



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113046574 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 29

(21) 申请号 202110286793.8

C22B 3/44 (2006.01)

(22) 申请日 2021.03.17

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 103924085 A, 2014.07.16

申请公布号 CN 113046574 A

CN 102887536 A, 2013.01.23

CN 109825720 A, 2019.05.31

(43) 申请公布日 2021.06.29

CN 103097558 A, 2013.05.08

(73) 专利权人 沈阳有色金属研究院有限公司

CN 110551905 A, 2019.12.10

地址 110000 辽宁省沈阳市铁西区经济技术

CN 101109043 A, 2008.01.23

术开发区七号路7甲6号

CN 102126761 A, 2011.07.20

专利权人 大冶有色金属有限责任公司

CN 102634677 A, 2012.08.15

(72) 发明人 李岩松 彭明 李淑梅 施善林

CN 101898802 A, 2010.12.01

王奇黎

CN 109706328 A, 2019.05.03

GB 757320 A, 1956.09.19

(74) 专利代理机构 沈阳亚泰专利商标代理有限公司 21107

RU 2174562 C2, 2001.10.10

专利代理师 马维骏

苏华. 溶剂萃取法制备锂离子电池用硫酸钴工艺研究.《稀有金属与硬质合金》.2011, 第39卷(第2期),

审查员 于霞

(51) Int. Cl.

C22B 23/00 (2006.01)

C22B 3/38 (2006.01)

C22B 3/22 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种利用铜电解脱铜后液处理粗氢氧化钴制备高纯镍、钴产品的方法

(57) 摘要

本发明属于湿法冶金技术领域,具体涉及一种利用铜电解脱铜后液处理粗氢氧化钴制备高纯镍、钴产品的方法。本发明提供的利用铜电解脱铜后液处理粗氢氧化钴制备高纯镍、钴产品的方法利用脱铜后液的高酸特性,以及脱铜后液与粗氢氧化钴的除杂提纯处理工艺具有共性的特点,创新的将废弃铜电解脱铜后液应用到粗氢氧化钴提纯领域,在使金属镍、钴高值利用的前提下,大幅度降低脱铜后液及粗氢氧化钴除杂提纯的生产成本。本发明可实现钴回收率大于等于98%,镍回收率不低于97.5%,实现铜电解废液再利用的同时完成粗氢氧化钴提纯。

1. 一种利用铜电解脱铜后液处理粗氢氧化钴制备高纯镍、钴产品的方法,其特征在于,该方法的具体步骤为:

步骤1、铜电解脱铜后液还原溶解粗氢氧化钴:在还原剂的作用下,用脱铜后液溶解粗氢氧化钴,将粗氢氧化钴中的三价钴还原成可溶性的二价钴进入溶液,粗氢氧化钴料浆浓度为10~25%,还原剂用量为将 $\text{Co}^{3+}$ 还原成 $\text{Co}^{2+}$ 所需理论量的1.5~1.6倍,反应温度为40~80℃,反应时间1~4h,终点pH为1.5~2.0;

步骤2、高浓度镍、钴的硫酸盐溶液氧化中和除铁:在氧化剂的作用下,将高浓度镍、钴的硫酸盐溶液中的二价铁氧化成三价铁,并调整溶液的pH值,使溶液中的三价铁以氢氧化铁形式去除,同时通过控制过程的pH值尽可能地降低除铁时镍、钴损失,氧化剂用量为氧化溶液中全部 $\text{Fe}^{2+}$ 所需理论用量1.5倍,反应温度为30~90℃,反应时间3~9h,终点pH为 3.5~5;

步骤3、氟化除钙、镁:为减少钙、镁对萃取的影响,在萃取除杂前,用氟化钠、氟化钾或氟化铵去除镍、钴硫酸盐溶液中的钙、镁;

步骤4、二(2-乙基己基)磷酸酯萃取除铁、铜、锌、锰杂质:在用p204萃取剂进行萃取除杂前,首先用皂化剂将p204进行皂化,然后再用皂化后的p204进行萃取操作,通过不同pH值的调节,分别去除残余的铁及铜、锌、锰杂质;

