



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102923794 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201210481367. 0

审查员 汤继彦

(22) 申请日 2012. 11. 23

(73) 专利权人 长沙矿冶研究院有限责任公司

地址 410012 湖南省长沙市麓山南路 966 号

(72) 发明人 薛生晖 付向辉 陈刚 危亚辉

周新东 张翔宇

(74) 专利代理机构 湖南兆弘专利事务所 43008

代理人 赵洪 杨斌

(51) Int. Cl.

C01G 53/06(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101016173 A, 2007. 08. 15,

CN 101708868 A, 2010. 05. 19,

CN 101264943 A, 2008. 09. 17,

JP 2001335326 A, 2001. 12. 04,

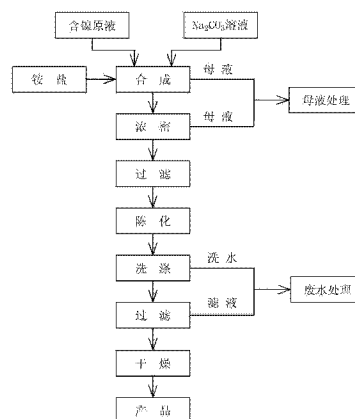
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

连续合成高纯碱式碳酸镍的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种连续合成高纯碱式碳酸镍的方法,包括以下步骤:将含镍原液、铵盐和沉淀剂 Na_2CO_3 连续输送到多功能反应器中进行连续合成反应,生成物料浆从排料口连续排出;连续合成反应过程中,通过实时监控系统将反应温度控制在 $50^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$, 反应 pH 值控制在 $7.5 \sim 8.5$, 反应体系在多功能反应器中的平均停留时间控制在 $20\text{h} \sim 30\text{h}$;反应出料进行过滤,滤渣进行陈化,然后进入多级洗涤塔洗涤,检测多级洗涤塔底流导电值小于 $600\text{ms}/\text{cm}$ 时,将洗涤产物进行过滤、干燥,得到高纯碱式碳酸镍。本发明具有工艺简单、设备投入少、环境友好、产品结构完整且品质好等优点。



1. 一种连续合成高纯碱式碳酸镍的方法,包括以下步骤:

(1) 将含镍原液、铵盐和沉淀剂 Na_2CO_3 连续输送到多功能反应器中进行连续合成反应,生成物料浆从排料口连续排出;连续合成反应过程中,通过实时监控系统将反应温度控制在 $50^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$, 反应 pH 值控制在 $7.5 \sim 8.5$, 反应体系在多功能反应器中的平均停留时间控制在 $20\text{h} \sim 30\text{h}$;所述含镍原液选用镍电解液进行配制,所述含镍原液中 Ni^{2+} 的浓度控制在 $40\text{g/L} \sim 80\text{g/L}$, 含镍原液中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的摩尔比控制在 $1 : (1 \sim 2)$;所述含镍原液在连续输送时的添加流量控制为 $500.0\text{mL/h} \sim 700.0\text{ mL/h}$;所述沉淀剂 Na_2CO_3 的纯度不低于 98.8% , 所述沉淀剂 Na_2CO_3 以浓度为 $100\text{g/L} \sim 130\text{g/L}$ 的 Na_2CO_3 溶液形式加入,所述 Na_2CO_3 溶液的添加流量根据所述含镍原液的添加流量和反应 pH 值的大小进行动态控制;所述铵盐为氯化铵、硫酸铵、硝酸铵中的至少一种,所述铵盐的添加量以所述反应体系中 NH_4^+ 浓度保持在 $4\text{g/L} \sim 8\text{g/L}$ 进行控制;

(2) 将步骤(1)后排出的反应出料进行过滤,过滤后的滤渣进行陈化;所述陈化过程中,陈化温度控制为 $70^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$, 陈化时间为 $2\text{h} \sim 5\text{h}$, 陈化时的固液比控制为 $1 \sim 3$;然后进入多级洗涤塔进行洗涤,检测多级洗涤塔底流电导值小于 600ms/cm 时完成洗涤,将洗涤后的产物进行过滤、干燥,得到高纯碱式碳酸镍。

