

P204/4PC 新协萃体系萃取分离镍与锰镁钙

曾理, 孙振, 关文娟, 张贵清
(中南大学冶金与环境学院, 湖南长沙 410083)

摘 要: 采用一种新的二元协萃体系 P204/4PC 对萃取分离镍与锰、镁、钙进行了研究. 考察了有机相配比、平衡 pH、平衡时间等因素对萃取分离的影响, 并绘制了镍萃取与反萃等温线. 结果表明, 采用 1.25 mol/L 4PC(L) + 0.25 mol/L P204(HA) 组成的有机相, 经过 5 级模拟逆流萃取, 镍的萃取率达到 98.7%, 其他杂质金属的萃取率基本都在 5% 以下. 负载有机相经过三级逆流反萃, 镍的反萃率达到 98.2%, 反萃后有机相中镍的质量浓度小于 0.1 g/L.

关 键 词: P204; 4PC; 镍; 锰; 镁; 钙; 协同萃取

中图分类号: TF 804.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2018)10-1428-05

Separation of Nickel from Manganese, Magnesium and Calcium Using Synergistic Solvent Extraction System of P204/4PC

ZENG Li, SUN Zhen, GUAN Wen-juan, ZHANG Gui-qing

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China. Corresponding author: ZENG Li, E-mail: yuanzhenxia_1104@aliyun.com)

Abstract: The separation of nickel from manganese, magnesium and calcium by solvent extraction with new synergistic system was studied. The effects of organic phase ratio, equilibrium pH value and equilibrium time on extraction separation were investigated, and nickel extraction and stripping isotherms were plotted. The results showed that the organic phase composed of 1.25 mol/L 4PC (L) + 0.25 mol/L P204 (HA) was used after 5 levels of countercurrent extraction, the extraction rate of nickel reached 98.7%, and the extraction rate of other impurity metals were nearly below 5%. The loaded organic phase was subjected to a three-stage countercurrent stripping, the stripping rate of nickel reached 98.2%, and the content of nickel in the organic phase was less than 0.1 g/L.

Key words: P204; 4PC; nickel; manganese; magnesium; calcium; synergistic solvent extraction

镍是重要的战略有色金属,被广泛应用于航空、石油化工、陶瓷、电子和电池等领域. 随着优质硫化镍矿资源逐步枯竭、环保要求的日益提高及资源循环利用的需要,镍冶金原料已由硫化镍矿逐渐转为红土镍矿、含镍废料等低品位难冶资源^[1]. 湿法浸出是处理低品位难冶含镍资源的重要方法,其浸出液中一般含有铜、钴等有价金属及铁、锰、镁、钙等杂质. 目前,处理这种含镍溶液常用的方法包括沉淀法和溶剂萃取法. 沉淀法的主要缺点是金属互含严重,导致主金属回收率低,产品不纯^[2]. 而溶剂萃取法净化效果好,具有能耗

低、流程短、效益高和易自动化控制等优点^[3]. 溶剂萃取法已广泛应用于镍钴、镍铜的分离. 虽然早在 60 年代,研究者们开发出了具有高效选择性的铜萃取剂,从而开创了铜湿法冶金迅猛发展的局面,但由于镍的大多数有机配合物的稳定常数远远小于铜和三价铁的有机配合物的稳定常数^[4],使得合成具有优良选择性的且能够实现镍与铁、锰、镁、钙等杂质萃取分离的镍特效萃取剂变得非常困难. 一种可能的途径是,应用两种或两种以上商业化萃取剂的混合萃取体系的协同效应,在较低的 pH 值下将镍选择性地提取出来.

