



(21) 申请号 202310685893.7

(22) 申请日 2023.06.12

(71) 申请人 浙江路加新材料有限公司

地址 317000 浙江省台州市临海市头门港
新区东海第三大道11号

(72) 发明人 王瑞平

(74) 专利代理机构 宁波海曙甬睿专利代理事务
所(普通合伙) 33330

专利代理师 要丽欣

(51) Int. Cl.

C01G 53/10 (2006.01)

B01D 11/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

一种硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级
硫酸镍溶液的方法

(57) 摘要

本发明为一种硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级硫酸镍溶液的方法,包括:(1)在P204中加入磺化煤油后再加入NaOH溶液,分相得到P204钠皂有机相;(2)将P204钠皂有机相与硫酸镍钴浸出液进行反应后萃取、分相,得到P204负载有机相和含高钴、镁的硫酸镍溶液;(3)将P204负载有机相用稀盐酸在常温下洗涤,得到洗镍后P204负载有机相和洗镍液;(4)用盐酸对洗镍后P204负载有机相进行反萃,得到去除镍、钴、镁的氯化盐反萃液。本发明在只采用利用磷酸协同P204萃取剂进行一步半萃工序获得电池级硫酸镍溶液,大幅降低了现有技术中萃取物料的使用及工序步骤,且整体成品硫酸镍及洗涤钴混合液的提取率都有明显提升,实现极好的降本增效。

1. 一种硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级硫酸镍溶液的方法, 其特征在于, 包括:
(1) 在P204中加入碘化煤油后再加入NaOH溶液, 使加入碘化煤油后的P204中的氢离子浓度由0.5mol/L~0.6mol/L调整为0.2mol/L~0.3mol/L, 分相, 得到P204钠皂有机相;

(2) 将P204钠皂有机相与硫酸镍钴浸出液进行反应后萃取、分相, 得到P204负载有机相和含高钴、镁的硫酸镍溶液;

(3) 将P204负载有机相用稀盐酸在常温下洗涤, 得到洗镍后P204负载有机相和洗镍液;

(4) 用盐酸对洗镍后P204负载有机相进行反萃, 得到去除镍、钴、镁的氯化盐反萃液。

2. 根据权利要求1所述的一种硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级硫酸镍溶液的方法, 其特征在于: 所述硫酸镍钴浸出液元素成分设置为(单位g/l): Ni=130-140、Co=8-9、Na=0.1-0.15、Mg=3.5-4、Ca=0.15-0.22、Cu=0.012-0.021、Fe=0.0009-0.0012、Mn=12.5-13.0、Pb=0.001、Zn=1.5-1.75、Cd=0.001-0.0012、Cr=0.0037-0.0041、Al=0.004-0.0055、Cl=0.0055-0.0065, 其中PH=4。

3. 根据权利要求2所述的一种硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级硫酸镍溶液的方法, 其特征在于: 所述洗涤钴混合液成分为(单位g/l): Co=80-100、Mn=2-5、Mg=15、Ni=0.001、Cu=0.01、Zn=0.001、Ca=0.05。

4. 根据权利要求3所述的一种硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级硫酸镍溶液的方法, 其特征在于: 所述反萃混合液成分为(单位g/l): Mn=100-130、Cu=20-30、Zn=30、Co=0.2、Mg=2。

5. 根据权利要求1-4任一所述的一种硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级硫酸镍溶液的方法, 其特征在于: 步骤(2)中将P204钠皂有机相与硫酸镍钴浸出液进行反应后在30℃-40℃下进行9~10级逆流萃取后分相; P204钠皂有机相与硫酸镍钴浸出液的相比为2:1。

6. 根据权利要求1-4任一所述的一种硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级硫酸镍溶液的方法, 其特征在于: 步骤(3)中将P204负载有机相用浓度为1.0mol/L~2.0mol/L的稀盐酸在常温下进行8~10级逆流洗涤, 洗涤后的P204负载有机相和浓度为2mol/L~4mol/L的盐酸溶液的相比为10:1。

7. 根据权利要求1-4任一所述的一种硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级硫酸镍溶液的方法, 其特征在于: 步骤(4)中用浓度为2mol/L-4mol/L的盐酸对洗镍后P204负载有机相进行反萃, 洗镍后P204负载有机相与浓度为2mol/L-4mol/L的盐酸溶液的相比为8:1。

8. 根据权利要求1-4任一所述的一种硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级硫酸镍溶液的方法, 其特征在于: 步骤(1)中的NaOH溶液的质量百分比浓度均为25%~30%, P204与碘化煤油按1:3的体积量比例混合。

