

红土镍矿浸出液中钴、锰、铁的协同萃取

明键伟¹, 卢苏军³, 宛顺磊¹, 张峰瑞¹, 郭勇², 卢晓锋², 李亦婧²

(1. 镍钴资源综合利用国家重点实验室, 甘肃 金昌 737100;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730030;

3. 金川集团股份有限公司, 甘肃 金昌 737100)

摘要:将 P204 与 Cyanex272 构成混合萃取剂用于萃取红土镍矿浸出液中的 Co、Mn、Fe。系统研究了协同萃取的最优萃取剂比例、水相 pH 值、萃取平衡时间、萃取温度及反萃的最合适酸浓度。结果表明, 有机相比 P204 : Cyanex272 : TBP : 磺化煤油 = 5 : 15 : 5 : 75, 待处理溶液 pH 值为 4.5、萃取温度 60 °C、平衡时间 8 min 为最佳萃取条件; 反萃工序中, 采用 50 g/L 的 H₂SO₄ 溶液反萃钴, 110 g/L 的 H₂SO₄ 溶液反萃锰, 7 mol/L 的 HCl 溶液反萃铁可获得较好的反萃效果。

关键词:溶剂萃取; 协同萃取; 红土镍矿; 硫酸镍

中图分类号: TF 815

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2020)02-0041-05

Cooperative Extraction of Cobalt, Manganese and Iron from Laterite Nickel Ore

MING Jianwei¹, LU Sujun³, WAN Shunlei¹, ZHANG Fengrui¹,
GUO Yong², LU Xiaofeng², LI Yijing²

(1. State Key Laboratory of Nickel and Cobalt Resources Comprehensive Utilization, Jinchang 737100, China;

2. Lanzhou Institute of Chemical and Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730030, China;

3. Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737100, China)

Abstract: A mixed extractant composed of P204 and Cyanex272 was used to extract Co, Mn and Fe in laterite nickel leaching solution. The optimal extraction agent ratio, pH value of aqueous phase, extraction equilibration time, extraction temperature, and the most suitable acid concentration for back extraction were studied systematically. The results show that the optimum synergistic extraction is obtained under the conditions: the volume ratio of P204 : Cyanex272 : TBP : sulfonated kerosene is 5 : 15 : 5 : 75, pH value of the solution to be treated is 4.5, the extraction temperature is 60 °C, and extraction time is 8 min. In the process of stripping, Co can be stripped effectively by sulfuric acid at a concentration of 50 g/L, Mn can be stripped effectively by sulfuric acid at a concentration of 110 g/L, and Fe can be stripped effectively by HCl at a concentration of 7 mol/L.

Key words: solvent extraction; cooperative extraction; laterite nickel ore; nickel sulfate

镍在国民经济中占重要地位, 是重要的战略性资源, 用途非常广泛^[1-6]。中国镍金属储量不足世界

的 4%, 高品位硫化镍矿几近枯竭^[7-8], 低品位红土镍矿的镍提纯技术受到广泛关注^[9-12]。红土镍矿经

收稿日期: 2019-06-24

基金项目: 镍钴资源综合利用国家重点实验室项目(2019620001000141)

Fund: Supported by Open Foundation of State Key Laboratory of Nickel and Cobalt Resources Comprehensive Utilization(2019620001000141)

作者简介: 明键伟(1981—), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为无机化学。

通信作者: 李亦婧(1989—), 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向为分析化学。

引用格式: 明键伟, 卢苏军, 宛顺磊, 等. 红土镍矿浸出液中钴、锰、铁离子的协同萃取 [J]. 有色金属工程, 2020, 10(2): 41—45.

MING Jianwei, LU Sujun, WAN Shunlei, et al. Cooperative Extraction of Cobalt, Manganese and Iron from Laterite Nickel Ore [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(2): 41—45.