虽然早在 20 世纪 70 年代就有报道称二肟类萃取剂以及羟肟和羧酸^[5-6]组成的协萃体系能够在一定程度上选择性萃取镍,但其萃镍的平衡时间长,且在有钴伴生的情况下,共萃的钴难以反萃.自 1980 年以来,研究者对磷酸类与非螯合类萃取剂及磺酸类与 2-吡啶基类化合物组成的协萃体系从酸性溶液中选择性萃取镍进行了研究,虽然镍的萃取动力学得到了显著改善,但由于协萃体系中起配位作用的氮原子在酸性条件下不能长期稳定存在,该协萃体系未能得到工业应用^[7-9].进入 20 世纪 90 年代后,Preston 等^[10]提出了吡啶羧酸酯和羧酸类萃取剂组成的协萃体系从酸性溶液中选择性萃取镍,研究结果表明,镍能够与二价金属离子如铁、钴、锰、镁、钙有效分离,且该协萃体系在与 1 mol/L 的硫酸多次接触后,对镍的萃取容量保持不变,但不足之处在于该体系不能在 pH 低于 3 的条件下运行,因为羧酸在低 pH 值下 (pH<3) 会溶解进入萃余液.进入 21 世纪以后,镍的协同萃取研究得到了进一步的发展,所研究的协萃体系以羧酸萃取剂/螯合羟肟萃取剂为主^[11-12].其中最具有代表性的当属澳大利亚联邦科学与工业组织成楚永提出的 Versatic 10/LIX 63/TBP 三元协萃体系^[13].该协萃体系能实现镍与锰、镁、钙的有效分离,但由于该体系中羟肟类萃取剂 LIX63 合成困难、成本高,且与吡啶羧酸酯和羧酸类萃取剂协萃体系类似,该体系不能在低 pH 条件下运行,这些都限制了其在工业中的大规模应用.

本文提出采用一种吡啶羧酸酯 4PC^[14]与一种常用的磷酸类萃取剂 P204 组成的协萃体系,对从较低 pH 条件下 (pH~2) 选择性萃镍与锰、镁、钙分离进行了研究,并系统考察了萃取剂组成、水相平衡 pH、萃取平衡时间、温度、酸浓度对萃取和反萃取的影响,在此基础上绘制了萃取和反萃取等温线,并模拟了多级逆流萃取和反萃取实验.

1 实 验

1.1 原料与试剂

萃取剂 4PC 是一种吡啶羧酸酯,纯度为 94%,由湖南宏邦材料科技有限公司提供. P204 由上海莱雅仕化工有限公司提供,纯度为 95%,稀释剂为磺化煤油.实验中所需料液皆为分析纯试剂溶解于去离子水配制而成(分析纯试剂分别为 NiSO₄·6H₂O, MgSO₄·7H₂O, MnSO₄·H₂O 和 CaCO₃). 条件及串级实验使用溶液均含 Ni²⁺,

Mn²⁺, Mg²⁺, 浓度为 0.05 mol/L, 而 Ca²⁺ 浓度为 0.01 mol/L.

1.2 方法与仪器

萃取与反萃取实验在梨形分液漏斗于水浴恒温振荡器 (SXL-70) 中进行. 水相中金属离子浓度均采用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定,其他主要实验设备包括电子天平、酸度计等.

1.3 数据分析与计算

有机相中各元素的浓度根据萃取前、后水相浓度和体积变化按差减法计算.

$$E = \frac{\rho_f V_f - \rho_r V_r}{\rho_f V_f} \times 100\% \quad , \quad (1)$$

$$\beta_{A/B} = D_A / D_B, \quad (2)$$

$$R = D_{12} / (D_1 + D_2) . \quad (3)$$

其中: E 表示金属萃取率; ρ_f, ρ_r 分别表示萃取原料液和萃余液中金属的质量浓度 (g/L); V_f, V_r 分别表示萃取原料液和萃余液体积 (L); D 为分配比; $\beta_{A/B}$ 表示金属 A 与 B 的分离系数; R 表示萃取金属离子的协同萃取系数^[15]; D_{12} 为协同分配比; D_1 为单一萃取剂 1 的金属分配比; D_2 为单一萃取剂 2 的金属分配比.

