

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C22B 3/44

C25C 1/08

//C22B23 : 00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410056894.2

[43] 公开日 2005年3月23日

[11] 公开号 CN 1598012A

[22] 申请日 2004.8.30

[21] 申请号 200410056894.2

[71] 申请人 金川集团有限公司

地址 737103 甘肃省金昌市金川集团有限公司

[72] 发明人 常全忠 毛西康 马岩 赵彩霞

[74] 专利代理机构 中国有色金属工业专利中心

代理人 李迎春 王连发

权利要求书1页 说明书7页

[54] 发明名称 一种镍电解液净化除铜方法

[57] 摘要

一种镍电解液除铜方法，涉及一种采用湿法冶金工艺生产金属镍的过程中电解液的净化除杂方法，特别是镍电解液净化除铜的方法。其特征是在镍电解液加入硫代硫酸镍作除铜剂进行除铜净化的，其工艺过程为：在镍电解液中按 $S_2O_3^{2-}/Cu^{2+} = 4.4 \sim 7 : 1$ 比例加入硫代硫酸镍，在 $65^\circ C \sim 70^\circ C$ 温度下，加酸调整 pH 值：pH 为 0.5 - 2；搅拌反应时间：30 - 40min，分离生成 CuS 沉淀，得净化后除铜后液。本发明的硫代硫酸盐除铜剂易溶于水，除铜时即使加入过量也不会造成铜渣含镍升高，这不同于镍粉，镍精矿，硫化镍除铜，故渣含镍低。硫代硫酸镍除铜剂的使用使铜渣量减少到现在的 1/4，降低了工艺强度，节约了人力和能耗。

ISSN 1008-4274

1. 一种镍电解液净化除铜方法，其特征在于是在镍电解液中加入硫代硫酸镍作除铜剂进行除铜净化的，其工艺过程为：在镍电解液中按 $S_2O_3^{2-}/Cu^{2+}$ 摩尔比=4.4~7: 1 的比例加入硫代硫酸镍，在 65 °C~70°C 温度下，加酸调整 PH 值为 0.5-2；搅拌反应 30-40min，过滤分离出生成的 CuS 沉淀后得到除铜后液。

2. 根据权利要求 1 所述的一种镍电解液净化除铜方法，其特征在于在镍电解液加入硫代硫酸镍除铜剂的制备过程为：按 BaS_2O_3 和 $NiSO_4$ 的摩尔配比为 1: 0.94 比例，在反应温度 35 °C-40°C，反应时间 85-110min，制得液体硫代硫酸镍除铜剂。

3. 根据权利要求 1 所述的一种镍电解液净化除铜方法，其特征在于在镍电解液中加入硫代硫酸镍除铜剂的制备过程中，在制备的液体硫代硫酸镍除铜剂按 1: 2.5-4.5 的配比加入浓缩剂乙醇，反应时间 24h，制备固体硫代硫酸镍除铜剂。

4. 根据权利要求 1 所述的一种镍电解液净化除铜方法，其特征在于在制备固体硫代硫酸镍除铜剂时是向浓度为 80—160g/L 液体硫代硫酸镍中加入浓缩剂乙醇的。

一种镍电解液净化除铜方法

技术领域

一种镍电解液除铜方法，涉及一种采用湿法冶金工艺生产金属镍的过程中电解液的净化除杂方法，特别是镍电解液净化除铜的方法。

背景技术

湿法镍电解时，除铁后溶液成分一般为：Ni:65~75g/L，Cu:0.3~0.6g/L，Fe<0.001g/L， SO_4^{2-} :100~120g/L， Cl^- :80~90g/L。为了保证电解镍的质量，要不断采取镍精矿加阳极泥方法除铜，该方法除铜效果好，反应速度快，基本能满足生产要求。但由于镍精矿活性差，造成镍精矿置换不完全，使除铜渣含镍高，平均含镍高达40%，含铜仅为20%，并且渣量大，直接影响生产直收率。

近年来，为了提高镍的直收率，人们采用了铜渣氯气全浸工艺，将所产铜渣全部进行浸出，使车间直收率有了大幅度提高。但是，在浸出铜渣中镍的时候，渣中铜也被浸出进入溶液体系中，这无疑就造成溶液体系中铜的恶性循环，虽然这部分溶液首先要经过造液脱铜，但能力有限，这就不可避免地造成溶液中铜的循环积累，给生产带来许多困难。人们在寻找一种更为有效的除铜方法。