过一系列浸出和净化操作后得到的硫酸镍初级液中含有微量的铁、钴、锰杂质^[13]。为确保电镍产品质量,需要对硫酸镍初级液进行深度净化处理,将铁、钴、锰含量降低至 0.001 g/L 以下。

萃取净化法具有生产工艺及设备简单、能耗低、原料消耗少等优点^[14-18]。二(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸(Cyanex272)具有优异的镍钴分离效率,但是 Cyanex272 对锰的萃取效果则不如二(2-乙基己基)磷酸酯(P204)^[19],为获得最佳的除杂效果,本文研究将 Cyanex272 与 P204 联合使用得到协同萃取体系,以磺化煤油作为稀释剂,同时加入磷酸三丁酯(TBP)防止乳化,系统考察了萃取剂组成、水相 pH 值、萃取平衡时间对 Co、Mn、Fe 萃取率的影响,同时考察了反萃溶液酸度对反萃率的影响。

1 实验

1.1 原料与试剂

萃取剂 P204 纯度为 95%,Cyanex272 纯度为 85%。稀释剂磺化煤油乳化剂 TBP 均为分析纯。

待处理溶液即硫酸镍初级液中镍、铁、钴、锰的质量浓度分别为 60、0.035、0.050、0.035 g/L。

1.2 实验方法

将 P204、Cyanex272、磺化煤油与 TBP 配制成所需要浓度,充分混匀后备用。采用浓度为 10 mol/L 的 NaOH,按照皂化率 50%皂化萃取剂,皂化时间 30 min。量取一定体积的料液和皂化后的萃取剂置于分液漏斗中,根据实验条件在恒温水浴振荡器中匀速振荡,完成萃取后,静置分相并放出萃余液。采用原子吸收光谱仪测定萃余液中各元素浓度,计算萃取率。

金属萃取率按式(1)计算。

$$E = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{C_1 V_1} \times 100\% \quad (1)$$

E 表示金属萃取率; C_1 、 C_2 分别表示萃取原料液和萃余液中金属的质量浓度, g/L; V_1 、 V_2 分别表示萃取原料液和萃余液体积, L。

2 结果与讨论

2.1 有机相配比对 Co、Mn、Fe 萃取的影响

待萃取溶液为硫酸镍初级液, pH 值为 4.5。P204、Cyanex272、TBP 与磺化煤油体积比见表 1。一级萃取时, O/A=1/1、萃取温度 60 °C、萃取时间 4 min、澄清时间 5 min, 有机相配比对金属萃取率的影响如图 1 所示。

表 1 萃取体系有机相组成

Table 1 Composition of organic phase of extraction system

No.	P204 : Cyanex272 : TBP : Sulfonated kerosene (V/V)
1	15 : 5 : 5 : 75
2	12 : 8 : 5 : 75
3	10 : 10 : 5 : 75
4	8 : 12 : 5 : 75
5	5 : 15 : 5 : 75
6	2 : 18 : 5 : 75

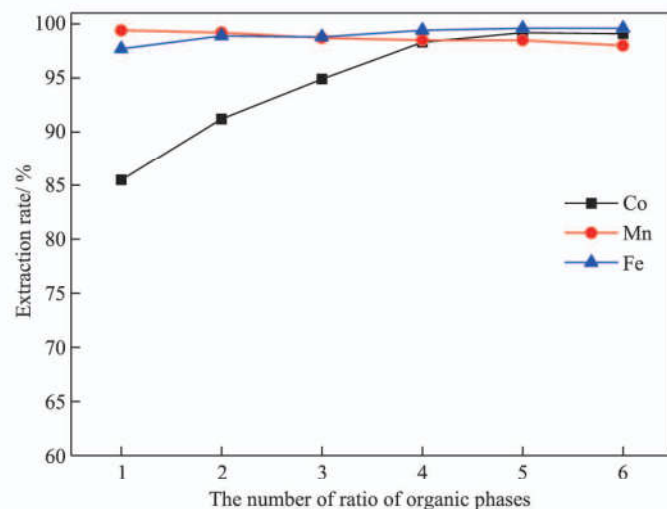


图 1 萃取剂比对金属离子萃取率的影响

Fig. 1 Effect of extraction agent ratio on metal ion extraction rate

从图 1 可知,其他条件不变,随着有机相中 Cyanex272 含量的增加,Co、Fe 的萃取率逐渐增加,而 Mn 的萃取率则有下降趋势。说明不同比例的混合有机体系对 Co、Fe 的萃取率呈现不同程度的正协同效应,而且随着 Cyanex272 比例的增大,正协同萃取效应呈正向增大趋势。然而,由于 P204 对锰的萃取性能优于 Cyanex272,因此降低 P204 比例会导致 Mn 萃取率降低,综合考虑三种杂质的萃取效率,选择 5 号配比作为萃取 Co、Mn、Fe 的最佳比例。

