

用 P204+N235 联合萃取分离氯化镍溶液中的镍钴

吉永亮,陈胜利,李瑞基,李改变,卢建波,房春娟,梁鹏飞,王世荣

(金川集团股份有限公司,甘肃 金昌 737100)

摘要:研究了以二(2-乙基己基)膦酸(P204)和三异辛胺(N235)为萃取剂联合萃取氯化镍溶液中的镍、钴,考察了有机相 P204 体积分数、相比、料液 pH、皂化率、N235 体积分数、 Cl^- 质量浓度、反应温度对氯化镍溶液净化除杂的影响。结果表明:用 P204 萃取除杂后再用 N235 从 P204 萃余液中萃取分离钴镍,在 P204 体积分数 20%、相比 $V_{\text{O}}/V_{\text{A}}=1.5/1$ 、料液 $\text{pH}=3.5$ 、皂化率 50%、反应温度 40~50 °C,以及 N235 体积分数 16%、相比 $V_{\text{O}}/V_{\text{A}}=1.2/1$ 、反应温度 40~50 °C、P204 萃余液 $\text{pH}=3.0$ 、 Cl^- 质量浓度 ≥ 280 g/L 及盐酸酸化浓度 3 mol/L 条件下,萃余液中 Ni^{2+} 质量浓度为 218.10 g/L, Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 和 Zn^{2+} 质量浓度分别为 1.1、1.2、1.0 和 0.1 mg/L,能满足生产高品质电积镍的阴极液要求。

关键词:镍;P204;N235;氯化体系;联合萃取;净化;除杂

中图分类号:TQ016.1

文献标识码:A

文章编号:1009-2617(2024)04-0425-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.04.011

目前,在镍钴湿法冶金行业中,电镍的生产方法主要有传统可溶阳极电解工艺和不溶阳极电积工艺。其中,电积工艺主要在硫酸体系和氯化体系中进行。氯化体系电积镍工艺因具有工艺流程短、产品质量高、生产运行成本低等优势而受到越来越多关注^[1]。电积镍生产过程中的溶液净化工序至关重要,主要方法包括溶剂萃取法、化学沉淀法、离子交换法、吸附法和浮选法等。其中,溶剂萃取法因具有深度净化效果好、工艺流程简单、回收率高及自动化装备水平高等优点,已在镍钴分离中得到广泛应用^[2]。

Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 和 Zn^{2+} 等金属离子在氯化体系中通常以络阴离子 $[\text{MeCl}_4]^{-}$ 形式存在,因此,国内外一些企业对 N235 萃取剂分离镍钴开展了研究和生产实践^[3]。如挪威^[4]、日本^[5]某工厂因原料中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等杂质离子浓度较低,采用 N235 进行镍钴分离生产高品质电积镍;我国成都电冶厂和重庆冶炼厂以废旧电池为原料,同样采用 N235 萃取剂进行镍钴分离。目前,将 N235 用作萃取剂虽在实际生产

及试验中取得了一定研究成果^[6],但针对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等杂质离子浓度较高的高杂镍精矿,单一的 N235 萃取剂在萃取过程中易发生“锌中毒”而破坏其萃取性能^[7],同时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 不断富集还易造成管道、阀门及设备故障。因此,试验以高杂镍精矿为原料,经氯气浸出、除铜、除铁工艺处理后,研究了通过 P204+N235 联合萃取工艺生产高品质电积镍,避免单一 N235 萃取剂的局限性,进一步提高产品质量,降低生产运行成本。

1 试验部分

1.1 原料、试剂及仪器

原料:取自某冶炼厂,镍精矿氯气浸出液经沉铜后所得除铜后液,主要化学组成见表 1。

试剂:萃取剂 P204 和稀释剂轻质白油料,由郑州德源精细化学品有限公司提供;99% N235 萃取剂,由上海莱雅仕化工有限公司提供;31% 工业盐酸、32% 氢氧化钠,由金川公司化工新材料氯碱事业部提供。

收稿日期:2024-04-08

第一作者简介:吉永亮(1993—),男,硕士,二级工程师,主要研究方向为湿法冶金。

通信作者简介:房春娟(1991—),女,硕士,二级工程师,主要研究方向为检化验分析。E-mail:1042974521@qq.com。

表 1 料液的主要化学组成

									g/L
Ni ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	As ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Cl ⁻
227.19	0.071	0.002 6	2.24	0.004 6	0.000 17	0.62	0.34	0.11	354.16