2 结果与讨论

2.1 协萃效应的考察

分别采用 1 mol/L 4PC, 0.25 mol/L P204 及 1 mol/L 4PC/0.25 mol/L P204 萃取体系与原料液按相比 φ_o/φ_a 为 1:1 在 25℃ 混合振荡 30 min, 振荡频率为 200 r/min. 3 种不同萃取体系下金属离子的萃取率如表 1 所示.

从表 1 中可以看出,单独使用 P204 或者 4PC 萃取镍,镍的萃取率均很低 (<1%), 而采用 P204/4PC 混合萃取体系,镍的单级萃取率达到 53% 以上,其他金属除锰的萃取率为 14% 外,钙、镁基本不被萃取,且钙、镁的萃取率比 4PC 或 P204 单独萃取时大大降低,尤其是钙. 以上结果表明, P204 和 4PC 组成的混合萃取体系对镍有明显的正协同萃取作用,而对镁、钙则有明显的反协同萃取作用. 根据协同萃取系数的定义: $R = D_{12} / (D_1 + D_2)$, 当 $R \gg 1$ 时为正协同效应, $R \ll 1$ 时为反协同效应, $R \approx 1$ 时无协同效应. 本实验中各金属离子协同萃取系数分别为 $R_{Ni} = 119, R_{Mn} = 2.030, R_{Mg} = 0.026, R_{Ca} = 0.006$, 这说明该体系能够实现从含 Mn²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 等杂质的酸性溶液中选择性萃取镍.

表 1 不同萃取体系下的金属萃取率
Table 1 Metal extraction rate with different extration systems ($\text{pH}_{\text{feed}}=1.80, \varphi_{\text{o}}/\varphi_{\text{a}}=1:1, t=30\text{ min}$)

萃取体系	E/%				D/%			
	Ni	Mn	Mg	Ca	Ni	Mn	Mg	Ca
4PC	0.06	0.05	0.04	0.08	0.000 6	0.000 5	0.000 4	0.000 8
P204	0.39	7.21	0.34	33.31	0.003 9	0.077 7	0.003 4	0.499 5
4PC/P204	53.68	14.81	0.01	0.03	1.158 9	0.173 8	0.000 1	0.000 3

2.2 P204 浓度的影响

固定 4PC 浓度为 1 mol/L, 改变有机相中 P204 的浓度分别为 0, 0.05, 0.15, 0.25, 0.4, 0.5 mol/L, 考察 P204 浓度对各金属萃取率和选择性的影响. 实验结果如图 1 所示.

结果表明, 随着 P204 浓度的升高, 锰的萃取率有所提高, 镍的萃取率显著增大, 而镁、钙的萃取率略微增大且一直维持在 10% 以下. 镍与钙、镁的分离系数随着 P204 浓度的升高而呈现增大趋势, 镍、锰的分离系数则变化不大. 但实验过程中发现, 过高的 P204 浓度造成分相时间延长, P204 浓度为 0.5 mol/L 时分相时间超过 5 min, 而 P204 浓度为 0.25 mol/L 与 0.4 mol/L 时分相时间均低于 30 s. 考虑到成本因素, 后续实验均选择 0.25 mol/L 的 P204 为宜.

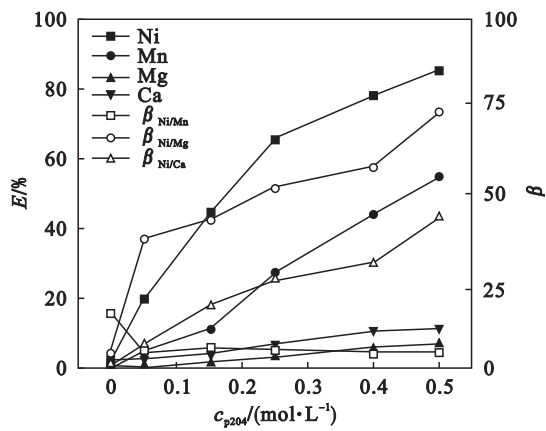


图 1 P204 浓度对 4PC/P204 协萃体系萃取金属的影响

Fig. 1 Effect of P204 concentration on metal extraction by 4PC/P204 system ($\text{pH}=2.0, \varphi_{\text{o}}/\varphi_{\text{a}}=1:1, t=30\text{ min}$)

