89	—	99.17	99.00	—	95.44	—	—	99.86	—

根据表9可知,经过萃取后,绝大部分镍都留在溶液中,其萃取率仅为0.72%;而钙、铜、铁、锰、锌的萃取率都大于99%,萃余液中钙、铜、铁、锰、锌的浓度都在10 mg/L以下;此外,溶液中的砷、铋、锑、钴、镁、铅、钠虽然萃取效果较差,但是这些金属杂质在萃余液中的含量较低,经过后续的结晶步骤进一步除杂后,其对硫酸镍的纯度影响较小。

2.4.3 洗涤及再生

经过转皂和萃取除杂后,萃取剂含有大量金属离子,需要进行再生,达到重复利用的效果。

首先利用硫酸对萃取剂进行洗涤:采用1 mol/L硫酸,控制O/A相比为13:1,逆流萃取十一级进行洗涤。洗涤结束后,其洗涤液成分见表10。

表10 硫酸洗涤液成分

元素	Ni	As	Bi	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Sb	Zn	Na
含量/(mg·L ⁻¹)	54 958.6	0.47	7.32	600.30	0	13.17	92.27	3.13	264.30	164.60	26.95	14.00	10.05	171.30

根据表10可知,硫酸洗涤液中镍含量为54 958.6 mg/L,浓度较高,且从硫酸洗涤中出来的其他杂质较少,杂质浓度较低,有利于硫酸洗涤液中镍的回收利用。

由于萃取剂对Fe³⁺的萃取能力过强,仅用硫酸

难以将Fe³⁺反萃出来,目前应用最广泛的方法是采用盐酸反萃^[13]将Fe³⁺除去,同时将其他杂质离子反萃至水溶液中。因此,萃取剂经过硫酸洗涤后,再采用浓度为6 mol/L的盐酸进行反萃,控制O/A相比为65:2,逆流反萃八级,其反萃液的成分见表11。

表11 盐酸反萃液成分

元素	Ni	As	Bi	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Sb	Zn	Na
含量/(mg·L ⁻¹)	18.85	0.59	1.292	17.15	0.32	0.34	8.07	377.4	—	3.65	2.46	9.29	873.30	105.60

由表11可知,盐酸再生液中镍含量仅约为18 mg/L,说明萃取剂中的大部分镍已经通过硫酸洗涤进行回收;而杂质铁的含量为377.4 mg/L,与萃取剂带入的铁几乎一致,杂质铁在再生步骤中几乎全部反萃出;其他杂质元素通过盐酸的再次反萃也从萃取剂中被反萃出来。

2.5 蒸发结晶

蒸发结晶是硫酸镍净化能否成功的关键步骤,溶液pH值、过饱和度、蒸发速度、降温速度、结晶温度、晶种添加、搅拌方式等因素都会对硫酸镍的结晶有重要影响^[14]。控制蒸发温度>90℃、终点密度

1.6 g/mL、结晶温度40℃、搅拌速度100 r/min,进行蒸发结晶。结晶干燥后,所得硫酸镍结晶成分见表12。

根据表12,精制硫酸镍结晶的镍主含量超过22%,其主要杂质为钴、镁、钠,杂质的含量均达到《工业硫酸镍》(HG/T 2824—2022)的精制硫酸镍要求。

3 结论

针对某铜业公司的铜冶炼副产品粗硫酸镍,通过采用“焙烧脱氨-溶解造液-氧化除铁-P204萃取除杂-蒸发结晶”工艺进行精制提纯,得到的硫酸镍结晶中镍的主品位在22%以上,杂质As、Bi、Ca、Cd、

表 12 精制硫酸镍结晶成分

%

元素	Ni	As	Bi	Ca	Cd	Co	Cu
含量	22.60	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	0.018	<0.000 5
元素	Fe	Mg	Mn	Pb	Sb	Zn	Na
含量	<0.000 5	0.016	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	0.036

Cu、Fe、Mn、Pb、Sb、Zn 含量均小于 0.000 5%。通过对比分析,其成分达到行标 HG/T 2824—2022 的精制硫酸镍的要求。

[参考文献]

- [1] 谢小凯,游称斌,谢明伟.用新癸酸萃取剂从 P507 萃余液中提纯浓缩制备电池级硫酸镍[J].辽宁化工,2021,50(9):1307-1310.
- [2] 任鑫,张艳飞,邢佳韵,等.我国硫酸镍产业发展趋势及对策研究[J].中国工程科学,2022,24(3):40-48.
- [3] 费子桐,周思源,董鹏,等.退役钴酸锂电池材料回收利用研究趋势[J].有色设备,2021,35(4):1-6.
- [4] 王懿,刘彪,王学文,等.硫酸镍铵复盐结晶法分离回收铜电解液中的镍(英文)[J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2022,32(11):3780-3789.
- [5] 吴晓莉.粗硫酸镍的提纯工艺研究[J].铜业工程,2018(5):52-56.
- [6] HUBICKI Z, HUBICKA H, 张宏. Cyanex 272 萃取提纯

- 镍盐的研究[J].新疆有色金属,1998(2):60-65.
- [7] 蒋婧.精制硫酸镍的提纯生产[J].安徽化工,2008,34(6):32-35.
 - [8] 杨瑞丽.水合醋酸镍和硫酸镍铵的热分析研究[J].咸阳师范专科学校学报,1998(6):24-26.
 - [9] 李伟.铜冶炼过程产粗硫酸镍精制及电池级硫酸镍制备研究[D].长沙:中南大学,2014.
 - [10] 陈婷,朱志良.铁基水处理材料除砷技术的研究进展[J].化学通报,2018,81(10):880-889.
 - [11] 舒利民.P204 萃取分离钴、锰过程解析[J].中国新技术新产品,2012(22):85-86.
 - [12] 陈婷,朱志良.铁基水处理材料除砷技术的研究进展[J].化学通报,2018,81(10):880-889.
 - [13] 畅永锋,韩超,路殿坤,等.一种反萃负载铁的 P204 有机相及反萃液除铁的方法:103937980A[P].2014-07-23.
 - [14] 王润.硫酸镍结晶过程中的生产控制[J].中国有色金属冶金,2011,40(4):25-27.

Experimental Study on Purification of Crude Nickel Sulfate, a by-Product of Copper Smelting

HOU Wei, JIANG Wenhao, YOU Wei, CHEN Hang, ZENG Guoqing

(Fujian Key Laboratory of Copper Green Production and Associated Resources Comprehensive Utilization, Zijin Copper Co., Ltd., Shanghang 364200, China)

Abstract: In this paper, nickel sulfate, a by-product of copper electrolysis, was refined and purified by the process of “roasting deamination-dissolution liquid-oxidation iron removal-P204 extraction impurity removal-evaporation crystallization”. The experimental results show that after 40 min calcination and deamination, there is almost no ammonium ion in the crude nickel sulfate; using H_2O_2 as oxidant and $Ni(OH)_2$ as neutralizer, under the conditions of reaction time 60 min, reaction temperature 60–70 °C and no adjustment of acidity, the removal rates of iron and arsenic were 98.8% and 94.3%, respectively. Using P204 as extractant, the extraction rate of nickel is only 0.72%, the extraction rates of calcium, copper, iron, manganese and zinc impurities are all greater than 99%, and the concentrations of calcium, copper, iron, manganese and zinc in the raffinate are all less than 10 mg/L; finally, the main grade of nickel sulfate obtained by evaporation crystallization is more than 22%, which meets the requirements of refined nickel sulfate products of HG/T 2824—2022.

Key words: nickel sulfate; roasting; oxidation; extraction; impurity removal