目前，在镍钴湿法冶金中净化除铜的方法很多，仅硫化法就有近十种，除现在所采用的镍精矿加阳极泥除铜法外，还有硫代硫酸钠、硫化氢、硫化钠、活性硫化镍、镍粉、镍丸、二氧化硫加硫磺等除铜方法。其中，硫代硫酸钠除铜效果好，反应时间短，劳动条件也好，但由于给溶液体系带入大量钠离子，对系统平衡带来不利。

发明内容

本发明目的是为了克服上述已有技术存在的不足，提供一种可以深度除铜，有效降低渣含镍、减少渣量、提高直收率，且技术条件宽松、容易操作的镍电解液净化除铜方法。

本发明的目的是通过以下技术方案实现的。

一种镍电解液净化除铜方法，其特征在于是在镍电解液中加入硫代硫酸镍作除铜剂进行除铜净化的，其工艺过程为：在镍电解液中按 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比=4.4~7:1的比例加入硫代硫酸镍，在65℃~70℃温度下，加酸调整PH值为0.5-2；搅拌反应30-40min，过滤分离出生成的CuS沉淀后得到除铜后液。

采用本发明的除铜方法，除铜后液含铜小于0.001g/l，铜渣含镍极低，铜镍比达到100:1以上。现有生产除铜设备不作大的变动就可用于生产，并能满足生产电镍除铜要求。

本发明的除铜剂除铜法适用于镍电解液除铜，其技术条件宽松，工人容易操作。除铜后铜渣中的铜镍比远远大于20:1，渣含镍小于1%，完全可以作为铜精矿进入铜系统，形成铜的开路，不造成铜在镍电解的循环，并且提高镍的回收率和直收率。该方法不会给溶液体

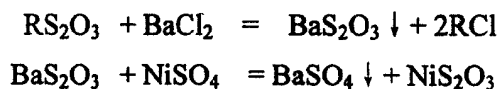
系带入其它有害离子，未反应完全的 $S_2O_3^{2-}$ 离子稳定性较差，在进入下道除钴工序时，很容易被氯气氧化成硫酸根离子，因此，该方法不会给下道电解工序带来不良影响。

本发明的方法，采用的液体硫代硫酸镍作除铜剂，生产原料为镍电解系统新液或含硫酸镍的溶液及部分固体硫酸镍，S 粉和 SO_2 也可产自镍生产过程的副产品，其原料来源方便。由电解新液生产的硫代硫酸镍除铜剂，其中镍在整个过程中只作为硫代硫酸根的载体，除铜时又回到镍电解系统，不会造成损失，并可提高电解液中 Ni^{2+} 浓度 2~4 个百分点。

本发明方法的除铜剂的硫代硫酸盐及含硫络合物易溶于水，除铜时即使加入过量也不会造成铜渣含镍升高，这不同于镍粉，镍精矿，硫化镍除铜，故渣含镍低。且使铜渣量减少到现在的 1/4，降低了工艺强度，节约了人力和能耗。用可溶性镍的硫代硫酸盐及含硫络合物除铜，也避免了给溶液体现带入钠离子，又降低渣含镍。除铜后液含铜达到 0.001g/L 以下，铜渣中铜镍比达到 20:1 以上，平均达到 136:1。

本发明方法的除铜剂的硫代硫酸镍在制备上，借鉴硫代硫酸盐的传统合成方法：即在亚硫酸镍溶液中，加入适量硫粉共煮，在催化剂的作用下，获得硫代硫酸镍。具体操作步骤是：称取适量碳酸镍置于亚硫酸溶液中，使其首先转化为亚硫酸镍，然后加入过量硫粉。在催化剂作用下，加热回流一定时间，冷却至室温，过滤除去残渣，收集滤液。经检测证明，滤液中含有一定浓度的硫代硫酸根离子。重复实验，当其浓度波动在 0.5~1.8mol 之间，以镍计直收率为 50%~75%。随着放置时间的延长，发现硫代硫酸根离子的浓度在逐渐下降。24 小时后其浓度下降 65% 左右。同时伴随着单质硫的析出。如加入适量抗氧剂，情况可大为改观。