2.2 水相 pH 值对 Co、Mn、Fe 萃取的影响

将 P204、Cyanex272、TBP、磺化煤油按表 1 配比 5 进行混合,其他条件同 2.1 节。采用适当浓度的氢氧化钠溶液与稀硫酸调节硫酸镍初级液的 pH 值,考察水相 pH 值对金属萃取率的影响,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,当水相 pH 值为 2.0~4.5 时,Co 的萃取率随水相 pH 值的增大逐渐增大,由 62% 升高至 99%;当 pH 值等于 2.0 时,Mn 的萃取效果较差,萃取率仅有 22%,随着 pH 值的不断升高,Mn 的萃取率也随之增大,当 pH 值为 4.5 时,Mn 的萃取率为 99.2%;Fe 在低 pH 值下也具有较高的萃取率,当 pH 值为 2.0 时其萃取率为 89.5%,随着 pH 值的升高,Fe 的萃取率缓慢增大,当 pH 值

为 3.0 时,Fe 萃取率达到最高 99.6%,但之后 pH 值继续升高对 Fe 的萃取率影响不大。由于溶液 pH 值高于 5.0 后硫酸镍溶液中的 Ni^{2+} 容易水解生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀,因此不再考察溶液 pH 值 >4.5 条件下的萃取情况,将水相的初始 pH 值定为 4.5。

