



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103498169 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201310449471. 6

G22B 3/44(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 09. 27

(56) 对比文件

(73) 专利权人 吉林吉恩镍业股份有限公司

CN 101560670 A, 2009. 10. 21, 全文 .

地址 132311 吉林省吉林市磐石市红旗岭镇  
红旗大街 54 号吉林吉恩镍业股份有限  
公司

CN 103320811 A, 2013. 09. 25, 全文 .

JP 2007-270291 A, 2007. 10. 18, 全文 .

US 4004990 A, 1977. 01. 25, 全文 .

(72) 发明人 赵瑞东 于涛 林立 王长青  
徐洪坤 李岩 王刚 赵彬  
李洪标 腾维前 冯春宇

审查员 叶志康

(74) 专利代理机构 长春市吉利专利事务所  
22206

代理人 李晓莉

(51) Int. Cl.

G25C 1/08(2006. 01)

G25C 7/06(2006. 01)

G22B 3/26(2006. 01)

权利要求书2页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种降低电解镍杂质硫的制备方法

(57) 摘要

一种降低电解镍杂质硫的制备方法,属于湿冶金技术领域。高冰镍铸成阳极板,置于电解槽中进行硫化镍阳极直接电解,阴极为种板槽生产出的镍始极片,将阴极置于隔膜袋中,净化后的电解液进入阴极室,阴极室液位高于阳极室液位,使阳极液不能进入阴极室。在电解槽内通电生产电解镍。阳极液净化采用萃取除铜、氧化中和除铁、萃取除钴及降硫四段净化。正常电解后生产出的电解镍中杂质硫为<0.001%,其平均含量为0.0005%。本发明是以正常可溶性阳极为模板,通过降低阴极液中硫含量,从而降低电解镍板的杂质硫含量,得到杂质硫含量极低的电解镍成品。该工艺方法简单,可有效控制电解镍中的杂质硫含量,得到优质电解镍成品应用广泛。

1. 一种降低电解镍杂质硫的制备方法,其特征是:

包括以下步骤

步骤一、阳极液的中和及萃取除铜工序,包括以下分步:

(1) 将电解阳极液的 pH 值调整至 1.5 ~ 2.0;

(2) 将阳极液的温度降至 40℃ ~ 50℃,为萃取除铜工序做准备;

(3) 通过板框对电解阳极液中夹带的阳极泥进行液体和固体分离,避免在萃取除铜工序中产生第三相;

(4) 处理好的阳极液进入到萃取萃铜工序,利用 Lix984N 溶剂萃取法分离 Ni 和 Cu,有效回收阳极溶解下来的 Cu 元素,萃取下来的铜进入铜系统,除铜后的阳极液中 Cu 浓度 <0.1g/L,除铜后液经隔油槽和超声气浮除油装置进行除油;

步骤二、氧化中和除铁的制取,包括以下分步:

(1) 经过除油和除铜后的液体温度提升至 60℃ ~ 90℃;

(2) 采用空气氧化中和除铁,铁渣再经过酸溶液处理生成铁钒,除铁后液体中的 Fe 浓度 <0.003g/L;

(3) 加入碳酸钡除铅,液体内铅浓度低于 0.0001g/L;

(4) 加入硫化钠深度除铜,Cu 浓度 <0.001g/L;

步骤三、萃取除钴的制取,包括以下分步:

(1) 除铁工序后的液体温度降低至 40℃ ~ 50℃;

(2) 用 272 萃取剂分离 Ni 和 Co,有效回收除铁工序后液体中的 Co 元素,萃取下来的钴进入钴系统,除钴工序后液体中的 Co 浓度 <0.002g/L;

步骤四、氯气降硫的制取,包括以下分步:

(1) 在除钴工序后液体中通入氯气进行降硫,氯气降硫采用 50Nm<sup>3</sup>/h ~ 70Nm<sup>3</sup>/h 对应电解液 40m<sup>3</sup>/h ~ 60m<sup>3</sup>/h 反应降硫;

(2) 使用风搅拌的方式使氯气与溶液充分反应,并调整降硫后液的 pH 值到 4.5 ~ 5.5;

(3) 降硫工序后的液体进入到除油装置,进行除油;

步骤五、电解镍的制取,包括以下分步:

(1) 降硫工序后的液体成为阴极液,将阴极液升温至 60℃ ~ 70℃,通入到电解槽;

(2) 对正处于电解槽内的阴、阳极进行通电,而后电解液沉积,最终生成成品电解镍,生产出电解镍中的硫含量 <0.001%;