2. 根据权利要求 1 所述的连续合成高纯碱式碳酸镍的方法,其特征在于:所述含镍原液和 Na_2CO_3 溶液以并流方式加入到所述多功能反应器中。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的连续合成高纯碱式碳酸镍的方法,其特征在于:所述干燥时的干燥温度为 $105^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$, 干燥时间为 $1.5\text{h} \sim 3\text{h}$ 。

连续合成高纯碱式碳酸镍的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碱式碳酸盐的工业化制备方法,尤其涉及一种连续合成高纯碱式碳酸镍的制备方法。

背景技术

[0002] 碱式碳酸镍是一种重要的无机精细化学品,主要用于制备各种镍盐,高品质碱式碳酸镍可应用于电子类行业。此外,碱式碳酸镍还广泛用于电镀、电铸、瓷釉颜料以及工业催化剂行业等。

[0003] 通过液相反应生成沉淀的方法制备粉体具有工艺简单、适应性广的优点,是一种被广泛应用的工艺。但是在目前的工业生产过程中,由于原料因素以及工艺参数控制手段等多种因素的影响,碱式碳酸镍产品不仅杂质含量高,而且在洗涤过程中杂质不易脱除,不能满足部分行业对高纯碱式碳酸镍原料的需求。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种工艺简单、设备投入少、环境友好、产品结构完整且品质好的连续合成高纯碱式碳酸镍的方法。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为一种连续合成高纯碱式碳酸镍的方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 将含镍原液、铵盐和沉淀剂 Na_2CO_3 连续输送到多功能反应器中进行连续合成反应,生成物料浆从排料口连续排出;连续合成反应过程中,通过在线实时监控系统将反应温度控制在 $50^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$,反应 pH 值控制在 $7.5 \sim 8.5$,反应体系在多功能反应器中的平均停留时间控制在 $20\text{h} \sim 30\text{h}$;

[0007] (2) 将步骤(1)后排出的反应出料进行过滤,过滤后的滤渣进行陈化,然后进入多级洗涤塔进行洗涤,检测多级洗涤塔底流电导值小于 $600\text{ms}/\text{cm}$ 时完成洗涤,将洗涤后的产物进行过滤、干燥,得到高纯碱式碳酸镍。

[0008] 本发明上述技术方案中采用的多功能反应器主要由槽体、电动机、恒流蠕动泵、pH 计、加热管等部分组成;在线实时监控主要通过计算机控制系统实时监控反应体系的各项参数,实时监测反应温度、pH 值、原料流量、搅拌强度等相关数据,并根据预设参数进行自动控制。上述技术方案中采用多级洗涤塔进行洗涤操作,该多级洗涤塔是集流态化与分段逆流洗涤特点于一体,克服了流态化洗涤母液互串不能分级,以及逆流浆化洗涤沉降底流母液分离不彻底的缺点,具有环境污染小、占地面积少、洗涤效率高以及节水节能等优点。

[0009] 上述的连续合成高纯碱式碳酸镍的方法,所述含镍原液优选镍电解液(也可称电解镍液,即氯化镍和硫酸镍的混合溶液)进行配制,所述含镍原液中 Ni^{2+} 的浓度优选控制在 $40\text{g}/\text{L} \sim 80\text{g}/\text{L}$,含镍原液中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的摩尔比优选控制在 $1:(1 \sim 2)$ 。原料中 SO_4^{2-} 浓度不宜过高,否则会影响到产品的纯度。采用镍电解液直接制备碱式碳酸镍,有利于实现镍资源的综合利用,减少工艺流程,降低生产成本;且镍电解液做生产原料时,操作条