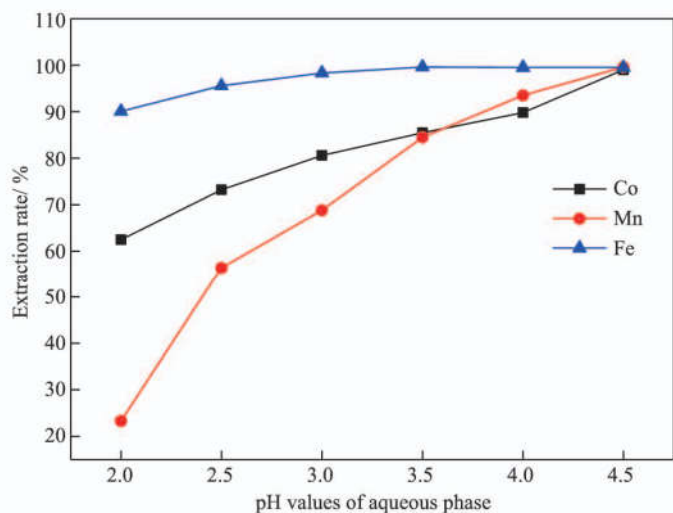


图2 水相 pH 值对金属离子萃取率的影响

Fig. 2 Effect of initial aqueous phase pH values on extraction rate

2.3 萃取时间对 Co、Mn、Fe 萃取的影响

将 P204、Cyanex272、TBP、磺化煤油按表 1 配比 5 进行混合,其他条件同 2.1 节。考察萃取时间对金属萃取率的影响,结果如图 3 所示。

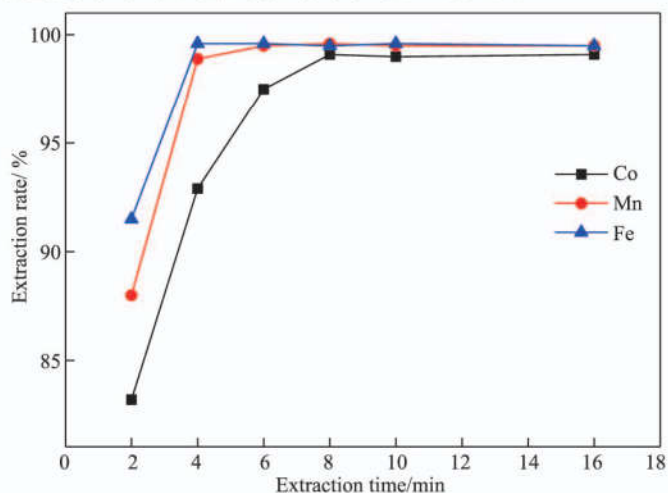


图3 萃取时间对金属离子萃取率的影响

Fig. 3 Effect of extraction time on extraction rate

从图 3 可以看出,随着混合时间的增加,Co、Mn、Fe 的萃取率均逐渐增加,当萃取时间达到 4 min 后,Mn、Fe 的萃取率不再变化,说明混合时间为 4 min 时,Mn、Fe 的萃取已经基本达到平衡,而 Co 的萃取率随着时间的增加则继续增大,直到混合时间为 8 min 以后,Co 的萃取率不再变化,因此萃取混合时间选择为 8 min。

2.4 萃取温度对 Co、Mn、Fe 萃取的影响

将 P204、Cyanex272、TBP、磺化煤油按表 1 配

比 5 进行混合,其他条件同 2.1 节。将水相与有机相先加热至一定温度,再进行混合,考察萃取温度对金属萃取率的影响,结果如图 4 所示。

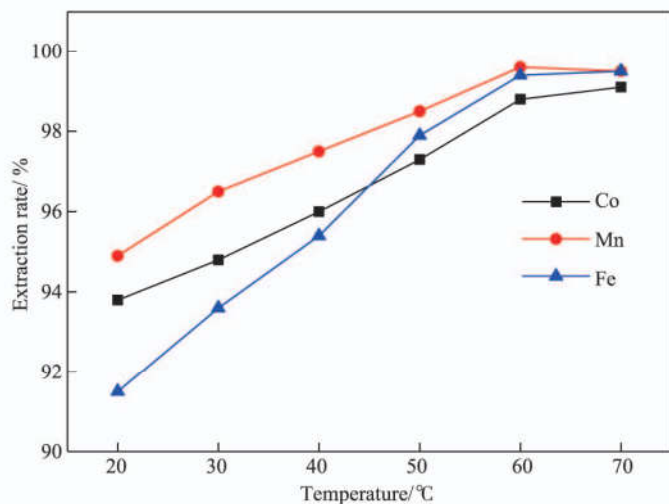


图4 萃取温度对金属离子萃取率的影响

Fig. 4 Effect of extraction temperature on metal ion extraction rate

从图 4 可以看出,随着萃取温度的升高,Co、Mn、Fe 的萃取率逐渐增大,当温度达到 60 °C 后,继续升高萃取温度,Co、Mn、Fe 的萃取率则基本不变,因此最佳萃取温度定为 60 °C。

2.5 反萃

2.5.1 反萃钴

萃取后的有机相中 Co、Mn、Fe 的含量分别为 0.049、0.347、0.348 g/L。采用硫酸溶液对钴进行反萃,在 O/A 为 4/1、反萃温度 25 °C、搅拌时间 5 min 条件下,考察硫酸浓度对钴反萃率的影响,结果如图 5 所示。