2.3 4PC 浓度的影响

固定 P204 浓度为 0.25 mol/L, 改变有机相中 4PC 的浓度分别为 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1, 1.25 mol/L, 考察 4PC 浓度对各金属的萃取率和选择性的影响, 结果如图 2 所示.

由图 2 可知, 随着 4PC 浓度的增大, 镍的萃取率先增大再基本保持不变, 而其他三种杂质金

属的萃取率均逐渐降低. 随着 4PC 浓度增加, 镍与钙、镁的分离系数显著增大, 同时镍与锰的分离系数略微增大. 这进一步说明了 P204/4PC 混合萃取体系对镍的选择性协同萃取作用. 当 4PC 浓度提高至 1.25 mol/L 时, 镍与其他杂质金属的分离系数达到最大, 分别为 $\beta_{\text{Ni/Mn}}=7.03; \beta_{\text{Ni/Mg}}=75.28; \beta_{\text{Ni/Ca}}=70.30$. 考虑到分离效果, 后续实验均选择 1.25 mol/L 的 4PC 为宜.

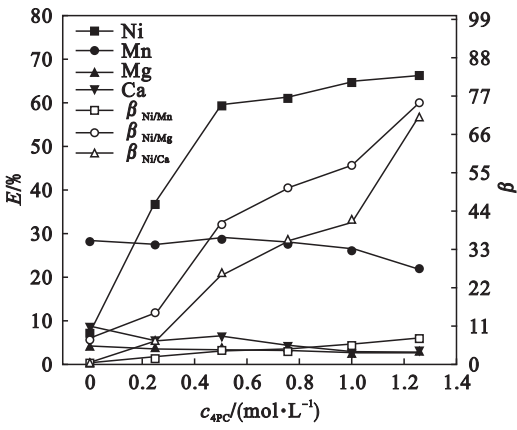


图 2 4PC 浓度对 4PC/P204 协萃体系萃取金属的影响

Fig. 2 Effect of 4PC concentration on metal extraction by 4PC/P204 system ($\text{pH}=2.0, \varphi_{\text{o}}/\varphi_{\text{a}}=1:1, t=30\text{ min}$)

2.4 水相平衡 pH 的影响

通过对有机相皂化处理, 控制不同水相平衡 pH. 不同水相平衡 pH 对金属萃取率和选择性的影响如图 3 所示.

由图 3 可知, 随着水相平衡 pH 增大, 镍和锰的萃取率都明显提高, 尤其对于镍, 其萃取率由平衡 pH 1.5 时的 59% 增加到平衡 pH 2.0 时的 80%. 镍与镁、钙的分离系数随着平衡 pH 的增加, 先减小后略微增大. 由于镁、钙只有很少量被萃取, 尽管其分离系数减小, 但依然保持一个较高的值, 依然能够实现镍与钙、镁的良好分离, 且镍与锰的分离系数随着水相平衡 pH 增大而基本保持不变, 综合考虑镍的萃取率和镍与其他杂质的分离效果, 确定萃余液平衡 pH 控制为 2.0 左右

为宜,此时对应的有机相皂化率约为 40%,镍与锰、镁、钙三者的分离系数分别为 $\beta_{\text{Ni/Mn}}=9.67$, $\beta_{\text{Ni/Mg}}=108.30$, $\beta_{\text{Ni/Ca}}=81.79$.