件稳定,产品无论是色泽、外观、晶型均明显优于纯硫酸体系生产出的产品。

[0010] 上述的连续合成高纯碱式碳酸镍的方法,所述含镍原液在连续输送时的添加流量优选控制为 500.0 mL/h ~ 700.0 mL/h。

[0011] 上述的连续合成高纯碱式碳酸镍的方法,所述沉淀剂 Na_2CO_3 优选为工业级 Na_2CO_3 ,其纯度不低于 98.8%,所述沉淀剂 Na_2CO_3 优选以浓度为 100g/L ~ 130g/L 的 Na_2CO_3 溶液形式加入。所述 Na_2CO_3 溶液的添加流量可根据所述含镍原液的添加流量和反应 pH 值的大小进行动态控制。以 Na_2CO_3 作为沉淀剂,其局部过饱和度大,易生成细小晶核,合成的产品粒径分布较宽。因此,可根据产品的实际需要调整前述 Na_2CO_3 溶液的浓度,以得到不同粒度分布的产品。

[0012] 上述的连续合成高纯碱式碳酸镍的方法,所述含镍原液和 Na_2CO_3 溶液以并流方式加入到所述多功能反应器中。

[0013] 上述的连续合成高纯碱式碳酸镍的方法,所述铵盐优选为氯化铵、硫酸铵、硝酸铵中的至少一种,所述铵盐的添加量优选以所述反应体系中 NH_4^+ 浓度保持在 4g/L ~ 8g/L 进行控制。

[0014] 上述的连续合成高纯碱式碳酸镍的方法,所述陈化过程中,陈化温度优选控制为 70℃ ~ 85℃,陈化时间优选为 2h ~ 5h,陈化时的固液比优选控制为 1 ~ 3。

[0015] 上述的连续合成高纯碱式碳酸镍的方法,所述干燥时的干燥温度优选为 105℃ ~ 120℃,干燥时间优选为 1.5h ~ 3h。

[0016] 本发明的上述技术方案中,通过配置含镍原液和 Na_2CO_3 溶液,然后并流加入多功能反应器中,通过控制进料浓度、反应体系的温度、pH 值和停留时间等参数,生产出合格的料浆,再按照设定条件进行陈化、洗涤、干燥和研磨,得到高纯碱式碳酸镍产品。通过将合成工艺与洗涤工艺综合考虑,通过合理配制反应原料,通过精确控制反应条件和各项工艺参数,最终合成出球形度好、粒度和致密性适中、易洗涤的类球形粉体颗粒,再通过多级洗涤塔进行洗涤除杂,有效降低了碱式碳酸镍中的杂质含量,获得了一种类球形、致密、表面光滑的高纯碱式碳酸镍产品。

[0017] 与现有技术相比,本发明的优点在于:本发明采用电解镍液作为镍源,另外主要原料纯度均为工业级别,且采用连续合成工艺,实验条件温和,工艺效率高,环境友好,合成的碱式碳酸镍产品球形度好,表面致密,结构完整,缺陷少,易于洗涤,成品纯度高,可以满足在电子等相关行业对高纯碱式碳酸镍产品的应用需求,具有良好的应用前景。

附图说明

[0018] 图 1 为本发明实施例中连续合成高纯碱式碳酸镍方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0019] 以下结合说明书附图和具体优选的实施例对本发明作进一步描述,但并不因此而限制本发明的保护范围。

[0020] 一种如图 1 所示的本发明的连续合成高纯碱式碳酸镍的方法,包括以下步骤:

[0021] (1) 选用镍电解液配制含镍原液,含镍原液中 Ni^{2+} 的浓度控制在 40g/L ~ 80g/L,镍电解液中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的摩尔比控制在 1 : (1 ~ 2);另选用工业级 Na_2CO_3 (其纯度不低于