(3) 进入隔膜袋的阴极液渗透到电解槽内,与溶解型阳极溶解下来的金属离子一起进入到阳极液槽,这部分液体中含有金属杂质,称为阳极液,进入到阳极液中和工序。

2. 根据权利要求 1 所述的一种降低电解镍杂质硫的制备方法,其特征在于:步骤一中所述的 Lix984N 溶剂萃取法,即调整 pH 值至 1.8 ~ 2.0,溶液温度降至 40℃ ~ 50℃,使用 Lix984N 溶剂萃取法将溶液中的 Cu 降至 0.1g/L 以下。

3. 根据权利要求 1 所述的制备低杂质硫电解镍的方法,其特征在于:步骤二中所述的采用空气氧化中和除铁,采用的空气氧化法即为升高除铜工序后液体的温度至 60℃ ~ 90℃,通入空气氧化铁元素,调整 pH 值至 3.5 ~ 4.5,形成铁渣,加入碳酸钡除铅,液体内铅浓度低于 0.0001g/L,加入硫化钠深度除铜,Cu<sup>2+</sup>浓度 <0.001g/L。

4. 根据权利要求 1 所述的一种降低电解镍杂质硫的制备方法,其特征在于:步骤三中

所述的用 272 萃取剂分离 Ni 和 Co,具体方法为调降温 40 ~ 50℃,用 272 萃取剂分离 Ni 和 Co,有效回收除铁后液中的 Co 元素,萃取下来的钴进入钴系统,除铜、除铁、除钴后阳极液中 Co 浓度 <0.002g/L。

5. 根据权利要求 1 所述的制备低杂质硫电解镍的方法,其特征在于:步骤四中所述的在除钴工序后液体中通入氯气进行降硫,在该降硫工序中,通入氯气的同时对溶液进行搅拌。

6. 根据权利要求 1 所述的一种降低电解镍杂质硫的制备方法,其特征在于:步骤四中所述的在除钴工序后液体中通入氯气进行降硫,在该降硫工序中,电解镍产品的杂质硫含量 <0.001%。

## 一种降低电解镍杂质硫的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金技术领域,特别是涉及到一种降低电解镍杂质硫的制备方法。

### 背景技术

[0002] 高冰镍直接铸成阳极板电解,在阳极液净化采用萃取除铜、氧化中和除铁、萃取除钴技术,化学法除铁、铅,并进行深度除铜,即阳极液通过除杂质合格后,此时的液体称为阴极液,阴极液再送入电解槽内参与电解反应,附图 1 为阳极液净化除杂过程示意图。

[0003] 附图 1 中工艺生产电解镍过程中,阴极液中的铜浓度应小于 0.001g/L,否则在电解时产品中的铜含量将大于 0.001%,产品难以达到 0# 镍的要求。想要将原料中溶解在电解液中的铜浓度降到要求值,在目前的工艺中,只能在氧化中和除铁工序中加入硫化氢或硫化钠等物质,使铜进一步生成硫化铜沉淀,硫化铜的溶度积为  $8.5 \times 10^{-45}$ 。此时电解液中的铜浓度小于 0.001g/L,此电解液电解时,电解镍产品中铜杂质符合 0# 镍标准。但残留在电解液中的  $S^{2-}$  在电解时进入到电解镍中,使电解镍中的硫杂质超标。

[0004] 电解镍中的硫含量较大会严重影响电镍的机械性能,在电解镍产品的质量将决定产品价格的前提下,现有技术当中亟需要一种技术来降低电解镍杂质硫,提升产品质量。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是:提供一种把电解液中残存  $S^{2-}$  的变成稳定的硫后,电解时杂质硫不会进入到电解镍产品中。选择氯气为氧化剂,通入到电解液中,将  $S^{2-}$  变成化学性质稳定的硫,不增加电镍中的硫含量,解决了电解镍中杂质硫超标的问题。

[0006] 一种降低电解镍杂质硫的制备方法,其特征是:

[0007] 包括以下步骤

[0008] 步骤一、阳极液的中和及萃取除铜工序,包括以下分步:

[0009] (1) 将电解阳极液的 PH 值调整至 1.5 ~ 2.0;

[0010] (2) 将阳极液的温度降至 40℃ ~ 50℃,为萃取除铜工序做准备;

[0011] (3) 通过板框对电解阳极液中夹带的阳极泥进行液体和固体分离,避免在萃取除铜工序中产生第三相;

[0012] (4) 处理好的阳极液进入到萃取萃铜工序,利用 Li x984N 溶剂萃取法分离 Ni 和 Cu,有效回收阳极溶解下来的 Cu 元素,萃取下来的铜进入铜系统,除铜后的阳极液中 Cu 浓度 < 0.1g/L,除铜后液经隔油槽和超声气浮除油装置进行除油。