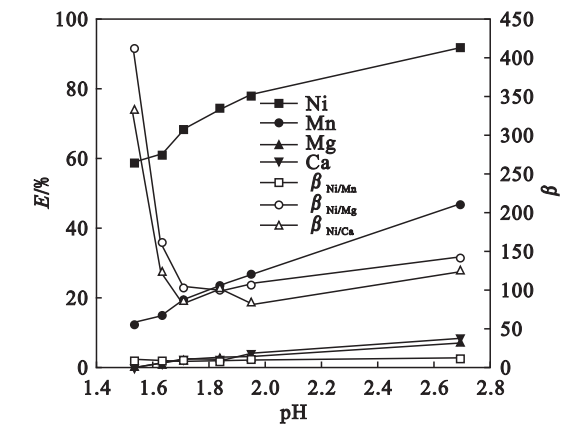


图 3 水相平衡 pH 对 4PC/P204 协萃体系萃取金属的影响

Fig. 3 Effect of equilibrium pH on metal extraction by 4PC/ P204 system ($\text{pH}=2.2$, $\varphi_o/\varphi_a=1:1$, $t=30\text{ min}$)

2.5 萃取平衡时间的影响

萃取平衡时间对金属萃取率的影响如图 4 所示.由图 4 可知,镍的萃取率随着振荡时间的延长不断提高,振荡 8 min 时,萃取达到平衡.值得注意的是,锰的萃取率先升高后减小,振荡时间小于 3 min 时,锰的萃取率高于镍的萃取率,但是 3 min 后,锰的萃取率逐渐降低至保持不变,这表明部分共萃的锰被镍取代.综合考虑,选取振荡时间 10 min 为宜.

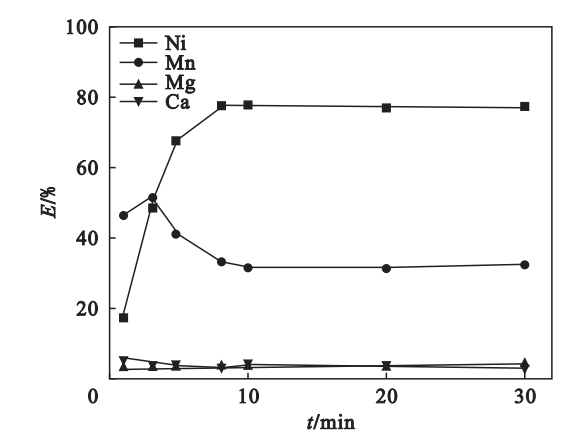


图 4 萃取平衡时间对 4PC/P204 协萃体系萃取金属的影响

Fig. 4 Effect of time on metal extraction by 4PC/P204 system ($\text{pH}=2.2$, $\varphi_o/\varphi_a=1:1$, Saponification of organic solution = 40%)

2.6 镍的萃取与反萃等温线

采用多次接触法,控制水相平衡 pH 为 2.00,绘制镍的萃取等温线及 McCabe – Thiele 操作线如图 5 所示.

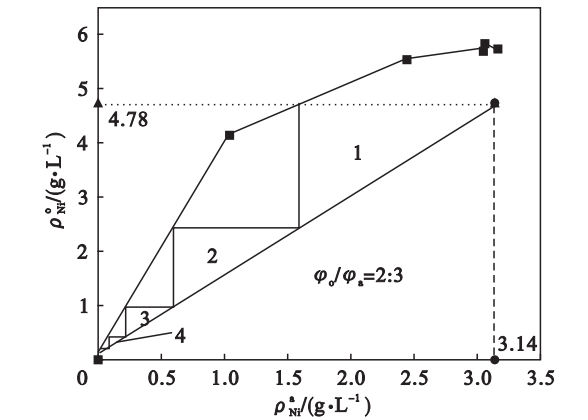


图 5 4PC/P204 协萃体系萃取镍的 McCabe – Thiele 萃取等温线

Fig. 5 Nickel extraction isotherm by 4PC/P204 system and its McCabe-Thiele diagram ($\text{pH}=2.2$, $\varphi_o/\varphi_a=2:3$, $t=10\text{ min}$)