98.8%) 配制成浓度为 100g/L ~ 130g/L 的 Na_2CO_3 溶液 ; 将配制的含镍原液、铵盐(氯化铵、硫酸铵、硝酸铵中的至少一种)和沉淀剂 Na_2CO_3 连续输送到多功能反应器中进行连续合成反应, 镍电解液在连续输送时的添加流量控制为 500.0 mL/h ~ 700.0 mL/h, Na_2CO_3 溶液的添加流量根据镍电解液的添加流量和反应 pH 值的大小进行动态控制, 含镍原液和 Na_2CO_3 溶液以并流方式加入到多功能反应器中 ; 连续合成反应过程中, 通过实时监控系统将反应温度控制在 50℃ ~ 80℃, 反应 pH 值控制在 7.5 ~ 8.5, 反应体系在多功能反应器中的平均停留时间控制在 20h ~ 30h (平均停留时间可根据需要进行调整, 例如当需要较小的平均粒径时, 可适当缩短停留时间, 反之则适当延长停留时间); 搅拌强度控制为 300r/min ~ 700r/min ; 以反应体系总液量为依据, 通过控制铵盐的添加量使反应体系中的 NH_4^+ 浓度维持在 4g/L ~ 8g/L ; 合成、浓密后生成物的料浆从排料口连续排出, 反应剩下的母液另行处理 ;

[0022] (2) 将步骤(1)后排出的反应出料进行过滤, 过滤后的滤渣进行陈化, 陈化过程中, 陈化温度控制为 70℃ ~ 85℃, 陈化时间为 2h ~ 5h, 陈化时的固液比(滤料和新水的比例)控制为 1 ~ 3 ;

[0023] (3) 上述陈化完成后的出料进入多级(逆流)洗涤塔进行洗涤, 由于主要原料为工业级产品, 杂质含量不确定, 因此可根据实践中的具体情况确定多级洗涤塔的级数 ; 控制洗涤温度为 40℃ ~ 60℃, 检测多级洗涤塔底流电导值小于 600ms/cm 时完成洗涤, 将洗涤后的塔底浆料进行过滤, 滤液合并洗涤中产生的废水另行处理, 过滤后的固体产物在 105℃ ~ 120℃ 下进行干燥, 研磨, 得到高纯碱式碳酸镍。

[0024] 本发明制得的高纯碱式碳酸镍为类球形, 致密, 表面光滑, 平均粒径在 5 μm ~ 20 μm , 松装密度为 0.5 g/cm³ ~ 1.0 g/cm³, 所有杂质含量均达到了高纯碱式碳酸镍产品的标准。

[0025] 实施例 1:

[0026] 一种如图 1 所示本发明的连续合成高纯碱式碳酸镍的方法, 包括以下步骤 :

[0027] (1) 选用镍电解液配制含镍原液, 含镍原液中 Ni^{2+} 的浓度控制在 50g/L, 含镍原液中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的摩尔比控制为 1 : 1.18(见表 1); 选用工业级 Na_2CO_3 (其纯度不低于 98.8%) 配制成浓度为 120g/L 的 Na_2CO_3 溶液 ; 将配制的含镍原液、铵盐(氯化铵、硫酸铵、硝酸铵中的至少一种)和沉淀剂 Na_2CO_3 连续输送到多功能反应器中进行连续合成反应, 含镍原液在连续输送时的添加流量控制为 500.0 mL/h, Na_2CO_3 溶液的添加流量根据含镍原液的添加流量和反应 pH 值的大小(本实施例中反应 pH 值设定为 8.0) 采用蠕动泵进行动态控制, 含镍原液和 Na_2CO_3 溶液以并流方式加入到多功能反应器中 ; 连续合成反应过程中, 通过实时监控系统将反应温度控制在 60℃, 反应 pH 值控制在 8.0, 搅拌速度为 500r/min, 反应体系在多功能反应器中的平均停留时间(即物料平衡时间)控制在 25h ; 以反应体系总液量为依据, 通过控制铵盐的添加量使反应体系中的 NH_4^+ 浓度维持在 4g/L ; 反应生成物的料浆从排料口连续排出 ;