为了提高硫代硫酸镍的产品质量，制备出稳定的硫代硫酸镍，于是就找出了更为合理的制备路线。机理如下：



由于 $BaSO_4$ 的 $K_{sp}=1.1 \times 10^{-10}$ 而 BaS_2O_3 的 $K_{sp}=8.0 \times 10^{-7}$ 。故上述反应是可行的。即直接向硫酸镍的水溶液中引进硫代硫酸根离子，使其与镍离子发生反应，反应后的溶液经分离除渣（沉淀）后，从中分离出硫代硫酸镍，经脱水浓缩可获得任意浓度的硫代硫酸镍溶液和固体结晶产品。实验证明总回收率不低于 90%。对于液体或固体产品采取特殊措施，可长时间保持有效活性。

一种镍电解液净化除铜方法，其特征在于在镍电解液加入硫代硫酸镍除铜剂的制备过程为：按 BaS_2O_3 和 $NiSO_4$ 的摩尔配比为 1:0.94 比例，在反应温度 35℃-40℃，反应时间 85-110min，制得液体硫代硫酸镍除铜剂。

一种镍电解液净化除铜方法，其特征在于在镍电解液中加入硫代硫酸镍除铜剂的制备过程中，在制备的液体硫代硫酸镍除铜剂按 1:2.5-4.5 的配比加入浓缩剂乙醇，反应时间 24h，制备固体硫代硫酸镍除铜剂。

一种镍电解液净化除铜方法，其特征在于在制备固体硫代硫酸镍除铜剂时是向浓度为 80

—160g/L 液体硫代硫酸镍中加入浓缩剂乙醇的。

实验证明：固体硫代硫酸镍除铜剂的纯度与液体硫代硫酸镍除铜剂的浓度有一定关系。说明浓缩剂对浓度较高的液体硫代硫酸镍除铜剂的稳定性有一定影响。

硫酸钡和硫代硫酸钡的离子积常数分别为： 1.1×10^{-10} 、 8.0×10^{-7} 。利用离子积的差异，首先将可溶性硫代硫酸盐转化为硫代硫酸钡，而后通过控制 NiSO_4 的浓度及系列反应条件，二次转化后经分离而制备 NiS_2O_3 溶液，该溶液在浓缩剂的作用下，进而制得固体 $\text{NiS}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，即硫代硫酸镍除铜剂。经分析鉴定，确认制备的硫代硫酸镍除铜剂，主体为 $\text{NiS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，淡绿色柱状晶体，其纯度在 94%—96% 之间。

通过不同检测手段，确认制备了固体硫代硫酸镍除铜剂主体为 $\text{NiS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，淡绿色柱状晶体。其纯度在 94%~96% 之间。在温度 $\leq 10^\circ\text{C}$ 时，其热稳定性较好，不会发生分解反应。但却不同程度地失去结晶水。

具体实施方式

一种镍电解液净化除铜方法，在镍电解液加入硫代硫酸镍作除铜剂进行除铜净化的，其工艺过程为：在镍电解液中按 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比=4.4~7: 1 比例加入硫代硫酸镍，在 65°C ~ 70°C 温度下，加酸调整 PH 值：PH 为 0.5-2；搅拌反应时间：30-40min，分离生成 CuS 沉淀，得净化后除铜液。硫代硫酸镍除铜剂的制备过程为：按 BaS_2O_3 和 NiSO_4 的摩尔配比为 1: 0.94 比例配合，在反应温度 35°C - 40°C ，反应时间 90min，生成液体硫代硫酸镍除铜剂。

实施例 1

硫代硫酸镍的制备方法一

称取适量 NiCO_3 置于亚硫酸溶液中，使其首先转化为亚硫酸镍，然后加入过量硫粉。在催化剂作用下，加热回流一定时间，冷却至室温，过滤除去残渣，收集滤液。经检测证明，滤液中含有一定浓度的硫代硫酸根离子。重复实验，当其浓度波动在 0.5~1.8mol 之间，以镍计直收率为 50%~75%。

实施例 2

硫代硫酸镍的制备方法二

(1) 硫代硫酸钡的制备

采用正交实验法寻找 BaS_2O_3 的最佳制备条件

表一 因素水平表

	A	B	C
	配比 (mol/mol)	温度 $^\circ\text{C}$	时间 min
1	0.98: 1	20	5
2	1: 1	30	10
3	1: 0.98	40	15