由图 5 可知,有机相对镍的饱和萃取容量达到 5.98 g/L,针对含镍 3.14 g/L 的原料液,为了使萃取剂的利用率达到 80% 左右,控制有机相操作容量为 $5.98 \times 0.8 = 4.78\text{ g/L}$,选用的相比为 $3.14/4.78 = 0.66 \approx 2/3$.当操作相比 φ_o/φ_a 为 2/3 时,根据图 5 可知,理论上只需 4 级逆流萃取,镍的萃取率即可达到 99% 以上,实际工业操作中,为确保萃取过程的稳定性,可选择 5 级逆流萃取.

对含镍 2.875 g/L 的负载有机相同样采用改变相比法绘制其反萃等温线及 McCabe – Thiele 操作线图(图 6).从图中可以看出,反萃相比为 5/1 时,三级逆流反萃即可将 99% 的镍反萃下来,反萃后有机相中的镍质量浓度小于 0.1 g/L.

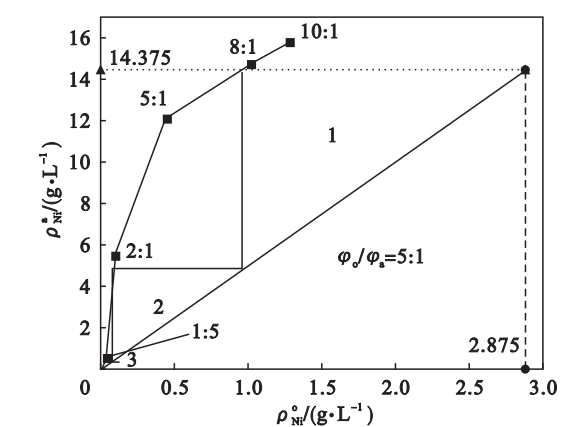


图 6 4PC/P204 协萃体系负载镍有机相的 McCabe – Thiele 反萃等温线

Fig. 6 Nickel stripping isotherm by 4PC/P204 system and its McCabe-Thiele diagram ($0.75\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$, $t=10\text{ min}$)

2.7 模拟串级逆流萃取实验

采用含 3.118 g/L Ni^{2+} , 2.813 g/L Mn^{2+} ,

1. 390 g/L Mg^{2+} , 0. 449 g/L Ca^{2+} 的配制料液 (pH 为 2. 20) 与 1. 25 mol/L 4PC 和 0. 25 mol/L P204 组成的有机相按相比 $\varphi_o/\varphi_a = 2:3$ 模拟 5 级逆流萃取实验, 有机相皂化率为 40%, 实验结果表明, 经过 5 级逆流萃取, 镍的萃取率达到 98. 7%, 其他杂质金属的萃取率基本都在 5% 以下, 表明 4PC/P204 协萃体系能够在较低 pH 下 (~ 2. 0) 实现镍与锰、镁、钙的良好分离。

采用 0. 75 mol/L 的硫酸对含 2. 875 g/L Ni^{2+} , 0. 14 g/L Mn^{2+} , 0. 054 g/L Mg^{2+} , 0. 043 g/L Ca^{2+} 的负载有机相按相比 $\varphi_o/\varphi_a = 5:1$ 进行模拟三级逆流反萃实验, 实验结果表明, 经过 3 级逆流萃取, 镍的反萃率达到 98. 20%, 表明稀硫酸对 4PC/P204 协萃体系负载有机相具有良好的反萃效果。

3 结 论

1) 二元协萃体系 P204/4PC 对镍具有正协同萃取效果, 能够在低 pH 下实现镍与杂质锰、镁、钙的良好分离。采用 1. 25 mol/L 4PC + 0. 25 mol/L P204 组成的有机相, 料液初始 pH 为 2. 20, 有机相皂化率 40%, 振荡时间为 10 min, 振荡频率 200 r/min, φ_o/φ_a 为 2:3, 对含 Ni^{2+} 3. 118 g/L, Mn^{2+} 2. 813 g/L, Mg^{2+} 1. 390 g/L, Ca^{2+} 0. 449 g/L 的料液进行 5 级模拟逆流萃取, 镍的萃取率达到 98. 7%, 其他杂质金属的萃取率基本都在 5% 以下。