[0028] 表 1 : 实施例 1 中含镍原液主要成分及浓度

[0029]

成 分	$\text{Ni}^{2+}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Na}^+/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Cl}^-/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
含 量	50.00	27.20	67.92	57.73

[0030] (2) 将步骤(1)后排出的反应出料进行过滤, 过滤后的滤渣进行陈化, 陈化过程中, 陈化温度控制为 75℃, 陈化时间为 2h, 陈化时的固液比(滤料和新水的比例)控制为 1 ~ 3 ;

[0031] (3) 上述陈化完成后的出料进入五级逆流洗涤塔进行洗涤, 控制洗涤温度为 $40^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$, 检测多级洗涤塔底流电导值小于 600ms/cm 时完成洗涤, 将洗涤后的塔底浆料进行过滤, 固液分离后的固体产物在 105°C 下干燥 3h, 研磨, 得到高纯碱式碳酸镍。

[0032] 本实施例制得的高纯碱式碳酸镍为类球形, 致密, 表面光滑, 平均粒径在 $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$, 松装密度为 $0.5\text{ g/cm}^3 \sim 1.0\text{ g/cm}^3$, 主要元素成分含量如下表 2 所示, 均达到了高纯碱式碳酸镍产品的标准。

[0033] 表 2: 实施例 1 中产品的主要元素含量

[0034]

成 分	Ni^{2+}	Na^{+}	SO_4^{2-}	Cl^{-}
含 量 /w%	47.04	0.016	0.030	0.0026

[0035] 实施例 2:

[0036] 一种如图 1 所示本发明的连续合成高纯碱式碳酸镍的方法, 包括以下步骤:

[0037] (1) 选用镍电解液配制含镍原液, 含镍原液中 Ni^{2+} 的浓度控制在 70g/L , 含镍原液中 Cl^{-} 和 SO_4^{2-} 的摩尔比控制为 $1 : 1.22$ (见下表 3); 另选用工业级 Na_2CO_3 (其纯度不低于 98.8%) 配制成浓度为 130g/L 的 Na_2CO_3 溶液; 将配制的含镍原液、铵盐 (氯化铵、硫酸铵、硝酸铵中的至少一种) 和沉淀剂 Na_2CO_3 连续输送到多功能反应器中进行连续合成反应, 含镍原液在连续输送时的添加流量控制为 500.0 mL/h , Na_2CO_3 溶液的添加流量根据含镍原液的添加流量和反应 pH 值的大小 (本实施例中反应 pH 值设定为 8.5) 采用蠕动泵进行动态控制, 含镍原液和 Na_2CO_3 溶液以并流方式加入到多功能反应器中; 连续合成反应过程中, 通过实时监控系统将反应温度控制在 80°C , 反应 pH 值控制在 8.5 , 搅拌速度为 500rpm , 反应体系在多功能反应器中的平均停留时间 (即物料平衡时间) 控制在 20h ; 以反应体系总液量为依据, 通过控制铵盐的添加量使反应体系中的 NH_4^{+} 浓度维持在 6g/L ; 反应生成物的料浆从排料口连续排出;

[0038] 表 3: 实施例 2 中含镍原液主要成分及浓度

[0039]

成 分	$\text{Ni}^{2+}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Na}^{+}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Cl}^{-}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
含 量	70.00	31.50	98.90	80.87

[0040] (2) 将步骤 (1) 后排出的反应出料进行过滤, 过滤后的滤渣进行陈化, 陈化过程中, 陈化温度控制为 85°C , 陈化时间为 3h, 陈化时的固液比 (滤料和新水的比例) 控制为 $1 \sim 3$;