注：配比指 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比

由分析知，方案 $C_2A_2B_1$ 为最佳。即：

- ① 配比 1: 1
- ② 温度 20°C (接近室温)
- ③ 搅拌时间 10min

为了制得较为纯净的 BaS_2O_3 ，将 BaS_2O_3 用 $T \approx 60^\circ\text{C}$ 左右的热热水冲洗 2~3 遍。

(2) 液体硫代硫酸镍除铜剂的制备

采用正交实验寻找制备液体硫代硫酸镍除铜剂的最佳制备条件

表二 因素水平表

	A	B	C
	配比 (mol/mol)	反应时间 min	温度 $^\circ\text{C}$
1	1: 0.94	30	20
2	1: 1	60	30
3	0.94: 1	90	35

注：配比指 BaS_2O_3 和 NiSO_4 的摩尔比

由分析知，方案 $C_3A_1B_3$ 为最佳。即：

- ① 配比 1: 0.94
- ② 温度 35°C (接近室温)
- ③ 反应时间 90min

c 对于固体硫代硫酸镍除铜剂的制备

采用正交实验寻找制备液体硫代硫酸镍除铜剂的最佳制备条件

表三 因素水平表

	A	B	C
	配比 (ml/ml)	时间 h	液体硫代硫酸镍除铜剂浓度 (即 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的含量) g/L
1	1: 2.5	16	80
2	1: 3.5	24	120
3	1: 4.5	32	160

注：配比指液体硫代硫酸镍除铜剂和浓缩剂的体积比，反应时间指结晶的静置时间

注：为考察回收率问题，而将结晶中已被氧化部分回收，因而一定程度地影响了其纯度。

由分析知，方案 $C_1A_3B_2$ 为最佳。即：

- ① 配比 1: 4.5
- ② 结晶时间 24 h
- ③ 液体硫代硫酸镍除铜剂浓度 (即 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的含量) 80 g/L

在系列结晶浓缩过程中，我们发现液样浓度的高低与制得固体产品纯度有一定关系。具体为液体硫代硫酸镍除铜剂浓度越低，制得固体纯度越高。

实施例 3

首先用硫酸将铁后液值调到预定值，量取该溶液，盛在烧杯中，置于电子控温水浴锅内。并将温度调节控制器预置到预定温度，缓慢搅拌，同时进行升温。当溶液温度达到预定值后，加入适量，并开始计时，反应结束后，将溶液进行过滤，分析滤液及渣成份。

硫代硫酸镍除铜剂除铜探索性试验，其除铜条件为：反应温度 60°C，反应时间 15min，溶液 PH 控制在 3.5~4.0 之间，除铁后液体积 600ml，加入液体硫代硫酸镍除铜剂 38ml，(含 $S_2O_3^{2-}$ 120g/l)，其中 $[S_2O_3^{2-}]$: $[Cu^{2+}]$ (MR)=7: 1，

现将实验结果列表如下：

表四 实验结果表

成份	Ni(g/l)	SO_4^{2-} (g/l)	$S_2O_3^{2-}$ (g/l)	Cu (g/l)	PH
除铜前液	71.8	111.52		0.60	3.8
除铜后液	72.75	120.02	7.68	0.54	4.0

条件试验

由上述实验结果可知，该条件下的除铜效果很不理想，溶液含铜仅下降 0.06g/l，并且溶液中的 $S_2O_3^{2-}$ 总量同所加入的 $S_2O_3^{2-}$ 相比变化甚微，也就是说在该反应条件下，加入的除铜剂几乎没有参加反应，亦没有被分解。因此，如果不改变反应条件，就很难达到预定的除铜效果，改变相应的除铜条件，情况如下：

a. 温度对除铜效果的影响实验

除铜前液成份为：Ni: 77.44g/l, Cu: 0.60 g/l, Co: 0.28 g/l, SO_4^{2-} : 111.89 g/l, 其它条件及试验结果如下表：

表五 温度对除铜效果的影响

反应温度 (°C)	时间 (min)	PH		铜后液成份(g/l)		
		除铜前	除铜后	Cu	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$
70	30	3.6	3.0	0.26	120	6.45
80	30	3.7	2.8	0.15	121	6.23
86	30	3.7	2.6	0.11	120.2	6.22
90	30	3.6	2.5	0.010		4.76
96	30	3.6	2.4	0.0004		4.15