步骤5、2-乙基己基磷酸单2-乙基己基酯萃取分离镍、钴:将p507按50~75%的皂化率进行皂化,用皂化后的p507萃取镍、钴硫酸盐溶液中的钴,从溶液中分离出钴,通过洗涤、反萃操作,得到较纯的硫酸钴溶液;

步骤6、蒸发浓缩、冷却结晶制取硫酸钴产品:通过蒸发浓缩、冷却结晶,将硫酸钴溶液浓缩结晶生成七水合硫酸钴产品;

步骤7、制取氢氧化镍或碳酸镍等镍产品:用氢氧化钠或碳酸盐沉淀硫酸镍溶液中的镍,将镍沉淀生成氢氧化镍或碳酸镍;或采取萃取方法生产其它高值镍产品;

所述步骤1中的还原剂是二氧化硫、焦亚硫酸钠或亚硫酸钠中的一种;

所述步骤2中氧化剂是空气、双氧水、氯酸钠、次氯酸钠或过硫酸钠中的一种;

所述步骤4中皂化剂是氢氧化钠、氨水或氢氧化钙中的一种;

所述步骤4中萃取的有机相组成为7~30%p204 +70~90%稀释剂磺化煤油,萃取温度常温,混合时间3~15min,澄清时间3~15min,皂化率50~75%,相比O/A=1:1~4;负杂有机相洗涤:洗涤剂为硫酸或盐酸,洗涤剂浓度:0.05~1mol/L,洗涤相比O/A=2~9:1;负杂有机相反萃:反萃剂为硫酸或盐酸,反萃剂浓度3~6mol/L,O/A=2~6:1;

所述步骤5中p507的皂化过程用氢氧化钠进行钠皂,或将钠皂后的p507转化成镍皂;萃钴:在常温条件下,萃钴有机相组成为10~30%p507 +70~90%稀释剂,皂化率50~75%,相比O/A=1:1~4,混合时间3~15min,澄清时间3~15min;负钴有机相洗涤:洗涤剂为硫酸或盐酸,洗涤剂浓度0.05~1mol/L酸浓度,洗涤相比O/A=2~9:1;负钴有机相反萃:反萃剂为硫酸或盐酸,反萃剂浓度3~6mol/L,O/A=2~6:1。

## 一种利用铜电解脱铜后液处理粗氢氧化钴制备高纯镍、钴产品的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金技术领域,涉及一种粗氢氧化钴提纯生产高值钴产品的方法,特别是涉及一种利用铜电解脱铜后液处理粗氢氧化钴制备高纯镍、钴产品的方法。

### 背景技术

[0002] 目前,粗氢氧化钴的提纯处理工艺主要包括:还原溶解、除铁、萃取除杂、萃取分离镍、钴等工序。根据终端产品不同,粗氢氧化钴提纯工艺的某些工序所采用的技术及水平会有所差异。在除铁及杂质深度净化工序,如果生产氧化钴,除铁终点pH值一般控制在3~3.5,除铁后液中铁小于0.05g/L即可满足后续工序的工艺技术要求;但如果生产电钴,除铁终点pH控制在4~4.5,溶液中铁要小于0.001g/L。在镍钴萃取分离工序,钴的反萃剂可以是一定浓度的硫酸溶液,也可以用盐酸溶液。得到的硫酸钴或氯化钴溶液可根据实际情况或市场需求生产相应的钴产品。从粗氢氧化钴提纯处理的实际情况来看,现有粗氢氧化钴还原溶解过程中,用硫酸作为溶剂,溶解1吨钴金属,硫酸消耗量在3吨以上,酸耗量较大,且钴回收率为99.8%左右。

[0003] 目前,铜电解废液一般先脱铜处理,然后再将脱铜液蒸发、冷却结晶生产粗硫酸镍产品。这种废电解液处理方法不但能耗高,对设备要求严格,而且产品纯度低,杂质含量高,难以实现利润。因此研究开发一种利用铜电解脱铜后液处理粗氢氧化钴制备高纯镍、钴产品的方法是亟待解决的问题。