9. 根据权利要求1-4任一所述的一种硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级硫酸镍溶液的方法, 其特征在于: 所述硫酸镍钴浸出液获取的方法, 包括:

步骤一, 将含氢氧化镍钴的原料矿与水混合调浆, 获得固液比为1:2~3的原料矿浆;

步骤二, 开启搅拌器并将步骤一获得的原料矿浆进行投料, 完成投料后间歇性添加浓硫酸进入搅拌器, 加完酸后进行原料浸出反应60~90min, 控制终点PH≤2.5;

步骤三, 经步骤二反应后静置20~30min, 所得浸出浆料经浓密分离后, 上清液溢流至中转槽, 作为除铁铝前液, 底流渣待用;

步骤四, 配置固液比为1:2~3的原料矿浆作为沉淀剂, 并添加步骤三获得的除铁铝

前液中以进行除铁铝反应,反应时间 $\geq 1\text{h}$;

步骤五,经步骤四后获得的浆液经固液分离后,得到除杂的硫酸镍钴溶液作为萃取原液输送至下游,得到的铁铝废渣待用。

10.根据权利要求/9所述的一种硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级硫酸镍溶液的方法,其特征在于:其中浓硫酸的质量百分比浓度为93%-98%。

一种硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级硫酸镍溶液的方法

技术领域

[0001] 本发明属于有色金属冶炼技术领域,具体涉及一种硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级硫酸镍溶液的方法。

背景技术

[0002] 硫酸镍广泛应用于电镀、蓄电池材料、催化剂、颜料等行业。近年来,随着铝型材表面处理工艺的发展和电池产品的更新换代,硫酸镍的应用领域不断拓宽。硫酸镍作为三元电池的主要原材料之一,市场需求量逐年攀升。

[0003] 红土镍矿中间产品之一的氢氧化镍钴,现已成为电解镍和镍盐的主要镍原料之一。一般在硫酸体系中,以硫化镍精矿制备的粗制氢氧化镍钴为原料,经过“酸溶—萃取除杂—冷却结晶”等工艺生产硫酸镍,这种工艺相对来说更加成熟可靠。现有的硫酸镍钴浸出液一般需要进行多种萃取剂进行多循环的萃取工序来进行,比如会用P204萃取将溶液中的铜、锰、锌、进行分离,再用P507萃取工艺将镍钴分离、最后再由C272萃取工艺进行除镁,整体工序复杂,物料耗费巨大且整体硫酸镍成品的提取率也不高。

[0004] 本发明的发明人通过不断探索,提供了一种硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级硫酸镍溶液的方法,在对应氧化镍钴原料间歇性加酸浸出硫酸镍钴浸出液的方法制备的硫酸镍钴浸出液基础上,只采用一种P204萃取剂进行一步半萃工序获得电池级硫酸镍溶液,大幅降低了现有技术中萃取物料的使用及工序步骤,且整体成品硫酸镍及洗涤钴混合液的提取率都有明显提升,实现极好的降本增效。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级硫酸镍溶液的方法,用于以硫酸镍钴浸出液进行一步半萃实现获取成品硫酸镍溶液及洗涤钴混合液。本发明大幅降低了现有技术中萃取物料的使用及工序步骤的情况下,整体成品硫酸镍及洗涤钴混合液的提取率都有明显提升,实现良好的降本增效。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0007] 一种硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级硫酸镍溶液的方法,包括:

[0008] (1) 在P204中加入磺化煤油后再加入NaOH溶液,使加入磺化煤油后的P204中的氢离子浓度由 $0.5\text{mol/L} \sim 0.6\text{mol/L}$ 调整为 $0.2\text{mol/L} \sim 0.3\text{mol/L}$,分相,得到P204钠皂有机相;

[0009] (2) 将P204钠皂有机相与硫酸镍钴浸出液进行反应后萃取、分相,得到P204负载有机相和含高钴、镁的硫酸镍溶液;

[0010] (3) 将P204负载有机相用稀盐酸在常温下洗涤,得到洗镍后P204负载有机相和洗镍液;