由上表试验结果可以看出反应温度对除铜深度有很大影响，可以看出，在相同条件下，随着反应温度的升高，溶液含铜逐渐下降，这说明升高温度，有利于除铜反应的进行。温度对除铜深度的影响十分明显，反应温度是一个十分关键的因素。

b. 溶液 PH 值对除铜效果的影响

试验发现，当除铜前液 PH 值大于 2.0 时，即使硫代硫酸镍除铜剂加至摩尔比 7: 1，除铜深度亦很难达到 0.002g/l 以下。其它条件及试验结果如下表：

表六 溶液 PH 值对除铜效果的影响

温度(°C)	PH 值	加入量(MR)	时间(min)	除铜后液(Cu ²⁺ g/l)
70	1.2	7:1	15	0.0005
70	1.5	7:1	15	0.002
70	2.0	7:1	15	0.033
70	2.5	7:1	15	0.22

可以看出,在相同条件下,溶液 PH 对除铜效果的影响比较明显,溶液 PH 值越低,除铜效果越好,并且当 PH 值大于 2 时,影响程度越强,即除铜效果差,而当 PH 值小于 2 时,随着 PH 值的降低,除铜效果越好,这说明 PH 值等于 2 对此条件下除铜是一个临界点。

c.试剂加入量对除铜深度的影响

硫代硫酸镍除铜剂加入量的多少对除铜深度也有一定的影响,具体如下表所示:

表七 试剂加入量对除铜的影响

温度(°C)	加入量(MR)	PH 值	时间(min)	除铜后液(Cu ²⁺ g/l)
70	15	2.0	30	0.14
70	20	2.0	30	0.001
70	25	2.0	30	0.0005
70	30	2.0	30	0.0004

由上表可看出,在相同条件下,试剂加入量越大,除铜效果越好,除铜后液含铜越低。同时,我们通过试验还发现,在其它条件一定时,提高反应温度,可以减少试剂使用量,当反应温度降低时,可以通过增加试剂量而达到相同的除铜深度。

d.时间对除铜的影响

一般来说,反应时间越长,反应越完全。本次试验也证明了这一点。由下表数据可以看出在相同条件下,随着时间的延长,除铜后液含铜逐渐下降,但其影响程度不太大。

表八 时间对除铜的影响

温度(°C)	时间(min)	加入量(MR)	PH 值	除铜后液(Cu ²⁺ g/l)
70	15	20	2.0	0.063
70	20	20	2.0	0.012
70	30	20	2.0	0.001

实施例 4

验证性实验

根据上述四种影响除铜效果的条件,选择了与现有生产最接近的条件作了验证性实验。

具体条件如下:温度:65°C~70°C;反应 30min;溶液 PH 值:PH≤2;硫代硫酸镍除铜剂用量: S₂O₃²⁻/Cu²⁺(MR)>4.4;搅拌速度:200~250r/min

可知:在上述条件下进行试验,除铜效果令人非常满意,除铜后液含铜几乎全部小于

0.001g/l, 铜渣含镍极低, 铜镍比达到 100: 1 以上。是适应目前生产工艺下的最佳条件, 现有生产除铜设备不作大的变动就可用于生产, 并能满足生产一号电镍除铜要求。

硫代硫酸镍除铜剂除铜用于镍电解净液除铜, 其技术条件宽松, 工人容易操作。除铜后铜渣中的铜镍比远远大于 20: 1, 渣含镍小于 1%, 完全可以作为铜精矿进入铜系统, 形成铜的开路, 不造成铜在镍电解的循环, 并且提高镍的回收率和直收率, 该方法不会给溶液体系带入其它有害离子, 未反应完全的 $S_2O_3^{2-}$ 离子稳定性较差, 在进入下道除钴工序时, 很容易被氯气氧化成硫酸根离子, 因此, 该方法不会给下道电解工序带来不良影响。该方法采用的硫代硫酸镍除铜剂, 生产原料为镍电解系统新液或含硫酸镍溶液, 部分固体硫酸镍, S 粉和 SO_2 为镍钴金属的副产品, 其原料来源方便。由电解新液生产的硫代硫酸镍除铜剂, 其中镍在整个过程中只作为硫代硫酸镍的载体, 除铜时又回到镍电解系统, 并提高其 Ni^{2+} 浓度 2~4 个百分点, 不会有所损失。

本发明的硫代硫酸盐除铜剂易溶于水, 除铜时即使加入过量也不会造成铜渣含镍升高, 这不同于镍粉, 镍精矿, 硫化镍除铜, 故渣含镍低。硫代硫酸镍除铜剂的使用使铜渣量减少到现在的 1/4, 降低了工艺强度, 节约了人力和能耗。