### 发明内容

[0004] 鉴于现有技术存在的问题,本发明的目的在于提供一种利用铜电解脱铜后液处理粗氢氧化钴制备高纯镍、钴产品的方法,以解决现有钴提纯技术中存在的酸耗高及铜电解脱铜后液处理过程中设备要求严格、产品纯度低等问题。本发明提供的利用铜电解脱铜后液处理粗氢氧化钴制备高纯镍、钴产品的方法是经过反复研究和大量试验得出,该方法利用脱铜后液的高酸特性,以及脱铜后液与粗氢氧化钴的除杂提纯处理工艺具有共性的特点,创新的将废弃铜电解脱铜后液应用到粗氢氧化钴提纯领域,在使金属镍、钴高值利用的前提下,大幅度降低脱铜后液及粗氢氧化钴除杂提纯的生产成本。本发明可实现钴回收率大于等于98%,镍回收率不低于97.5%,实现铜电解废液再利用的同时完成粗氢氧化钴提纯。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案。

[0006] 一种利用铜电解脱铜后液处理粗氢氧化钴制备高纯镍、钴产品的方法,具体步骤为。

[0007] 步骤1、铜电解脱铜后液还原溶解粗氢氧化钴:在还原剂的作用下,用脱铜后液溶解粗氢氧化钴,将粗氢氧化钴中的三价钴还原成可溶性的二价钴进入溶液。

[0008] 步骤2、高浓度镍、钴的硫酸盐溶液氧化中和除铁:在氧化剂的作用下,将高浓度镍、钴的硫酸盐溶液中的二价铁氧化成三价铁,并调整溶液的pH值,使溶液中的三价铁以氢

氧化铁形式去除,同时通过控制过程的pH值尽可能地降低除铁时镍、钴损失。

[0009] 步骤3、氟化除钙、镁:为减少钙、镁对萃取的影响,在萃取除杂前,用氟化钠、氟化钾或氟化铵去除镍、钴硫酸盐溶液中的钙、镁。

[0010] 步骤4、二(2-乙基己基)磷酸酯(p204)萃取除铁、铜、锌、锰等杂质:在用p204萃取剂进行萃取除杂前,首先用皂化剂将p204进行皂化,然后再用皂化后的p204进行萃取操作,通过不同pH值的调节,分别去除残余的铁及铜、锌、锰等杂质。

[0011] 步骤5、2-乙基己基磷酸单2-乙基己基酯(p507)萃取分离镍、钴:将p507按50~75%的皂化率进行皂化,用皂化后的p507萃取镍、钴硫酸盐溶液中的钴,从溶液中分离出钴,通过洗涤、反萃操作,得到较纯的硫酸钴溶液。

[0012] 步骤6、蒸发浓缩、冷却结晶制取硫酸钴产品:通过蒸发浓缩、冷却结晶,将硫酸钴溶液浓缩结晶生成七水合硫酸钴产品。

[0013] 步骤7、制取氢氧化镍或碳酸镍等镍产品:用氢氧化钠或碳酸盐沉淀硫酸镍溶液中的

[0014] 镍,将镍沉淀生成氢氧化镍或碳酸镍;或采取萃取方法生产其它高值镍产品。

[0015] 进一步地,步骤1中所述的还原剂是二氧化硫、焦亚硫酸钠或亚硫酸钠中的一种。

[0016] 进一步地,步骤1中所述的粗氢氧化钴料浆浓度为10~25%(质量分数),还原剂用量为将 $\text{Co}^{3+}$ 还原成 $\text{Co}^{2+}$ 所需理论量的1.5~1.6倍。

[0017] 进一步地,步骤1中反应温度为40~80℃,反应时间1~4h,终点pH为 1.5~2.0。

[0018] 进一步地,步骤2中所述氧化剂是空气、双氧水、氯酸钠、次氯酸钠或过硫酸酸中的一种,氧化剂用量为氧化溶液中全部 $\text{Fe}^{2+}$ 所需理论用量1.5倍。

[0019] 进一步地,步骤2中反应温度为30~90℃,反应时间3~9h,终点pH为 3.5~5。

[0020] 进一步地,步骤4中所述皂化剂是氢氧化钠、氨水或氢氧化钙中的一种。

[0021] 进一步地,步骤4中所述萃取的有机相组成为7~30%p204 +70~90%稀释剂磺化煤油,萃取温度常温,混合时间3~15min,澄清时间3~15min,皂化率50~75%,相比O/A=1:1~4;负杂有机相洗涤:洗涤剂为硫酸或盐酸,洗涤剂浓度:0.05~1mol/L,洗涤相比O/A=2~9:1;负杂有机相反萃:反萃剂为硫酸或盐酸,反萃剂浓度3~6mol/L,O/A=2~6:1。

