

铜电解副产品粗硫酸镍的深度净化工艺研究

杨永明¹, 朱文云², 蒋学先^{2,3}, 李金丽³, 何宗庆¹, 黄彩红¹, 李中林², 何贵香^{2,3}

(1. 广西南国铜业有限责任公司, 广西 扶绥 532301;

2. 桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004;

3. 桂林理工大学南宁分校, 广西 南宁 530001)

摘要: 为了降低铜电解副产品粗硫酸镍溶液中 Cu、Fe 和 Zn 等杂质含量并减少镍损失, 研究了采用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 选择性沉淀铜—萃取深度除锌铁—蒸发结晶工艺深度净化粗硫酸镍溶液, 并优化了关键工艺参数。结果表明: 以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作沉淀剂时, 在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 过量系数 2.0、溶液 pH=5.0、反应温度 85 °C、反应时间 2 h 最佳工艺条件下, Cu 沉淀率可达 99.89%, Ni 损失率仅为 1.22%; 选择 P204 作萃取剂时, 在控制萃原液 pH=3.0、P204 体积分数 25%、皂化率 50%、相比 $V_0/V_A=1.5/1$ 、萃取温度 25 °C、萃取时间 10 min 优化条件下, Zn、Fe 萃取率可分别达 99.87% 和 99.98%, Ni 损失率为 2.24%; 深度净化后的硫酸镍溶液经蒸发结晶得到电镀级硫酸镍晶体产品, 质量符合国家标准(GB/T 26524—2023)的 II 类指标, 可以用作电镀及其他工业用途的优质原料。

关键词: 粗硫酸镍; 选择性沉淀; 硫化; 萃取; 深度净化; 铜; 铁; 电解

中图分类号: TF803.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2025)03-0398-08

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2025.03.014

硫酸镍作为一种重要的化工原料, 因具有优异的化学性质而广泛应用于电镀、催化剂制备、电池材料开发、陶瓷工业等多个领域^[1-2]。随着这些行业的快速发展, 对硫酸镍需求量不断攀升, 市场对产品质量要求也越来越高^[3-4]。因此, 高效、合理地利用硫酸镍资源显得尤为重要。广西某铜冶炼企业的铜电解工序每年副产大量成分复杂的粗硫酸镍溶液, 其中含有较高浓度的 Cu、Fe 和 Zn 等重金属杂质。为了充分利用该类镍资源, 生产符合市场需求的高质量镍盐产品, 提高产品附加值, 降低生产成本, 提升企业经济效益, 研发无害化制备高纯硫酸镍的工艺技术具有重要应用价值。

粗硫酸镍的净化除杂方法主要包括化学沉淀法^[5-6]、萃取法^[7-8]、离子交换法^[9]等, 化学沉淀法和萃取法因具有操作简单、选择性好、回收效率高、适用范围广且工艺较成熟等优点, 已成为工业

上净化硫酸镍的主流方法^[10-12]。离子交换法虽具有选择性好、分离效果等优点, 但受原料适应范围和树脂交换能力限制, 目前应用较受局限^[13]。在实际操作中, 为了达到最佳净化效果, 通常将化学沉淀法和萃取法联合处理粗硫酸镍溶液, 并根据其中杂质种类和含量不同, 选择具体的联合工艺^[14-15]。

试验针对广西某铜业公司铜电解液脱镍产生的粗硫酸镍晶体, 研究了采用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 选择性沉淀铜—萃取深度除锌铁—蒸发结晶工艺进行处理, 确定了最佳工艺参数, 旨在实现深度净化除杂, 获得高纯度的精制电镀级硫酸镍。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂与仪器

试验以广西某铜业公司铜电解液脱镍产生的粗硫酸镍结晶为原料, 其主要化学成分见表 1。

收稿日期: 2024-08-07

基金项目: 广西科技重大专项(桂科 AA22067077, 桂科 AB21196046); 崇左市科技计划项目(崇科 20220601)。

第一作者简介: 杨永明(1985—), 男, 本科, 工程师, 主要研究方向为有色金属冶金及资源回收利用。

通信作者简介: 蒋学先(1968—), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向为有色金属冶金及资源回收利用。E-mail: 9896002@glut.edu.cn。

表 1 粗硫酸镍结晶的主要化学成分

Table 1 Main chemical components of crude nickel sulfate crystals

						%
Ni	Cu	Fe	Zn	Co	Ca	Mg
15.79	0.18	0.31	0.91	0.075	0.08	0.031

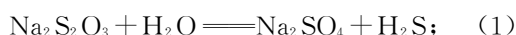
主要试剂: 硫代硫酸钠、氢氧化钠、硫酸、氨水、P204、P507、C272、260[#] 溶剂油(磺化煤油), 均为分析纯。