[0013] 步骤二、氧化中和除铁的制取,包括以下分步:

[0014] (1) 经过除油和除铜后的液体温度提升至 60℃ ~ 90℃;

[0015] (2) 采用空气氧化中和除铁,铁渣再经过酸溶液处理生成铁钒,除铁后液体中的 Fe 浓度 < 0.003g/L;

[0016] (3) 加入碳酸钡除铅,液体内铅浓度低于 0.0001g/L;

- [0017] (4) 加入硫化钠深度除铜, Cu 浓度  $<0.001\text{g/L}$ 。
- [0018] 步骤三、萃取除钴的制取, 包括以下分步:
- [0019] (1) 除铁工序后的液体温度降低至  $40^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ ;
- [0020] (2) 用 272 萃取剂分离 Ni 和 Co, 有效回收除铁工序后液体中的 Co 元素, 萃取下来的钴进入钴系统, 除钴工序后液体中的 Co 浓度  $<0.002\text{g/L}$ 。
- [0021] 步骤四、氯气降硫的制取, 包括以下分步:
- [0022] (1) 在除钴工序后液体中通入氯气进行降硫, 氯气降硫采用  $50\text{Nm}^3/\text{h} \sim 70\text{Nm}^3/\text{h}$  对应电解液  $40\text{m}^3/\text{h} \sim 60\text{m}^3/\text{h}$  反应降硫;
- [0023] (2) 使用风搅拌的方式使氯气与溶液充分反应, 并调整降硫后液的 PH 值到  $4.5 \sim 5.5$ ;
- [0024] (3) 降硫工序后的液体进入到除油装置, 进行除油。步骤五、电解镍的制取, 包括以下分步:
- [0025] (1) 降硫工序后的液体成为阴极液, 将阴极液升温至  $60^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ , 通入到电解槽;
- [0026] (2) 对正处于电解槽内的阴、阳极进行通电, 而后电解液沉积, 最终生成成品电解镍, 生产出电解镍中的硫含量  $<0.001\%$ ;
- [0027] (3) 进入隔膜袋的阴极液渗透到电解槽内, 与溶解型阳极溶解下来的金属离子一起进入到阳极液槽, 这部分液体中含有金属杂质, 称为阳极液, 进入到阳极液中和工序。
- [0028] 步骤一中所述的 Lix984N 溶剂萃取法, 即调整 PH 值至  $1.8 \sim 2.0$ , 溶液温度降至  $40^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ , 使用 Lix984N 溶剂萃取法将溶液中的 Cu 降至  $0.1\text{g/L}$  以下。
- [0029] 步骤二中所述的采用空气氧化中和除铁, 采用的空气氧化法即为升高除铜工序后液体的温度至  $60^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ , 通入空气氧化铁元素, 调整 PH 值至  $3.5 \sim 4.5$ , 形成铁渣, 加入碳酸钡除铅, 液体内铅浓度低于  $0.0001\text{g/L}$ , 加入硫化钠深度除铜,  $\text{Cu}^{2+}$  浓度  $<0.001\text{g/L}$ 。
- [0030] 步骤三中所述的用 272 萃取剂分离 Ni 和 Co, 具体方法为调降温  $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$ , 用 272 萃取剂分离 Ni 和 Co, 有效回收除铁后液中的 Co 元素, 萃取下来的钴进入钴系统, 除铜、除铁、除钴后阳极液中 Co 浓度  $<0.002\text{g/L}$ 。
- [0031] 步骤四中所述的在除钴工序后液体中通入氯气进行降硫, 在该降硫工序中, 通入氯气的同时对溶液进行搅拌。
- [0032] 步骤四中所述的在除钴工序后液体中通入氯气进行降硫, 在该降硫工序中, 电解镍产品的杂质硫含量  $<0.001\%$ 。
- [0033] 通过上述设计方案, 本发明可以带来如下有益效果: 通过氯气降硫工序改善电解镍产品中硫含量, 提升产品质量, 加强品牌效应, 改进了现有技术当中, 采用硫化镍阳极板直接电解制备电解镍工艺技术中的不足, 得到了可控制电解镍硫含量的优质产品。
- [0034] 本发明的技术方案较现有技术具有更广范的应用前景, 产品质量高, 填补了现有技术的空白。

#### 附图说明

- [0035] 以下结合附图和具体实施方式对本发明作进一步的说明:
- [0036] 图 1 为现有技术中阳极液净化除杂过程示意图。

## 具体实施方式

[0037] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明,但实施例不限制本发明,且发明中未述及之处适用于现有技术。