[0022] 进一步地,步骤5中所述p507的皂化过程用氢氧化钠进行钠皂,或将钠皂后的p507转化成镍皂;萃钴:在常温条件下,萃钴有机相组成为10~30%p507 +70~90%稀释剂,皂化率50~75%,相比O/A=1:1~4,混合时间3~15min,澄清时间3~15min;负钴有机相洗涤:洗涤剂硫酸、盐酸或硫酸/盐酸+硫酸钴/氯化钴溶液中的一种,洗涤剂浓度0.05~1mol/L酸浓度,或配以含钴5~10g/L的硫酸钴/氯化钴溶液,洗涤相比O/A=2~9:1;负钴有机相反萃:反萃剂为硫酸或盐酸,反萃剂浓度3~6mol/L,O/A=2~6:1。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下。

[0024] 本发明提供了一种利用铜电解脱铜后液处理粗氢氧化钴制备高纯镍、钴产品的方法中限定的溶解粗氢氧化钴所用溶剂是铜电解废液脱铜处理后的高酸硫酸镍溶液,其硫酸含量在~250g/L,镍含量~14g/L,还含有少量的铜、铁、砷等成分;而粗氢氧化钴除有价元素钴外,杂质成分主要为铁、铜、锰等。将这两种物料融合在一起进行提纯处理,不但解决了粗氢氧化钴还原溶解过程所需溶剂硫酸问题,而且还实现了两种物料在同一工序中同时除杂、提纯的目的,工艺流程短,生产效率高。

[0025] 本发明提供了一种利用铜电解脱铜后液处理粗氢氧化钴制备高纯镍、钴产品的方法将废弃铜电解脱铜后液应用到粗氢氧化钴提纯领域,在使金属镍、钴高值利用的前提下,大幅度降低脱铜后液及粗氢氧化钴除杂提纯的生产成本。本发明可实现钴回收率大于等于98%,镍回收率不低于97.5%,实现铜电解废液再利用的同时完成粗氢氧化钴提纯。

### 具体实施方式

[0026] 下面结合具体实施方式对本发明的技术方案作进一步详细地说明。以下仅为本发明的优选实施例而已。凡在本发明的精神和原则范围之内所作的任何修改,等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围。

[0027] 一种利用铜电解脱铜后液处理粗氢氧化钴制备高纯镍、钴产品的方法,具体步骤为。

[0028] 步骤1、铜电解脱铜后液还原溶解粗氢氧化钴:在还原剂的作用下,用脱铜后液溶解粗氢氧化钴,将粗氢氧化钴中的三价钴还原成可溶性的二价钴进入溶液。

[0029] 步骤2、高浓度镍、钴的硫酸盐溶液氧化中和除铁:在氧化剂用量为氧化溶液中全部 $\text{Fe}^{2+}$ 所需理论用量1.5倍条件下,将高浓度镍、钴的硫酸盐溶液中的二价铁氧化成三价铁,并调整溶液的pH值,使溶液中的三价铁以氢氧化铁形式去除,同时通过控制过程的pH值尽可能地降低除铁时镍、钴损失。

[0030] 步骤3、氟化除钙、镁:为减少钙、镁对萃取的影响,在萃取除杂前,用氟化钠、氟化钾或氟化铵去除镍、钴硫酸盐溶液中的钙、镁。

[0031] 步骤4、二(2-乙基己基)磷酸酯(p204)萃取除铁、铜、锌、锰等杂质:

[0032] 在用p204萃取剂进行萃取除杂前,首先用皂化剂将p204进行皂化,然后再用皂化后的p204进行萃取操作,通过不同pH值的调节,分别去除残余的铁及铜、锌、锰等杂质。

[0033] 萃取:有机相组成为7~30%p204 +70~90%稀释剂磺化煤油(%为体积分数),萃取温度常温,混合时间3~15min,澄清时间3~15min,皂化率50~75%,相比O/A=1:1~4。