主要仪器: DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器, 上海力辰邦西仪器科技有限公司; SHA-B 型双功能水浴恒温振荡器, 常州鸿泽试验科技有限公司; PHS-3C 型 pH 计, 上海仪电科仪有限公司; JA2003 型电子天平, 上海浦春计量仪器有限公司; GS-2000 型 X 射线荧光分析仪, 江西观世科技有限公司。

1.2 试验原理

1.2.1 Na₂S₂O₃ 选择性沉淀铜

在硫酸镍溶液中加入 Na₂S₂O₃, 作为沉淀剂, 将 Cu 转化为 CuS 沉淀。Na₂S₂O₃ 遇水生成 H₂S, 与溶液中 CuSO₄ 反应生成 CuS 沉淀。生成的 H₂S 可使溶液中的 S²⁻ 均匀分布, 避免局部 S²⁻ 过量造成 Ni 的损失^[16]。主要化学反应见式(1)、(2):



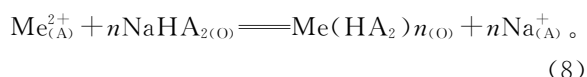
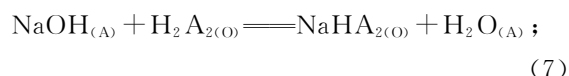
此外, Na₂S₂O₃ 在溶液中除了与杂质 Cu 生成沉淀外, 还会与其他金属离子发生共沉淀。但 Cu 与 S 之间具有较强的亲和力, 二者之间易发生置换反应^[16], 即只要硫酸镍溶液中存在 Cu²⁺, 则生成的 NiS、FeS 和 ZnS 等沉淀就会重新溶解到溶液中, 只有当溶液中的 Cu 充分沉淀后, Ni、Fe 和 Zn 等才会开始沉淀, 化学反应见式(3)~(6)。因此, 需通过合理优化沉淀过程的反应条件, 以避免 Ni、Fe 和 Zn 的损失, 从而实现最佳分离回收铜的效果。



1.2.2 萃取法除铁、锌等杂质

针对硫化脱铜后的粗硫酸镍溶液, 采用萃取法进行深度除杂。P204、P507 和 C272 等萃取剂属于一元磷酸(HA), 通过与金属离子(以二价金

属离子 Me²⁺ 为例)直接配合形成配位键, 使酸根阴离子进入金属离子的配位层, 形成中性配合物并转移至有机相中, 完成萃取过程^[17]。在非极性有机溶剂(如磺化煤油)中, HA 与金属离子配合常以氢键二聚体结构存在, 即 H₂A₂。此外, 随着萃取反应进行, 水相酸度降低, 会造成萃取效率下降。因此, 在萃取前需对萃取剂进行加碱处理(以加入 NaOH 为例), 通过皂化反应中和部分 H⁺, 减少酸性变化对萃取效率的不利影响。HA 萃取金属离子 Me²⁺ 的反应机制^[18] 见式(7)~(8):



根据 P204 萃取金属性能差异, 可将 Ni 与其他金属杂质离子有效分离。根据萃取剂在酸性介质中对一些金属的萃取先后顺序, 即 Fe³⁺ > Zn²⁺ > Ca²⁺ > Cu²⁺ > Co²⁺ > Ni²⁺^[19-20], 以皂化 P204 + 磺化煤油组成的有机相作为萃取剂, 将锌、铁, 以及微量的钙、钴离子都萃取至有机相中, 而使镍离子留在水相中, 从而实现镍与锌、铁等杂质的分离; 之后再以硫酸为反萃剂从有机相中反萃回收锌、铁等杂质元素。

1.3 试验流程及步骤

粗硫酸镍溶液的深度净化工艺试验流程如图 1 所示。

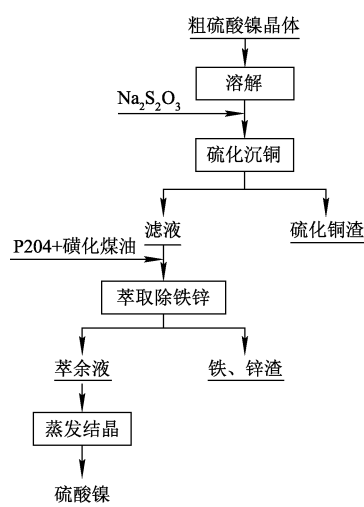


图 1 粗硫酸镍溶液的深度净化试验流程
Fig. 1 Deep purification test flow of crude nickel sulfate solution