[0011] (4) 用盐酸对洗镍后P204负载有机相进行反萃,得到去除镍、钴、镁的氯化盐反萃液。

[0012] 进一步的,所述硫酸镍钴浸出液元素成分设置为(单位g/l):Ni=130-140、Co=8-9、Na=0.1-0.15、Mg=3.5-4、Ca=0.15-0.22、Cu=0.012-0.021、Fe=0.0009-0.0012、Mn=12.5-13.0、Pb=0.001、Zn=1.5-1.75、Cd=0.001-0.0012、Cr=0.0037-0.0041、Al=0.004-0.0055、C₁=0.0055-0.0065,其中PH=4。

[0013] 进一步的,所述洗涤钴混合液成分为(单位g/l):Co=80-100、Mn=2-5、Mg=15、Ni=0.001、Cu=0.01、Zn=0.001、Ca=0.05。

[0014] 进一步的,所述反杂混合液成分为(单位g/l):Mn=100-130、Cu=20-30、Zn=30、Co=0.2、Mg=2。

[0015] 进一步的,步骤(2)中将P204钠皂有机相与硫酸镍钴浸出液进行反应后在30℃-40℃下进行9~10级逆流萃取后分相;P204钠皂有机相与硫酸镍钴浸出液的相比为2:1。

[0016] 进一步的,步骤(3)中将P204负载有机相用浓度为1.0mo l/L~2.0mo l/L的稀盐酸在常温下进行8~10级逆流洗涤,洗涤后的P204负载有机相和浓度为2mo l/L~4mo l/L的盐酸溶液的相比为10:1。

[0017] 进一步的,步骤(4)中用浓度为2mo l/L-4mo l/L的盐酸对洗镍后P204负载有机相进行反萃,洗镍后P204负载有机相与浓度为2mo l/L-4mo l/L的盐酸溶液的相比为8:1。

[0018] 进一步的,步骤(1)中的NaOH溶液的质量百分比浓度均为25%~30%,P204与磺化煤油按1:3的体积量比例混合。

[0019] 进一步的,所述硫酸镍钴浸出液获取的方法,包括:步骤一,将含氢氧化镍钴的原料矿与水混合调浆,获得固液比为1:2~3的原料矿浆;

[0020] 步骤二,开启搅拌器并将步骤一获得的原料矿浆进行投料,完成投料后间歇性添加浓硫酸进入搅拌器,加完酸后进行原料浸出反应60~90mi n,控制终点PH≤2.5;

[0021] 步骤三,经步骤二反应后静置20~30mi n,所得浸出浆料经浓密分离后,上清液溢流至中转槽,作为除铁铝前液,底流渣待用;

[0022] 步骤四,配置固液比为1:2~3的原料矿浆作为沉淀剂,并添加入步骤三获得的除铁铝前液中以进行除铁铝反应,反应时间≥1h;

[0023] 步骤五,经步骤四后获得的浆液经固液分离后,得到除杂的硫酸镍钴溶液作为萃取原液输送至下游,得到的铁铝废渣待用。。

[0024] 进一步的,其中浓硫酸的质量百分比浓度为93%-98%。

[0025] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0026] 本发明的通过对硫酸镍钴浸出液只采用一种P204萃取剂组合磺化煤油,仅只进行一轮萃取、洗涤、反萃的工序,在保证获得成品率高的硫酸镍溶液及洗涤钴混合液的同时,整体的萃取工序相较现有技术大为改善,减少了其他萃取剂的萃取工序流程,大幅降低了物料及萃取设备的成本,也减少了生产的废弃物,实现极好的降本增效。

具体实施方式

[0027] 下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例,基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0028] 本发明提供了一种硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级硫酸镍溶液的方法,所选用的硫酸镍钴浸出液元素成分设置为(单位g/l):Ni=130-140、Co=8-9、Na=0.1-0.15、Mg=3.5-4、Ca=0.15-0.22、Cu=0.012-0.021、Fe=0.0009-0.0012、Mu=12.5-13.0、Pb=0.001、Zn=1.5-1.75、Cd=0.001-0.0012、Cr=0.0037-0.0041、Al=0.004-0.0055、C 1=0.0055-0.0065,PH=4,具体方法包括:

[0029] (1) 在P204中加入磺化煤油后再加入NaOH溶液,使加入磺化煤油后的P204中的氢离子浓度由0.5mo l/L~0.6mo l/L调整为0.2mo l/L~

[0030] 0.3mo l/L,分相,得到P204钠皂有机相;其中的NaOH溶液的质量百分比浓度均为25%~30%,P204与磺化煤油按1:3的体积量比例混合;