[0034] 负杂有机相洗涤:洗涤剂为硫酸或盐酸,洗涤剂浓度:0.05~1mol/L,洗涤相比O/A=2~9:1。

[0035] 负杂有机相反萃:反萃剂为硫酸或盐酸,反萃剂浓度3~6mol/L,O/A=2~6:1。

[0036] 步骤5、2-乙基己基磷酸单2-乙基己基酯(p507)萃取分离镍、钴:

[0037] 将p507按50~75%的皂化率进行皂化,用皂化后的p507萃取镍、钴硫酸盐溶液中的钴,从溶液中分离出钴,通过洗涤、反萃操作,得到较纯的硫酸钴溶液;所述p507的皂化过程可以用氢氧化钠进行钠皂,也可将钠皂后的p507转化成镍皂。

[0038] 萃钴:在常温条件下,萃钴有机相组成为10~30%p507 +70~90%稀释剂(%为体积分数),皂化率50~75%,相比O/A=1:1~4,混合时间3~15min,澄清时间3~15min。

[0039] 负钴有机相洗涤:洗涤剂硫酸、盐酸或硫酸/盐酸+硫酸钴/氯化钴溶液中的一种,洗涤剂浓度0.05~1mol/L酸浓度,或配以含钴5~10g/L的硫酸钴/氯化钴溶液,洗涤相比O/A=2~9:1。

[0040] 负钴有机相反萃:反萃剂为硫酸或盐酸,反萃剂浓度3~6mol/L,O/A=2~6:1。

[0041] 步骤6、蒸发浓缩、冷却结晶制取硫酸钴产品:通过蒸发浓缩、冷却结晶,将硫酸钴溶液浓缩结晶生成七水合硫酸钴产品。

[0042] 步骤7、制取氢氧化镍或碳酸镍等镍产品：用氢氧化钠或碳酸盐沉淀硫酸镍溶液中的

[0043] 镍，将镍沉淀生成氢氧化镍或碳酸镍；或采取萃取方法生产其它高值镍产品。

[0044] 进一步地，步骤1中所述的还原剂是二氧化硫、焦亚硫酸钠或亚硫酸钠中的一种。

[0045] 进一步地，步骤1中所述的粗氢氧化钴料浆浓度为10~25%（质量分数），还原剂用量为将 $\text{Co}^{3+}$ 还原成 $\text{Co}^{2+}$ 所需理论量的1.5~1.6倍。

[0046] 进一步地，步骤1中反应温度为40~80℃，反应时间1~4h，终点pH为 1.5~2.0。

[0047] 进一步地，步骤2中所述氧化剂是空气、双氧水、氯酸钠、次氯酸钠或过硫酸酸钠中的一种。

[0048] 进一步地，步骤2中反应温度为30~90℃，反应时间3~9h，终点pH为 3.5~5。

[0049] 进一步地，步骤4中所述皂化剂是氢氧化钠、氨水或氢氧化钙中的一种。

[0050] 实施例1。

[0051] 取100 g粗氢氧化钴置于烧杯中，向烧杯中加入铜电解液配制浆料，至粗氢氧化钴料浆浓度10%。加热至40℃，后向体系通入理论量1.6倍的二氧化硫，反应2 h。将固液分离后得到的镍钴硫酸盐溶液于85℃下搅拌9 h，进行氧化中和除铁。向除铁后液中加入有机相进行常温萃取，有机相组成为10%p204 +90%稀释剂，皂化率75%，混合时间15min，澄清时间15min，相比O/A=1:4；负杂有机相用盐酸进行洗涤，洗涤剂浓度为1mol/L，洗涤相比O/A=9:1；将洗涤后的有机相体系进行反萃，反萃剂为盐酸，反萃剂浓度5mol/L，O/A=6:1。用p507对除杂后液进行镍、钴的萃取分离，有机相组成：30%p507+70%稀释剂，皂化率60%，常温萃取，混合时间15min，澄清时间15min，相比O/A=1:4；用浓度为1mol/L的盐酸溶液对负钴有机相进行洗涤，洗涤相比O/A=9:1；洗 镍后的负钴有机相用浓度6mol/L的盐酸反萃，相比O/A=5:1，得到高纯的氯化钴溶液和含硫酸镍的萃余液。将氯化钴溶液蒸发浓缩、冷却结晶生产六水合氯化钴产品；含镍萃余液用适量的氢氧化钠沉淀，使镍沉淀生成氢氧化镍。