首先,称取一定质量的粗硫酸镍结晶,将其在室温下用蒸馏水搅拌溶解并过滤,去除不溶性杂质,得到镍质量浓度为 118.2 g/L 的粗硫酸镍溶液。将 100 mL 粗硫酸镍溶液转移至 250 mL 烧杯中,将烧杯置于双功能水浴恒温振荡器中,加热并开启振荡,振荡速度为 400 r/min;加热至一定温度后,缓慢加入 Na₂S₂O₃ 溶液进行硫化除铜,得到 CuS 沉淀和沉铜后液。该过程中的金属沉淀率 η 按式(9)计算:

$$\eta = (1 - \frac{\rho_1 V_1}{\rho_0 V_0}) \times 100\% \quad (9)$$

式中: ρ_0 、 ρ_1 —料液、沉铜后液中金属元素质量浓度,mg/L; V_0 、 V_1 —料液、沉铜后液体积,L。

其次,将 P204 和磺化煤油按体积比 1:3 混合均匀,配制萃取有机相。随后,使用 NaOH 溶液对有机相进行皂化处理。根据设定的萃取条件,用硫酸调节沉铜后液(萃原液)的初始 pH,将萃取有机相和萃原液按一定比例混合后,置于恒温振荡器中振荡一定时间。然后将混合液倒入分液漏斗中静置分相,使镍留在萃余液中,而锌、铁等杂质负载进入有机相。同时,用硫酸作为反萃剂对负载有机相进行反萃,反萃后的有机相经洗涤可循环利用。该过程中金属萃取率 E 按式(10)计算:

$$E = (1 - \frac{\rho_2 V_2}{\rho_1 V_1}) \times 100\% \quad (10)$$

式中: ρ_1 、 ρ_2 —萃原液、萃余液中金属质量浓度,mg/L; V_1 、 V_2 —萃原液、萃余液体积,L。

最后,将萃余液倒入蒸发皿中加热,随着水分不断蒸发使溶液逐渐达到过饱和状态,硫酸镍开始以晶体形式逐渐析出,之后停止加热,自然冷却至室温,得精制硫酸镍晶体。

2 试验结果与讨论

2.1 Na₂S₂O₃ 选择性沉淀铜

2.1.1 Na₂S₂O₃ 过量系数对铜沉淀率的影响

在溶液 pH=5.0、反应温度 85 °C 条件下反应 2 h,Na₂S₂O₃ 过量系数(理论量的倍数)对 Cu、Ni 沉淀分离效果的影响如图 2 所示。可知,随 Na₂S₂O₃ 过量系数增加,Cu、Ni 沉淀率逐渐升高。这是因为随 Na₂S₂O₃ 用量增加,H₂S 浓度增大,进而增加溶液中 S²⁻,使其与 Cu²⁺、Ni²⁺ 的接触概率增大,反应更加充分,有利于 Cu²⁺ 沉淀。当

Na₂S₂O₃ 过量系数增至理论量的 2 倍时,Cu 沉淀率达 99.70%,Ni 损失率仅为 1.27%;继续增大 Na₂S₂O₃ 用量,Cu 沉淀率升幅较小,趋于稳定,因为溶液中几乎没有游离 Cu²⁺ 存在,继续增大 Na₂S₂O₃ 用量反而会造成 Ni 损失增加。综合考虑,选择 Na₂S₂O₃ 过量系数为 2。

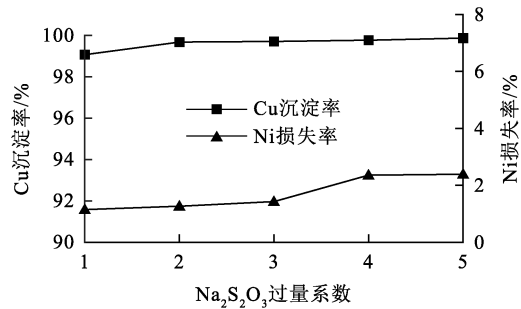


图 2 Na₂S₂O₃ 过量系数对 Cu、Ni 沉淀分离效果的影响

Fig. 2 Effect of excess coefficient of Na₂S₂O₃ on precipitation separation of Cu and Ni

2.1.2 溶液 pH 对铜沉淀率的影响

在 Na₂S₂O₃ 过量系数 2.0、反应温度 85 °C、反应时间 2 h 条件下,溶液 pH 对 Cu、Ni 沉淀分离效果的影响如图 3 所示。

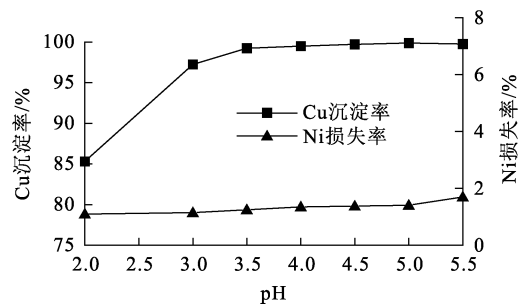


图 3 溶液 pH 对 Cu、Ni 沉淀分离效果的影响

Fig. 3 Effect of solution pH on precipitation separation of Cu and Ni

由图 3 可知:溶液 pH 在 2.0~5.0 范围内,随 pH 升高,Cu 沉淀率逐渐升高,溶液 pH 升至 5.0 后趋于稳定。这表明 Na₂S₂O₃ 在酸性环境中相对稳定,能与 Cu²⁺ 发生反应。但 pH 过低时,Na₂S₂O₃ 会发生副反应生成 S 和 SO₂,导致其利用率下降;而 pH 过高时,溶液酸性减弱,会促进 H₂S