### [0038] 实施例 1

[0039] 高冰镍铸成阳极板,置于电解槽中进行硫化镍阳极直接电解,阴极为种板槽生产出的镍始极片,将阴极置于隔膜袋中,净化后的电解液进入阴极室,阴极室液位始终高于阳极室液位,使含杂质高的阳极液不能进入阴极室。在电解槽内通电生产电解镍。阳极液净化采用萃取除铜、氧化中和除铁及萃取除钴三段净化,正常电解后,生产出的电解镍中杂质硫含量高达 0.1% ~ 0.005%,杂质硫含量过高,严重影响电解镍质量。

### [0040] 实施例 2

[0041] 高冰镍铸成阳极板,置于电解槽中进行硫化镍阳极直接电解,阴极为种板槽生产出的镍始极片,将阴极置于隔膜袋中,净化后的电解液进入阴极室,阴极室液位始终高于阳极室液位,使含杂质高的阳极液不能进入阴极室。在电解槽内通电生产电解镍。阳极液净化采用萃取除铜、氧化中和除铁、萃取除钴及氯气降硫四段净化。其中氯气降硫采用  $20\text{Nm}^3/\text{h} \sim 30\text{Nm}^3/\text{h}$  对应电解液  $40\text{m}^3/\text{h} \sim 60\text{m}^3/\text{h}$  在管线内反应降硫,正常电解后,生产出的电解镍中杂质硫  $<0.01\%$ ,难以达到电解镍对杂质硫的标准。

### [0042] 实施例 3

[0043] 高冰镍铸成阳极板,置于电解槽中进行硫化镍阳极直接电解,阴极为种板槽生产出的镍始极片,将阴极置于隔膜袋中,净化后的电解液进入阴极室,阴极室液位始终高于阳极室液位,使含杂质高的阳极液不能进入阴极室。在电解槽内通电生产电解镍。阳极液净化采用萃取除铜、氧化中和除铁、萃取除钴及氯气降硫四段净化。其中氯气降硫采用  $30\text{Nm}^3/\text{h} \sim 50\text{Nm}^3/\text{h}$  对应电解液  $40\text{m}^3/\text{h} \sim 60\text{m}^3/\text{h}$  在有效体积为  $80\text{m}^3$  的储槽内反应降硫,正常电解后,生产出的电解镍中杂质硫在  $0.01\% \sim 0.001\%$ ,基本达到电解镍对杂质硫的标准,但有待于提高。

### [0044] 实施例 4

[0045] 高冰镍铸成阳极板,置于电解槽中进行硫化镍阳极直接电解,阴极为种板槽生产出的镍始极片,将阴极置于隔膜袋中,净化后的电解液进入阴极室,阴极室液位始终高于阳极室液位,使含杂质高的阳极液不能进入阴极室。在电解槽内通电生产电解镍。阳极液净化采用萃取除铜、氧化中和除铁、萃取除钴及氯气降硫四段净化。其中氯气降硫采用  $50\text{Nm}^3/\text{h} \sim 70\text{Nm}^3/\text{h}$  对应电解液  $40\text{m}^3/\text{h} \sim 60\text{m}^3/\text{h}$  在有效体积为  $80\text{m}^3$  的储槽内反应降硫,并增加风搅拌,使其充分反应。正常电解后,生产出的电解镍中杂质硫极低  $<0.001\%$ ,杂质硫的平均含量为  $0.0005\%$  以下,超过 0# 电解镍对杂质硫的标准。

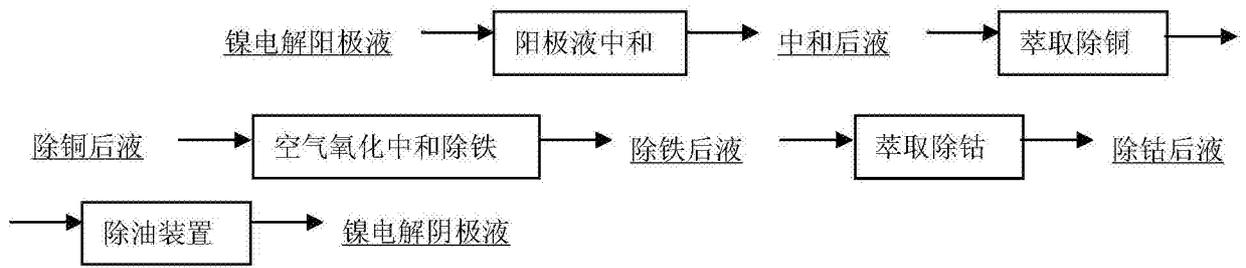


图 1