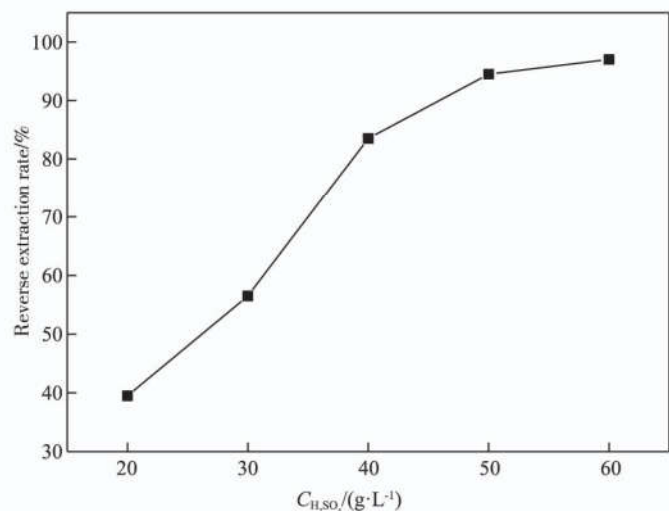


图5 硫酸浓度对钴反萃率的影响

Fig. 5 Effect of sulfuric acid concentration on Co reverse extraction rate

从图 5 可以看出,钴的反萃率随着硫酸浓度的增大而增大,当硫酸浓度为 50 g/L 时,钴的反萃率超过 95 %,而继续增大硫酸浓度,反萃率上升不明

显,因此采用 50 g/L 的硫酸溶液对钴进行反萃。

2.5.2 反萃锰

采用硫酸溶液作为反萃剂,对钴反萃后液中的锰进行反萃。在 O/A 为 4/1、反萃温度 25 ℃、搅拌时间 5 min 条件下,考察硫酸浓度对锰反萃率的影响,结果如图 6 所示。

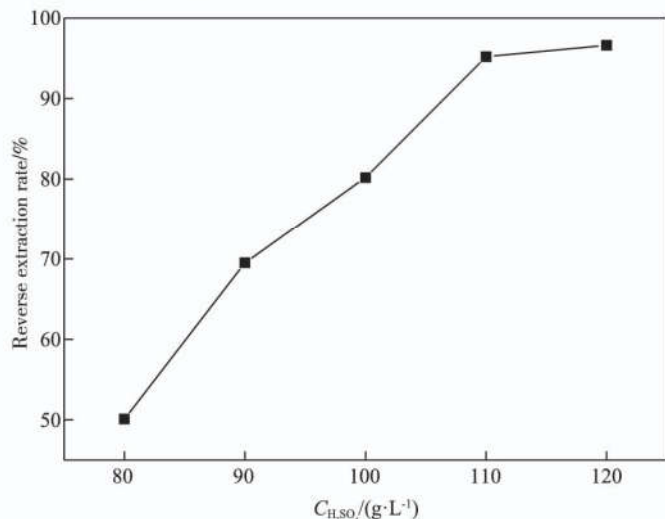


图 6 硫酸浓度对锰反萃率的影响

Fig. 6 Effect of sulfuric acid concentration on manganese reverse extraction rate

从图 6 可以看出,随着硫酸浓度的增大,锰的反萃率也相应提高,当硫酸浓度为 110 g/L 时,锰的反萃率已达到 95%,因此采用浓度为 110 g/L 的硫酸对锰进行反萃。

2.5.3 反萃铁

由于 P204 和 Cyanex272 对 Fe^{3+} 的结合能力较强,导致 Fe^{3+} 的反萃取较为困难,需使用高浓度的盐酸溶液,在高浓度 H^+ 氛围下,Fe 可与 Cl^- 生成较稳定的四面体配合物 $FeCl_4^-$ 而溶于水相^[20]。在 O/A 比为 2/1、反萃温度 25 ℃、搅拌时间 5 min 条件下,考察盐酸浓度对铁反萃率的影响,结果如图 7 所示。

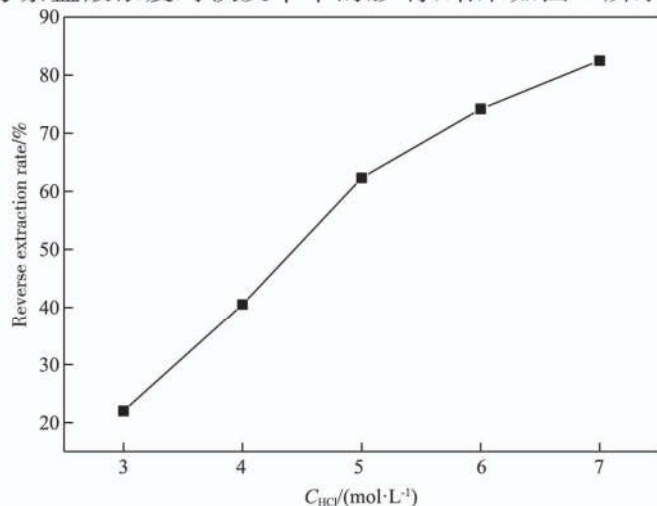


图 7 盐酸浓度对铁反萃率的影响

Fig. 7 Effect of HCl concentration on iron reverse extraction rate

从图 7 可以看出,随着盐酸浓度的增大,铁的反萃率呈现明显上升的趋势,当盐酸浓度为 7 mol/L 时,铁的反萃率可达到 83%。综合考虑,盐酸浓度定为 7 mol/L。