发生分解反应,导致溶液中局部生成 S^{2-} 概率增大,增大 Ni 损失。综合考虑,选择溶液 pH 为 5.0。

2.1.3 反应温度对铜沉淀率的影响

在 $Na_2S_2O_3$ 过量系数 2.0、溶液 pH 为 5.0 的条件下反应 2 h,考察反应温度对 Cu、Ni 沉淀分离效果的影响如图 4 所示。

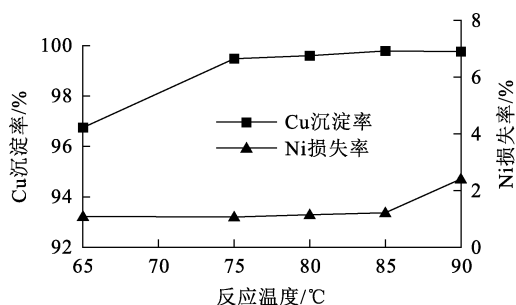


图 4 反应温度对 Cu、Ni 沉淀分离效果的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on precipitation separation of Cu and Ni

由图 4 可知:随温度升高,Cu、Ni 的沉淀率逐渐升高,温度为 85 °C 时,Cu 沉淀率为 99.79%,Ni 损失率为 1.22%;进一步升高温度,Cu 沉淀率变化不大,但 Ni 损失率上升明显。这主要是由于温度高于一定值时, $Na_2S_2O_3$ 会与溶液中的 Ni 等其他金属离子发生副反应,减少与 Cu^{2+} 的反应机会,从而造成 Ni 损失率增大。综合考虑,选择反应温度为 85 °C。

2.1.4 反应时间对铜沉淀率的影响

在 $Na_2S_2O_3$ 过量系数 2.0、溶液 pH=5.0、反应温度 85 °C 条件下,反应时间对 Cu、Ni 沉淀分离效果的影响如图 5 所示。

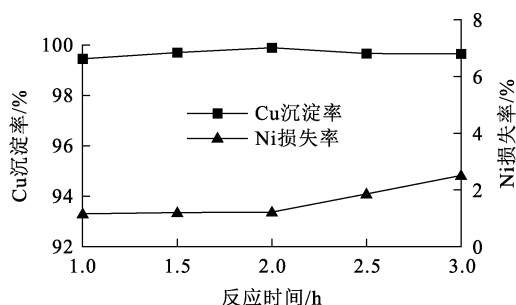


图 5 反应时间对 Cu、Ni 沉淀分离效果的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on precipitation separation of Cu and Ni

由图 5 可知:反应时间在 1~3 h 范围内,对 Cu 沉淀率影响较小,反应 2 h 时,Cu 沉淀率达最大,为 99.89%;而 Ni 损失率随反应进行先基本保持不变,2 h 后呈明显增大趋势。这表明反应 2 h 时,大部分 Cu^{2+} 已经与 $Na_2S_2O_3$ 反应生成 CuS 沉淀,进一步延长反应时间,会导致已形成的沉淀微量溶解,造成 Cu 沉淀率下降;同时,长时间加热搅拌会使得 Ni 活性增加, Ni^{2+} 更易与 $Na_2S_2O_3$ 发生反应,造成 Ni 损失。综合考虑,选择反应时间为 2 h。

2.1.5 硫化沉铜综合验证试验

根据单因素试验确定最佳沉铜试验条件为: $Na_2S_2O_3$ 过量系数 2.0,溶液 pH=5.0,反应温度 85 °C、反应时间 2 h。在该条件下进行 3 组综合验证试验,结果见表 2。可以看出,粗硫酸镍溶液中 Cu 平均沉淀率达 99.89%,而 Ni 平均损失率仅为 1.22%。说明以 $Na_2S_2O_3$ 作为沉淀剂能有效沉淀粗硫酸镍溶液中的铜,使铜镍得到有效分离。

表 2 沉淀除铜综合验证试验结果

Table 2 Comprehensive verification test results of removal of copper by precipitation