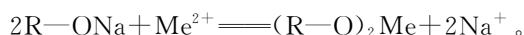
仪器:CWL50-M 小型混合澄清萃取箱,郑州天一萃取科技有限公司;HD06-DB-3EFS 型电加热板,北京中西华大科技有限公司;Phs-3C 型 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司;BT600-2J/YZ1515 型蠕动泵,兰格恒流泵有限公司;ICP-7400 型电感耦合等离子体发射光谱仪,美国热电公司。

1.2 试验原理及方法

1.2.1 试验原理

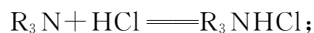
高杂镍精矿经氯气浸出后进行除铁,除铁后液先用 P204 萃取除杂,萃余液再用 N235 萃取分离镍钴^[6,8]。

P204 萃取除杂机制:



式中,Me 为金属离子,包括 Cu²⁺、Fe³⁺、Co²⁺、Zn²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Mn²⁺ 等。

N235 萃取机制:



式中,Me 为金属离子,包括 Cu²⁺、Fe³⁺、Co²⁺ 和 Zn²⁺ 等。

1.2.2 试验方法

1)P204 萃取除杂。在有机相组成 20%P204+80%稀释剂、相比 V_O/V_A=1.5/1、皂化率 50%、料液 pH=3.5、反应温度 40~45 °C 条件下,用 P204 萃取去除试验原料中的杂质。反萃取段洗镍钴酸并入萃余液,洗铁酸按废液处理。分析 P204 萃余液、P204 负载有机相、洗镍钴酸和洗铁酸中金属离子浓度。

2)N235 镍钴分离。在有机相组成 16%N235+14%异辛醇+70%稀释剂、相比 V_O/V_A=1.2/1、料液中[Cl⁻]≥280 g/L、反应温度 40~45 °C 条件下,用 N235 萃取分离 P204 萃余液中的镍钴。反萃取段洗镍酸外排(实际生产中返回浸出系统),洗钴段氯化钴溶液外排(实际生产中送钴系统),洗杂段溶液按废水处理。测定 N235 萃余液、N235 负载有机相、洗镍酸、洗钴酸和洗铁酸中金属离子浓度,计算萃取率(η)。计算公式为:

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \times 100\%.$$

式中:ρ₀—金属离子初始质量浓度,mg/L;ρ₁—萃余液中金属离子质量浓度,mg/L。

2 试验结果与讨论

2.1 P204 萃取除杂

2.1.1 有机相中 P204 体积分数对除杂的影响

相比 V_O/V_A=1.5/1,皂化率 50%,料液 pH=3.5,反应温度 40~50 °C,有机相中 P204 体积分数对萃取除杂的影响试验结果如图 1 所示。

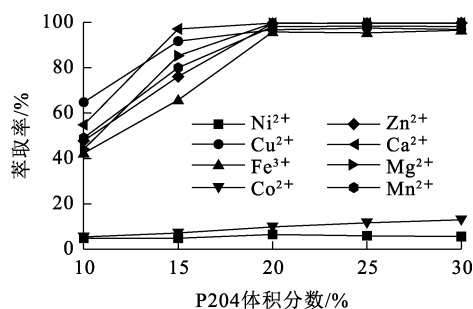


图 1 P204 体积分数对萃取除杂的影响

由图 1 看出,P204 对溶液中杂质金属离子 Cu²⁺、Fe³⁺、Zn²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Mn²⁺ 具有选择性萃取性能,随有机相中 P204 体积分数增大,杂质金属离子萃取率也随之升高,P204 体积分数为 20%时,杂质金属离子萃取率基本达最大,均大于 96%,而此时 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 萃取率分别为 6.44% 和 9.82%;随 P204 体积分数继续增大,杂质金属离子萃取率基本保持不变或略有降低。考虑到 P204 体积分数过大会造成萃取剂消耗增加,生产成本升高,镍钴损失增加,因此,选择有机相中最佳 P204 体积分数为 20%。

2.1.2 相比对除杂的影响

有机相中 P204 体积分数 20%,皂化率 50%,料液 pH=3.5,反应温度 40~50 °C,相比 V_O/V_A 对 P204 萃取除杂的影响试验结果如图 2 所示。可以看出,随 V_O/V_A 增大,P204 对溶液中 Cu²⁺、Fe³⁺、Zn²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Mn²⁺ 杂质金属离子萃取率也随之升高,V_O/V_A 增至 1.5/1 时,P204 对杂质金属离子萃取率均大于 96%,此时,Ni²⁺、Co²⁺ 萃取率分别为 5.08% 和 5.80%;继续增大 V_O/V_A,