[0052] 实验结果：粗氢氧化钴渣溶解率98.2%；粗氢氧化钴中钴的溶解率达到99.7%；钴回收率98.06%；镍回收率97.96%；制备出钴产品纯度99.5%；制备出镍产品纯度99.1%。

[0053] 实施例2。

[0054] 取100 g粗氢氧化钴置于烧杯中，向烧杯中加入铜电解液配制浆料，至粗氢氧化钴料浆浓度15%。加热至80℃，后向体系加入1.5倍理论量的焦亚硫酸钠，反应4 h。将固液分离后得到的镍钴硫酸盐溶液于90℃下搅拌8h，进行氧化中和除铁。向除铁后液中加入有机相进行常温萃取，有机相组成为20%p204 +80%稀释剂，皂化率75%，混合时间15min，澄清时间15min，相比O/A=1:3；负杂有机相用硫酸进行洗涤，洗涤剂浓度为1mol/L，洗涤相比O/A=8:1；将洗涤后的有机相体系进行反萃，反萃剂为硫酸，反萃剂浓度6mol/L，O/A=6:1。用p507对除杂后液进行镍、钴的萃取分离，有机相组成：15%p507+85%稀释剂，皂化率75%，常温萃取，混合时间10min，澄清时间10min，相比O/A=1:3；用浓度为1mol/L的硫酸溶液对负钴有机相进行洗涤，洗涤相比O/A=9:1；洗 镍后的负钴有机相用浓度6mol/L的硫酸反萃，相比O/A=2:1，得到硫酸钴溶液和含硫酸镍的萃余液。通过蒸发浓缩、冷却结晶，将硫酸钴溶液浓缩结晶生成七水合硫酸钴产品；含镍萃余液用适量的碳酸氢铵沉淀，使镍沉淀生成碳酸镍。

[0055] 实验结果：粗氢氧化钴渣溶解率98%；粗氢氧化钴中钴的溶解率达到99.8%；钴回收率98.47%；镍回收率98.11%；制备出钴产品纯度99.6%；制备出镍产品纯度99%。

[0056] 实施例3。

[0057] 取100 g粗氢氧化钴置于烧杯中,向烧杯中加入铜电解液配制浆料,至粗氢氧化钴料浆浓度25%。加热至70℃,后向体系加入理论量1.55倍的亚硫酸钠,反应3 h。将固液分离后得到的镍钴硫酸盐溶液于70℃下搅拌6 h,进行氧化中和除铁。向除铁后液中加入有机相进行常温萃取,有机相组成为30%p204 +70%稀释剂,皂化率65%,混合时间5min,澄清时间5min,相比O/A=1:2;负杂有机相用硫酸进行洗涤,洗涤剂浓度为0.4mol/L,洗涤相比O/A=8:1;将洗涤后的有机相体系进行反萃,反萃剂为盐酸,反萃剂浓度6mol/L,O/A=6:1。用p507对除杂后液进行镍、钴的萃取分离,有机相组成:20%p507 +80%稀释剂,皂化率65%,常温萃取,混合时间10min,澄清时间10min,相比O/A=1:3;用浓度为1mol/L的硫酸溶液对负钴有机相进行洗涤,洗涤相比O/A=9:1;洗 镍后的负钴有机相用浓度6mol/L的硫酸反萃,相比O/A=2:1,得到硫酸钴溶液和含硫酸镍的萃余液。通过蒸发浓缩、冷却结晶,将硫酸钴溶液浓缩结晶生成七水合硫酸钴产品;含镍萃余液采用20%p507 +80%稀释剂进行萃镍,负镍有机相用硫酸反萃取,得到较纯净的硫酸镍溶液,将硫酸镍溶液蒸发结晶制取六水合硫酸镍产品。

[0058] 实验结果:粗氢氧化钴渣溶解率98.5%;粗氢氧化钴中钴的溶解率达到99.8%;钴回收率98.68%;镍回收率98.27%;制备出钴产品纯度99.9%;制备出镍产品纯度99.9%。