试验编号	Cu 沉淀率 / %	Ni 损失率 / %
1	99.89	1.25
2	99.78	1.14
3	100.00	1.29
平均	99.89	1.22

2.2 萃取法除铁、锌

2.2.1 萃取剂的选择

粗硫酸镍溶液经硫化脱铜后,仍含有较多的杂质离子,需进一步采用溶剂萃取法深度净化,以获取高纯度的硫酸镍溶液。通过对比试验,在固定条件(萃余液 pH=3.0、萃取相比 $V_O/V_A=1/1$ 、P204 体积分数 25%、有机皂化率 50%、25 °C)下,考察 P204、P507 和 C272 萃取剂对 Zn、Fe 和 Ni 等杂质的萃取效果,并筛选出适宜的萃取剂进行后续试验,结果如图 6 所示。可知:相较 P507 和 C272,P204 对 Zn、Fe 萃取效果更好,且 Ni 损失率也较低。因此,选用 P204 萃取剂进行后续的萃取试验,以进一步优化硫酸镍溶液的纯化过程。

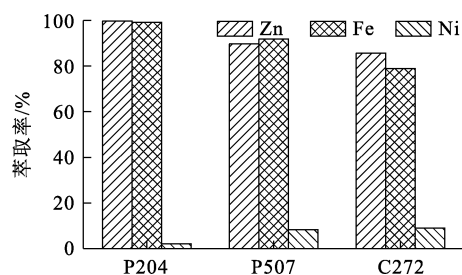


图6 不同萃取剂对 Zn、Fe 和 Ni 的萃取效果

Fig. 6 Extraction effects of different extractants on Zn, Fe and Ni

2.2.2 萃取相比 V_O/V_A 对除铁、锌的影响

在萃原液 pH=3.0、P204 体积分数 25%、有机相皂化率 50%、25 °C 条件下萃取 10 min, 萃取相对 Zn、Fe 和 Ni 萃取分离效果的影响如图 7 所示。

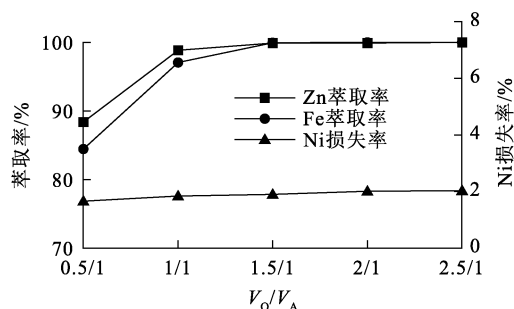


图7 V_O/V_A 对 Zn、Fe 和 Ni 萃取分离效果的影响

Fig. 7 Effect of V_O/V_A on extraction and separation of Zn, Fe and Ni

由图 7 可知: 随萃取相比 V_O/V_A 增大, Zn、Fe 萃取率显著提高, 当 V_O/V_A 超过 1.5/1 时, Zn、Fe 萃取率趋于稳定; 但 Ni 损失率在萃取相比考察范围内, 随 V_O/V_A 增大而逐渐增加。这是因为在一定范围内, V_O/V_A 增大则萃取剂用量增加, 金属离子与萃取剂之间的相互作用增强, 从而使 Zn、Fe 萃取率提高^[21]; 当 V_O/V_A 增至一定值后, 用于萃取 Zn、Fe 的萃取剂已足够, 进一步增大萃取剂用量对于 Zn、Fe 的萃取效果几乎无影响, 反而会增加有机相的溶解损失, 导致 Ni 损失增加^[22-23]。综合考虑萃取分离效果及萃取剂利用率等因素, 确定萃取相比 V_O/V_A 以 1.5/1 为宜。

2.2.3 萃取温度对除铁、锌的影响

在萃原液 pH=3.0、P204 体积分数 25%、有机相皂化率 50%、萃取相比 $V_O/V_A=1.5/1$ 条件

下萃取 10 min, 萃取温度对 Zn、Fe 和 Ni 萃取分离效果的影响如图 8 所示。

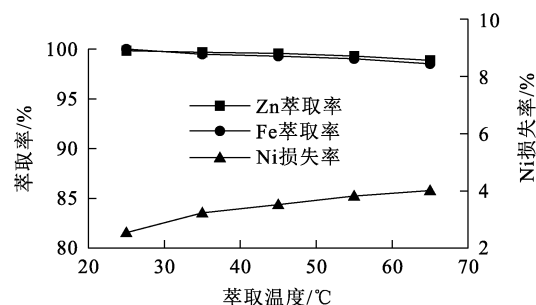


图8 萃取温度对 Zn、Fe 和 Ni 萃取分离效果的影响

Fig. 8 Effect of extraction temperature on extraction separation of Zn, Fe and Ni