3 结论

1) P204 与 Cyanex272 组合使用对硫酸镍溶液中钴锰铁的反萃取可达到协同萃取效果。协同萃取体系对红土镍矿浸出的分离存在正协同效应。采用这种协同萃取方法可获得较高的萃取率,具备工业化应用的潜力。

2) 最佳萃取工艺条件为:有机相比 P204 : Cyanex272 : TBP : 磺化煤油 = 5 : 15 : 5 : 75,待处理溶液 pH 值 4.5、萃取温度 60 ℃、平衡时间 8 min。

3) 最佳反萃条件为:采用 50 g/L 的 H_2SO_4 溶液反萃钴,110 g/L 的 H_2SO_4 溶液反萃锰,7 mol/L 的 HCl 溶液反萃铁。

参考文献:

- [1] 王睿. 镍基高温合金的研究和应用[J]. 当代化工研究, 2017(7):50-51.
WANG Rui. Research and application of nickel-based high temperature alloy[J]. Chemical Intermediate, 2017(7): 50-51.
- [2] 陈云贵,周万海,朱丁. 先进镍氢电池及其关键电极材料[J]. 金属功能材料,2017,24(1):1-24.
CHEN Yungui, ZHOU Wanhai, ZHU Ding. Advanced Ni/MH batteries and electrode materials [J]. Metallic Functional Materials, 2017,24(1):1-24.
- [3] 荣国器. 镍合金的性能和用途[J]. 材料导报,1992(3):16-23.
RONG Guoqi. Properties and applications of nickel alloys[J]. Material Reports, 1992(3):16-23.
- [4] 薛琳,刘红梅,刘东兵,等. 镍催化剂的结构特征及其催化甲烷二氧化碳重整反应[J]. 石油化工,2018,47(10): 1036-1043.
XUE Lin, LIU Hongmei, LIU Dongbing, et al. Structural characterization of Ni catalyst and its catalytic performance for methane reforming with CO_2 [J]. Petrochemical Technology, 2018,47(10):1036-1043.
- [5] 臧丹丹,何峰,范志强,等. 烯烃聚合用耐热型(α -二亚胺)镍催化剂的进展[J]. 合成树脂及塑料,2015,32(2):71-74.
ZANG Danan, HE Feng, FAN Zhiqiang, et al. Progress in thermal-stable (α -diimine) nickel catalyst for olefin polymerization[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2015,32(2):71-74.