[0041] (3) 上述陈化完成后的出料进入五级逆流洗涤塔进行洗涤, 控制洗涤温度为 $40^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$, 检测多级洗涤塔底流电导值小于 600ms/cm 时完成洗涤, 将洗涤后的塔底浆料进行过滤, 固液分离后的固体产物在 105°C 下干燥 3h, 研磨, 得到高纯碱式碳酸镍。

[0042] 本实施例制得的高纯碱式碳酸镍为类球形, 致密, 表面光滑, 平均粒径在 $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$, 松装密度为 $0.5\text{ g/cm}^3 \sim 1.0\text{ g/cm}^3$, 主要元素成分含量如下表 4 所示, 均达到了高纯碱式碳酸镍产品的标准。

[0043] 表 4: 实施例 2 中产品的主要元素含量

[0044]

成 分	Ni^{2+}	Na^{+}	SO_4^{2-}	Cl^{-}
含 量 /w%	45.15	0.024	0.050	0.0025

[0045] 实施例 3:

[0046] 一种如图 1 所示本发明的连续合成高纯碱式碳酸镍的方法, 包括以下步骤:

[0047] (1) 选用镍电解液配制含镍原液, 含镍原液中 Ni^{2+} 的浓度控制在 70g/L, 含镍原液中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的摩尔比控制在 1 : 1.40 (见下表 5); 另选用工业级 Na_2CO_3 (其纯度不低于 98.8%) 配制成浓度为 100g/L 的 Na_2CO_3 溶液; 将配制的含镍原液、铵盐(氯化铵、硫酸铵、硝酸铵中的至少一种)和沉淀剂 Na_2CO_3 连续输送到多功能反应器中进行连续合成反应, 含镍原液在连续输送时的添加流量控制为 700.0 mL/h, Na_2CO_3 溶液的添加流量根据含镍原液的添加流量和反应 pH 值的大小(本实施例中反应 pH 值设定为 8.2)采用蠕动泵进行动态控制, 含镍原液和 Na_2CO_3 溶液以并流方式加入到多功能反应器中; 连续合成反应过程中, 通过实时监控系统将反应温度控制在 55℃, 反应 pH 值控制在 8.2, 搅拌速度为 500rpm, 反应体系在多功能反应器中的平均停留时间(即物料平衡时间)控制在 25h; 以反应体系总液量为依据, 通过控制铵盐的添加量使反应体系中的 NH_4^+ 浓度维持在 4g/L; 反应生成物的料浆从排料口连续排出;

[0048] 表 5: 实施例 3 中含镍原液主要成分及浓度

[0049]

成 分	$\text{Ni}^{2+}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Na}^+/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Cl}^-/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
含 量	50.0	23.16	68.33	48.65

[0050] (2) 将步骤(1)后排出的反应出料进行过滤, 过滤后的滤渣进行陈化, 陈化过程中, 陈化温度控制为 75℃, 陈化时间为 3h, 陈化时的固液比(滤料和新水的比例)控制为 1 ~ 3;

[0051] (3) 上述陈化完成后的出料进入五级逆流洗涤塔进行洗涤, 控制洗涤温度为 40℃ ~ 60℃, 检测多级洗涤塔底流电导值小于 600ms/cm 时完成洗涤, 将洗涤后的塔底浆料进行过滤, 固液分离后的固体产物在 105℃ 下干燥 3h, 研磨, 得到高纯碱式碳酸镍。

[0052] 本实施例制得的高纯碱式碳酸镍为类球形, 致密, 表面光滑, 平均粒径在 5 μm ~ 20 μm , 松装密度为 0.5 g/cm³ ~ 1.0 g/cm³, 主要元素成分含量如下表 6 所示, 均达到了高纯碱式碳酸镍产品的标准。

[0053] 表 6: 实施例 3 中产品的主要元素含量

[0054]