由图 8 可知: 随温度升高, Zn、Fe 萃取率降低, Ni 损失率增大。这主要是因为升高温度会加剧有机相分子的热运动, 减弱有机相和水相之间的界面张力, 从而增大萃取剂在水相中的溶解度, 导致萃取剂损失增多^[21]; 此外, P204 萃取 Ni 为吸热反应, 升高温度会导致有机相中 Ni 浓度增加, 造成 Ni 大量损失, 从而影响 Zn、Fe 与 Ni 的分离效果^[24]。综合考虑, 选择在室温(25 °C)下进行萃取试验。

2.2.4 萃取时间对除铁、锌的影响

在萃原液 pH=3.0、P204 体积分数 25%、有机相皂化率 50%、萃取相比 $V_O/V_A=1.5/1$ 、25 °C 条件下, 萃取时间对 Zn、Fe 和 Ni 萃取分离效果的影响如图 9 所示。

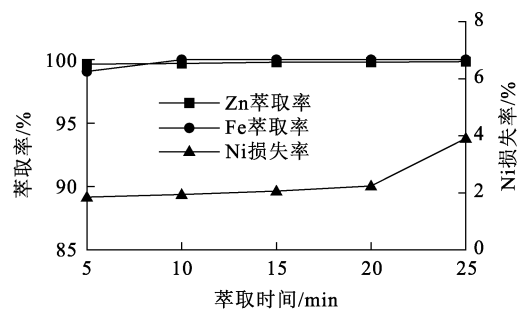


图9 萃取时间对 Zn、Fe 和 Ni 萃取分离效果的影响

Fig. 9 Effect of extraction time on extraction separation of Zn, Fe and Ni

由图 9 可知: 萃取时间对 Zn、Fe 萃取率影响很小, 表明 P204 对 Zn、Fe 萃取速度较快, 萃取 10 min 时 P204 对铁、锌的萃取已达到平衡; 随萃取时间延长, Ni 损失率不断增大。综合考虑 Zn、

Fe 与 Ni 的萃取分离效果及萃取效率,选择萃取时间为 10 min。

2.2.5 P204 萃取除铁、锌综合验证试验

根据单因素试验确定 P204 萃取沉铜后夜除铁、锌的适宜条件为:有机相皂化率 50%,相比 $V_O/V_A = 1.5/1$,萃取温度 25 °C,萃取时间 10 min。在该条件下进行 3 组综合验证试验,结果见表 3。可以看出,在适宜条件下,Zn、Fe 平均沉淀率分别为 99.87%、99.98%,几乎沉淀完全,而 Ni 平均损失率较低,仅为 1.99%。说明粗硫酸镍溶液经过沉铜后,再用 P204 可以深度去除其中的铁、锌,并使二者与 Ni 实现有效分离。

表 3 P204 萃取除铁、锌综合验证试验结果
Table 3 Comprehensive verification test results of extraction of zinc-removed iron by P204 %

试验编号	Zn 萃取率	Fe 萃取率	Ni 损失率
1	99.78	100.00	1.92
2	99.95	99.94	2.06
3	99.89	100.00	1.99
平均	99.87	99.98	1.99

2.3 蒸发结晶

净化除杂后的硫酸镍溶液镍质量分数为 22.09%,经加热蒸发浓缩至 22.24%,通过自然冷却结晶得到精制六水合硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),其化学成分含量和 GB/T 26524—2023 标准要求的对比结果见表 4。可知,所得硫酸镍产品质量符合 GB/T 26524—2023 规定的 II 类标准要求,适用于电镀及其他工业的优质原材料。

表 4 硫酸镍产品化学成分含量与 GB/T 26524—2023 标准要求的对比

Table 4 Comparison between chemical composition content of nickel sulfate products and GB/T 26524—2023 standard requirements %

项目	GB/T 26524—2023 标准		硫酸镍产品中 w_B
	I 类	II 类	
镍	≥ 22.08	≥ 22.20	22.24
钴	≤ 0.05	≤ 0.001	0.000 3
铜	$\leq 0.000 5$	$\leq 0.000 5$	0.000 1
铁	$\leq 0.000 5$	$\leq 0.000 5$	0.000 2
锌	$\leq 0.000 5$	$\leq 0.000 5$	0.000 1
钙	≤ 0.003	≤ 0.002	0.001 7
镁	≤ 0.003	≤ 0.002	0.000 9
水不溶物	≤ 0.001	—	—

3 结论

针对铜电解副产品粗硫酸镍溶液,首先以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为沉淀剂选择性沉淀铜,再用 P204 萃取剂去除锌、铁,最后通过蒸发结晶可获得高质量的硫酸镍产品。同时,该工艺还能实现铜的高效回收,其综合回收率高达 99.89%,硫化铜渣可返回铜冶炼系统进一步回收铜。所得的硫酸镍产品的 Ni 质量分数为 22.24%,Cu、Zn 和 Fe 等杂质元素的含量均符合 GB/T 26524—2023 规定的 II 类标准要求,镍综合回收率达 96.79%,硫酸镍产品纯度达 99.13%,可作为电镀及其他工业的优质原料。