- [6]鲁道荣,付文杰,詹子明,等. 钴棒表面 Co-Ni 合金电镀及耐蚀性能研究[J]. 表面技术,2016,45(12):154-160.
- LU Daorong, FU Wenjie, ZHAN Ziming, et al. Electroplating and corrosion resistance of Co-Ni alloy coating on cobalt rod[J]. Surface Technology, 2016, 45(12): 154-160.
- [7]王元刚. 中国镍资源开发现状与可持续发展策略及其关键技术[J]. 世界有色金属,2018(18):168-169.
- WANG Yuangang. Development status and sustainable development strategy of nickel resources in China and its key technologies[J]. World Nonferrous Metals, 2018(18): 168-169.
- [8]张亮,杨卉芃,冯安生,等. 全球镍矿资源开发利用现状及供需分析[J]. 矿产保护与利用,2016(1):64-69.
- ZHANG Liang, YANG Huipeng, FENG Ansheng, et al. Study on current situation and analysis of supply and demand of global nickel resource[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2016(1):64-69.
- [9]杨玮娇,马保中,蒋兴明,等. 褐铁型红土镍矿活化预处理后选择性浸出镍钴[J]. 有色金属(冶炼部分),2018(1):16-19.
- YANG Weijiao, MA Baozhong, JIANG Xingming, et al. Selective leaching of nickel and cobalt from limonite laterite after activation pretreatment [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(1):16-19.
- [10]王晓平,孙体昌,李召春,等. 还原剂对低品位红土镍矿选择性还原过程的影响[J]. 稀有金属,2018,42(9):970-977.
- WANG Xiaoping, SUN Tichang, LI Zhaochun, et al. Selective reduction process of low-grade laterite nickel ore with reductants [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2018, 42(9):970-977.
- [11]聂超群,王旭滨,李博,等. 红土镍矿浸出液除杂制备氢氧化镍[J]. 过程工程学报,2019,19(4):721-727.
- NIE Chaoqun, WANG Xubin, LI Bo, et al. Impurity removal from leaching solution of laterite nickel ore and preparation of nickel hydroxide[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(4):721-727.
- [12]王宇斌,彭祥玉,张小波,等. 基于正交实验的红土镍矿酸浸条件优化[J]. 无机盐工业,2017,49(6):29-32.
- WANG Yubin, PENG Xiangyu, ZHANG Xiaobo, et al. Optimization of nickel laterite acid leaching conditions based on orthogonal experiment[J]. Inorganic Chemical Industry, 2017, 49(6):29-32.
- [13]李丹. 褐铁型红土镍矿硫酸高压浸出的研究[J]. 矿冶,2015,24(6):66-71.
- LI Dan. The study on high pressure sulfuric acid leaching of limonitic laterite ore [J]. Mining and Metallurgy, 2015, 24(6):66-71.
- [14]徐志刚,季尚军,王朝华,等. 溶液中镍钴萃取分离技术研究状况[J]. 湿法冶金,2018,37(5):342-348.
- XU Zhigang, JI Shangjun, WANG Zhaozhua, et al. Review on separation of nickel and cobalt in solution by solvent extraction technology [J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(5):342-348.
- [15]王靖坤,高凯,许万祥,等. P507 萃取分离镍钴工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2018(8):19-22.
- WANG Jingkun, GAO Kai, XU Wanxiang, et al. Study on extraction separation of nickel and cobalt with P507 [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(8):19-22.
- [16]曾理,孙振,关文娟,等. P204/4PC 新协萃体系萃取分离镍与锰镁钙[J]. 东北大学学报(自然科学版),2018,39(10):1428-1432.
- ZENG Li, SUN Zhen, GUAN Wenjuan, et al. Separation of nickel from manganese, magnesium and calcium using synergistic solvent extraction system of P204/4PC [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2018, 39(10):1428-1432.
- [17]桑椿媛,宁志强,谢宏伟,等. Cyanex272 深度净化氯化镍溶液除去杂质钴的研究[J]. 稀有金属,2019,43(6):645-651.
- SANG Chunyuan, NING Zhiqiang, XIE Hongwei, et al. Removal of impurity cobalt by Cyanex 272 deep purification of nickel chloride solution [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, 43(6):645-651.
- [18]王靖芳,杨文斌,马贵斌,等. 2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)脂萃取铜(II)、钴(II)、镍(II)的研究[J]. 山西大学学报(自然科学版),1987(2):71-77.
- WANG Jingfang, YANG Wenbin, MA Guibin, et al. Study on extraction of copper (II), cobalt (II) and nickel (II) with mono (2-ethyl hexyl) 2-ethyl hexyl phosphonate [J]. Journal of Shanxi University (Natural Science Edition), 1987(2):71-77.
- [19]DEVI N B, NATHSARMA K C, CHAKRAVORTTY V. Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272 [J]. Hydrometallurgy, 2000, 54(2/3): 117-131.
- [20]高腾飞,刘勇奇,谭群英,等. 用配合还原反萃取法从 P204 有机相中去除 Fe(III) [J]. 湿法冶金,2018,37(5):411-415.
- GAO Tengfei, LIU Yongqi, TAN Qunying, et al. Stripping of Fe (III) from P204 by complexation and reducing [J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(5):411-415.