成 分	Ni^{2+}	Na^+	SO_4^{2-}	Cl^-
含 量 /w%	48.62	0.016	0.040	0.0023

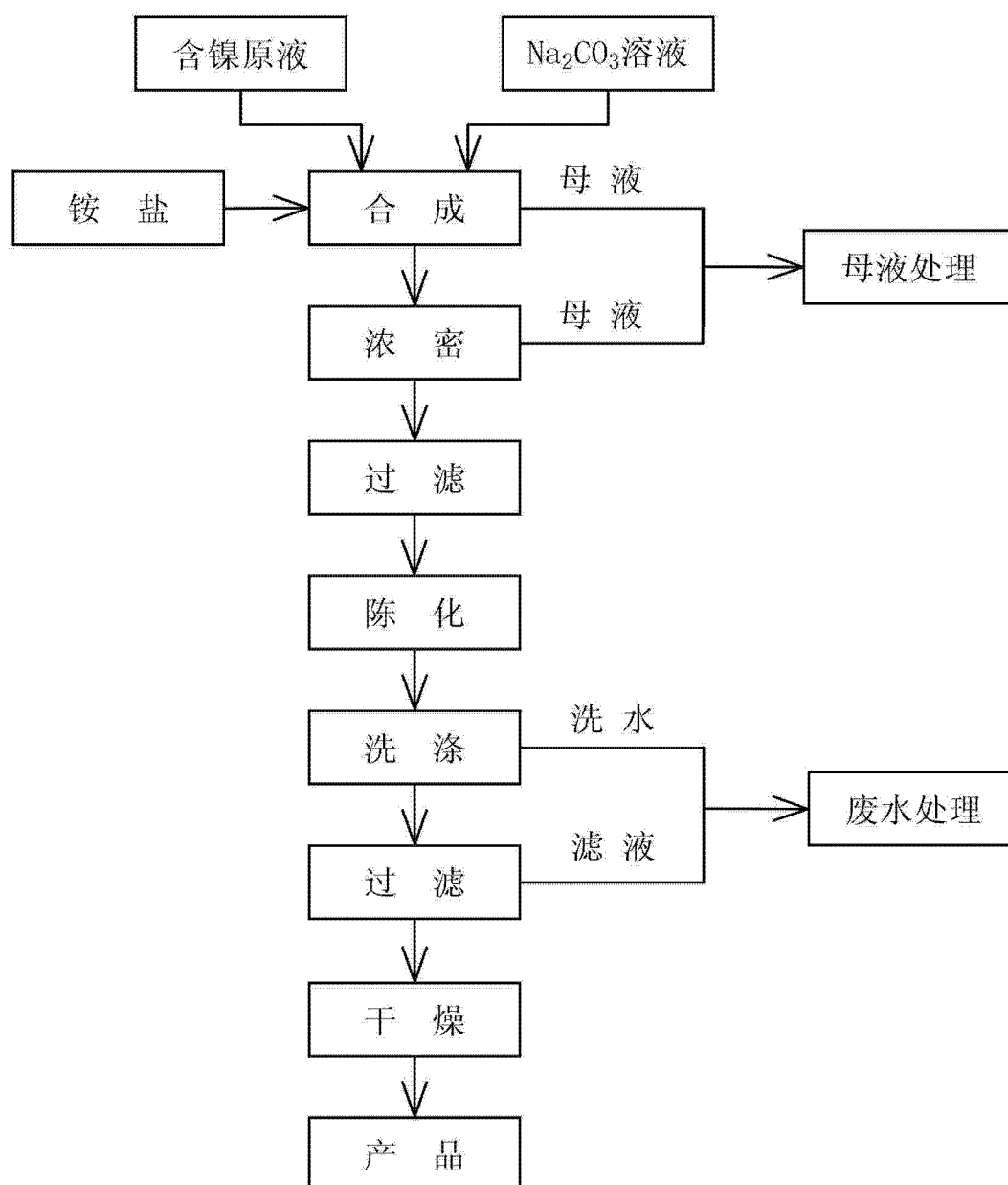


图 1