参考文献:

- [1] 陈裕发,钱有军.铜冶炼副产品粗硫酸镍净化除杂工艺研究[J].现代矿业,2020,36(11):137-139.
CHEN Yufa, QIAN Youjun. Study on the purification of crude nickel sulfate from a by-product of copper smelting [J]. Modern Mining, 2020, 36(11): 137-139.
- [2] 张析,王进龙.粗品硫酸镍除钙镁工艺研究[J].甘肃冶金,2022,44(6):85-88.
ZHANG Xi, WANG Jinlong. Study on the process of removing calcium and magnesium from rough nickel sulfate [J]. Gansu Metallurgy, 2022, 44(6): 85-88.
- [3] 任鑫,张艳飞,邢佳韵,等.我国硫酸镍产业发展趋势及对策研究[J].中国工程科学,2022,24(3):40-48.
REN Xin, ZHANG Yanfei, XING Jiayun, et al. Development trend and countermeasures of nickel sulfate industry in china [J]. Strategic Study of CAE, 2022, 24(3): 40-48.
- [4] HUN K C, GISELE A. Crystallization of nickel sulfate and its purification process: towards efficient production of nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries [J]. RSC Advances, 2023, 13(41): 28501-28512.
- [5] 吴展,陈志友,侯琼英,等.从粗硫酸镍溶液中净化分离铁砷试验研究[J].湿法冶金,2013,32(2):122-124.
WU Zhan, CHEN Zhiyou, HOU Qiongying, et al. Research on removal of arsenic and iron from crude nickel sulfate solution [J]. Hydrometallurgy of China, 2013, 32(2): 122-124.
- [6] MABOWA M H, MKHOHLAKALI A, MOKOENA S, et al. Removal of nickel from nickel sulfite-fire assay dissolution filtrate through precipitation [J]. ACS Omega, 2024, 9(5): 5592-5600.
- [7] 葛素志.用 C272 从粗硫酸镍溶液中分离锌试验研究[J].湿法冶金,2022,41(6):530-533.
GE Suzhi. Solvent extraction of zinc ion from crude nickel sulfate solution with C272 [J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(6): 530-533.