[0031] (2) 将P204钠皂有机相与硫酸镍钴浸出液进行反应后萃取、分相,得到P204负载有机相和含高钴、镁的硫酸镍溶液;其中将P204钠皂有机相与硫酸镍钴浸出液进行反应后在30℃-40℃下进行9~10级逆流萃取后分相;P204钠皂有机相与硫酸镍钴浸出液的相比为2:1;

[0032] (3) 将P204负载有机相用稀盐酸在常温下洗涤,得到洗镍后P204负载有机相和洗镍液;其中将P204负载有机相用浓度为1.0mo l/L~2.0mo l/L的稀盐酸在常温下进行8~10级逆流洗涤,洗涤后的P204负载有机相和浓度为2mo l/L~4mo l/L的盐酸溶液的相比为10:1;

[0033] (4) 用盐酸对洗镍后P204负载有机相进行反萃,得到去除镍、钴、镁的氯化盐反萃液;其中用浓度为2mo l/L-4mo l/L的盐酸对洗镍后P204负载有机相进行反萃,洗镍后P204负载有机相与浓度为2mo l/L-4mo l/L的盐酸溶液的相比为8:1。

[0034] 进一步的,洗涤钴混合液成分为(单位g/l):Co=80-100、Mn=2-5、Mg=15、Ni=0.001、Cu=0.01、Zn=0.001、Ca=0.05。

[0035] 进一步的,所述反杂混合液成分为(单位g/l):Mn=100-130、Cu=20-30、Zn=30、Co=0.2、Mg=2。

[0036] 其中硫酸镍钴浸出液的获取方法,包括:步骤一,将含氢氧化镍钴的原料矿与水混合调浆,获得固液比为1:2~3的原料矿浆;

[0037] 步骤二,开启搅拌器并将步骤一获得的原料矿浆进行投料,完成投料后间歇性添加浓硫酸进入搅拌器,加完酸后进行原料浸出反应60~90mi n,控制终点PH≤2.5;

[0038] 步骤三,经步骤二反应后静置20~30mi n,所得浸出浆料经浓密分离后,上清液溢流至中转槽,作为除铁铝前液,底流渣待用;

[0039] 步骤四,配置固液比为1:2~3的原料矿浆作为沉淀剂,并添加入步骤三获得的除铁铝前液中以进行除铁铝反应,反应时间≥1h;

[0040] 步骤五,经步骤四后获得的浆液经固液分离后,得到除杂的硫酸镍钴溶液作为萃取原液输送至下游,得到的铁铝废渣待用。。

[0041] 进一步的,其中浓硫酸的质量百分比浓度为93%-98%。

[0042] 其中本发明的实施例中所用的氢氧化镍钴原料中间物为外购,典型成分如下设置为两种比例。

[0043] 氢氧化镍钴中间物的组分及其质量百分含量为:Ni镍48.27%、Co钴2.92%、Cu铜0.059%、Mn锰7.19%、Mg镁1.93%、Cd镉0.00085%、Na钠0.037%、Ca钙0.0094%、Zn锌

0.15%、Pb铅0.0019%、Fe铁0.1%、Al铝0.023%、Cr铬0.051%、Si硅0.044%、水份51.45%。

[0044] 实际应用硫酸镍钴浸出液的获取方法获得的硫酸镍钴浸出液的元素成分为(单位g/l)：

[0045] Ni=134.21、Co=8.67、Na=0.124、Mg=3.71、Ca=0.202、Cu=0.017、Fe=0.001、Mn=12.76、Pb=0.001、Zn=1.63、Cd=0.0011、Cr=0.0039、Al=0.005、C l=0.006，其中PH=4。

[0046] 实施例

[0047] 在上述提供的硫酸镍钴浸出液基础上，按前述的硫酸镍钴浸出液一步半萃获得电池级硫酸镍溶液的方法实施，获得的洗涤钴混合液成分为(单位g/l)：Co=92.5、Mn=3.2、Mg=15、Ni=0.001、Cu=0.01、Zn=0.001、Ca=0.05。

[0048] 而对应的反萃后的反杂混合液成分为(单位g/l)：Mn=125.4、Cu=20-30、Zn=30、Co=0.2、Mg=2。得到可供销售下游厂家的成品溶液。

[0049] 其中对应整体萃取工艺中，步骤(2)中获得的含高钴、镁的硫酸镍溶液占到了硫酸镍钴浸出液中镍含量的94%，而步骤(3)中进一步提升将成品硫酸镍及洗涤钴混合液的提取率提升至99%，具有极佳的经济效果。

[0050] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例，对于本领域的普通技术人员而言，可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型，本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。