2) 对含镍 2. 875 g/L 的负载有机相采用 0. 75 mol/L 的 H_2SO_4 反萃, 三级逆流反萃即可将 98. 2% 的镍反萃下来, 反萃后有机相中镍的质量浓度低于 0. 1 g/L。

参考文献:

- [1] Watling H R. The bioleaching of nickel-copper sulfides [J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 91 (1/2/3/4): 70 - 88.
- [2] 刘大星. 从红土矿中回收镍、钴技术的进展 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2002 (3): 6 - 12.
(Liu Da-xing. Recent development in nickel and cobalt recovery technologies from laterite [J]. *Nonferrous Metals (Smelting Section)*, 2002 (3): 6 - 12.)
- [3] Shen Y F, Xue W Y, Niu W Y. Recovery of Co (II) and Ni (II) from hydrochloric acid solution of alloy scrap [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18 (5): 1262 - 1268.
- [4] 肖超, 肖连生. 钴、镍萃取分离原理与方法 [J]. 湿法冶金, 2010, 29 (4): 225 - 228.
(Xiao Chao, Xiao Lian-sheng. Theory of solvent extraction separation of cobalt and nickel [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2010, 29 (4): 225 - 228.)
- [5] Preston J S. A-substituted oxime extractants-II extraction of Cu (II), Ni (II), Co (II) and Fe (II) by aliphatic α -hydroxyimino ketones and α -dioximes [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1975, 37 (5): 1235 - 1242.
- [6] Flett D S, West D W. Extraction of metal ions by LIX 63/ carboxylic acid mixtures [C]// International Solvent Extraction Conference. Hague, 1971: 214 - 223.
- [7] Preston J S. Solvent extraction of base metals by mixtures of organophosphorus acids and non-chelating oximes [J]. *Hydrometallurgy*, 1983, 10 (2): 187 - 204.
- [8] Redden L D, Groves R D. The extraction of nickel with aliphatic oximes [J]. *Separation Science and Technology*, 1993, 28 (1/2/3): 201 - 205.
- [9] Preston J S, du Preez A C. Synergistic effects in the solvent extraction of some divalent metals by mixtures of versatic 10 acid and pyridinecarboxylate esters [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1994, 61: 159 - 165.
- [10] Preston J S, du Preez A C. The solvent extraction of nickel from acidic solutions using synergistic mixtures containing pyridinecarboxylate esters. Part 1: systems based on organophosphorus acids [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1996, 66: 86 - 94.
- [11] Preston J S, du Preez A C. Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines [J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 58 (3): 239 - 250.
- [12] Du Preez A C, Preston J S. Separation of nickel and cobalt from calcium, magnesium and manganese by solvent extraction with synergistic mixtures of carboxylic acids [J]. *Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy*, 2004, 104 (6): 333 - 338.
- [13] Cheng C Y. Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime [J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 84 (1/2): 109 - 117.
- [14] Cheng C Y, Keith R B, Zhang W S, et al. Recovery of nickel, cobalt, copper and zinc in sulphate and chloride solutions using synergistic solvent extraction [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, 24 (2): 237 - 248.
- [15] 黄小卫, 李建宁, 张永奇, 等. P204 - P507 在酸性硫酸盐溶液中对 Nd^{3+} 和 Sm^{3+} 的协同萃取 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18 (2): 366 - 371.
(Huang Xiao-wei, Li Jian-ning, Zhang Yong-qi, et al. Synergistic extraction of Nd^{3+} and Sm^{3+} from P204-P207 in sulfuric acid medium [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18 (2): 366 - 371.)