- [8] HU F, WILSON P B, HAN B, et al. High purity nickel recovery from an industrial side stream using concentration and liquid-liquid extraction techniques[J]. JOM, 2020, 72(2):831-838.
- [9] 夏栋, 蒋晓云, 王冲, 等. 铜电解液的净化试验研究[J]. 湿法冶金, 2019, 38(5):371-374.
XIA Dong, JIANG Xiaoyun, WANG Chong, et al. Process of copper electrolyte purification [J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(5):371-374.
- [10] 李凡, 朱军, 白苗苗, 等. 用溶剂萃取法从硫酸镍溶液中去除钙、铁[J]. 湿法冶金, 2016, 35(2):132-135.
LI Fan, ZHU Jun, BAI Miaomiao, et al. Removal of calcium and iron from nickel sulfate solution by solvent extraction[J]. Hydrometallurgy of China, 2016, 35(2):132-135.
- [11] 李米. 从低浓度硫酸镍溶液中直接制备电池级硫酸镍溶液的萃取工艺研究[D]. 长沙:中南大学, 2022.
- [12] 张超, 钟宏, 王帅. 镍、钴分离与回收技术研究进展[J]. 铜业工程, 2011(5):29-32.
ZHANG Chao, ZHONG Hong, WANG Shuai. Review on technology study for separation and recovery of nickel and cobalt[J]. Copper Engineering, 2011(5):29-32.
- [13] 刘士祥, 魏栋, 董广刚, 等. 用 P204 从粗硫酸镍溶液中萃取分离铁锌杂质[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(2):44-49.
LIU Shixiang, WEI Dong, DONG Guanggang, et al. Extraction and separation of Fe and Zn impurities from crude nickel sulfate solution with P204[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(2):44-49.
- [14] 李伟, 吴展, 郭学益. 粗硫酸镍溶液净化除杂试验研究[J]. 湿法冶金, 2015, 34(1):72-75.
LI Wei, WU Zhan, GUO Xueyi. Purification of crude nickel sulfate solution from copper electrorefining[J]. Hydrometallurgy of China, 2015, 34(1):72-75.
- [15] 王翊民. 铜冶炼副产物粗硫酸镍制备精制硫酸镍工艺研究[D]. 长沙:中南大学, 2022.
- [16] 邬建辉, 董波, 张献鹏, 等. 选择性沉淀法从粗硫酸镍溶液中回收铜[J]. 矿冶工程, 2018, 38(2):88-90.
WU Jianhui, DONG Bo, ZHANG Xianpeng, et al. Selective precipitation of copper from crude nickel sulphate solution [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(2):88-90.
- [17] 王驰, 谭博仁, 李会泉, 等. 红土镍矿硫酸法工艺中 MHP 酸解液 P204 萃取除杂研究[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(1):40-46.
WANG Chi, TAN Boren, LI Huiquan, et al. Impurities extraction from MHP acid solution in laterite nickel ore sulfuric acid process with P204[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2023, 39(1):40-46.
- [18] 于凯, 艾峥嵘, 谢宏伟, 等. 用 P507 从高浓度氯化钴溶液中萃取分离钴镍试验研究[J]. 湿法冶金, 2020, 39(6):502-506.
YU Kai, AI Zhengrong, XIE Hongwei, et al. Solvent extraction of cobalt and nickel from high concentration cobalt chloride solution using P507[J]. Hydrometallurgy of China, 2020, 39(6):502-506.
- [19] 赵爱春, 贺欣, 张延安. P204 从高铝粉煤灰硫酸浸液中萃取除铁[J]. 有色金属科学与工程, 2022, 13(2):16-21.
ZHAO Aichun, HE Xin, ZHANG Ting'an. Extraction of Fe from sulfuric acid leaching solution of high-aluminum fly ash by P204[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2022, 13(2):16-21.
- [20] 黄鹏, 白明, 刘爽, 等. 从低浓度硫钴精矿浸出液中萃取分离铜钴试验研究[J]. 湿法冶金, 2024, 43(4):420-424.
HUANG Peng, BAI Ming, LIU Shuang, et al. Extraction and separation of Cu and Co from low concentration cobalt sulfide concentrate leaching solution[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(4):420-424.
- [21] 王心一. 铜冶炼酸泥中铜锌高效回收工艺的研究[D]. 锦州:辽宁工业大学, 2020.
- [22] 尚雪云. P227 萃取分离镍镁及工艺研究[D]. 济南:齐鲁工业大学, 2021.
- [23] 裴晓东, 钱有军. 从粗硫酸镍溶液中选择性萃取回收铜的研究[J]. 金属矿山, 2019(6):105-108.
PEI Xiaodong, QIAN Youjun. Selective extraction and recovery of copper from crude nickel sulfate solution[J]. Metal Mine, 2019(6):105-108.
- [24] 邬建辉, 董波, 张献鹏, 等. 用 P507 从硫酸镍溶液中萃取分离铜、锌、钴[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(2):19-24.
WU Jianhui, DONG Bo, ZHANG Xianpeng, et al. Solvent extraction of Cu, Zn, Co from nickel sulphate solution applying P507[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2018, 9(2):19-24.

Deep Purification Process of Crude Nickel Sulfate as By-product of Copper Electrolysis

YANG Yongming¹, ZHU Wenyun², JIANG Xuexian^{2,3}, LI Jinli³, HE Zongqing¹,
HUANG Caihong¹, LI Zhonglin², HE Guixiang^{2,3}

(1. *Guangxi Nanguo Copper Co., Ltd., Fusui 532301, China;*

2. *Department of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology,
Guilin 541004, China;*

3. *Guilin University of Technology at Nanning, Nanning 530001, China*)

Abstract: In order to reduce the content of impurities such as Cu, Fe, Zn and reduce the loss of Ni in crude nickel sulfate solution of copper electrolysis by-products, the process of selective precipitation of copper by $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ —deep extraction of zinc removal iron—evaporation crystallization was studied for deep purification of the solution, and the key process parameters were optimized. The results show that the precipitation rate of Cu can reach 99.89% and the loss rate of Ni is only 1.22% using $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ as precipitator under the optimum conditions of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ excess coefficient of 2.0, solution pH of 5.0, reaction temperature of 85 °C and reaction time of 2 h. Using P204 as extracant, the extraction rates of Zn and Fe can reach 99.87% and 99.98%, respectively, and the loss rate of Ni is 2.24% under the optimal conditions of pH = 3.0, P204 volume fraction of 25%, saponification rate of 50%, $V_0/V_A = 1.5/1$, extraction temperature of 25 °C and extraction time of 10 min. Electroplating grade nickel sulfate crystal products are obtained by evaporation and crystallization of the deeply purified nickel sulfate solution. The quality can meet the national standard GB/T 26524—2023 Class II indicators, and can be used as high-quality raw materials for electroplating and other industrial uses.

Key words: crude nickel sulfate; selective precipitation; vulcanization; extraction; deep purification; copper; iron; electrolysis