杂质金属离子萃取率基本保持不变,表明杂质金属离子几乎全部被 P204 萃取。因此,选择最佳相比为 $V_O/V_A=1.5/1$ 。

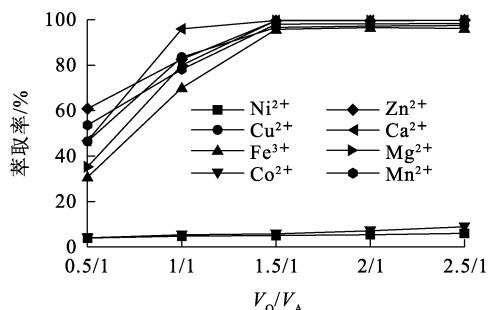


图 2 相比 V_O/V_A 对萃取除杂的影响

2.1.3 皂化率对除杂的影响

有机相中 P204 体积分数 20%, 相比 $V_O/V_A=1.5/1$, 料液 pH=3.5, 反应温度 40~50 °C, 皂化率对 P204 萃取除杂的影响试验结果如图 3 所示。

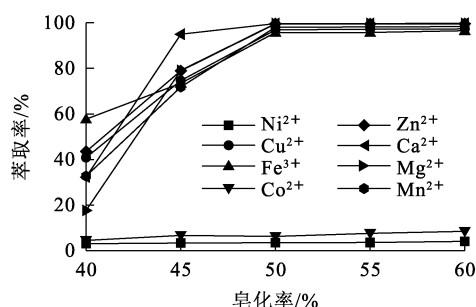


图 3 皂化率对萃取除杂的影响

由图 3 看出:随皂化率升高,P204 对溶液中 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Mn^{2+} 杂质金属离子萃取率升高,在皂化率升至 50% 时,基本达最大;继续升高皂化率,杂质金属离子萃取率基本保持不变。P204 萃取反应原理是羟基上的氢与溶液中金属阳离子之间进行交换。但未进行皂化或者皂化率较低的 P204 与杂质金属离子反应会释放出大量 H^+ , 从而抑制萃取反应正向进行,造成杂质萃取率较低。而 P204 充分皂化后不仅能增加萃取剂活性,还可在反应过程中维持 pH 稳定^[9];但皂化率过高,不利于

两相分离,同时会导致有机相黏性增加,造成水相夹带有机相升高,增加有机相损耗,使生产成本增大。因此,选择最佳 P204 皂化率为 50%。

2.1.4 料液 pH 对除杂的影响

料液 pH 对 P204 萃取能力影响较大,所以控制适当 pH 条件对杂质萃取率有显著的影响^[10]。有机相中 P204 体积分数 20%, 相比 $V_O/V_A=1.5/1$, 皂化率 50%, 反应温度 40~50 °C, 料液 pH 对 P204 萃取除杂的影响试验结果如图 4 所示。

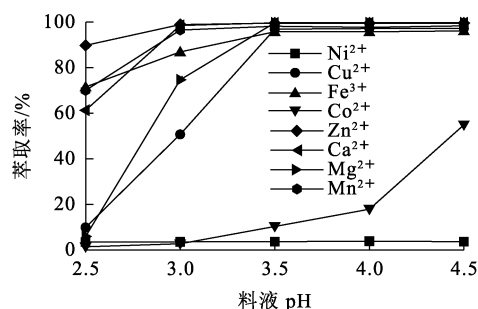


图 4 料液 pH 对萃取除杂的影响

由图 4 看出:随料液 pH 升高,P204 对溶液中 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Mn^{2+} 杂质金属离子萃取率随之升高,在 pH=3.5 时,杂质金属离子萃取率均大于 96.5%。这主要归因于 P204 为磷酸类萃取剂,随 pH 降低,P204 与杂质金属离子的反应会受到抑制^[11]。pH=3.5 时, Co^{2+} 萃取率为 10.27%, Ni^{2+} 萃取率为 3.25%;pH 继续升高, Ni^{2+} 萃取率变化不大,但 Co^{2+} 萃取率显著上升,而杂质金属离子萃取率变化不大。为避免造成有价金属钴的损失,选择最佳料液 pH=3.5。

2.2 N235 萃取分离镍钴

N235 在氯化盐体系中对镍钴的萃取分离效果较好,同时还能进一步萃取 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 等杂质离子。试验采用 N235 萃取剂对 P204 萃余液进行镍钴的萃取分离,同时对杂质金属离子进一步净化除杂,并考察 N235 体积分数、相比 V_O/V_A 、P204 萃余液 pH、 Cl^- 质量浓度、盐酸酸化浓度对 N235 萃取分离镍钴的影响。P204 萃余液的主要化学成分见表 2。

表 2 P204 萃余液的主要化学成分

										g/L
Ni^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	As^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Cl^-	
222.35	0.002 2	0.001 1	2.04	0.000 2	0.000 12	0.002	0.001 2	0.002 1	312.25	

2.2.1 N235 体积分数对镍钴分离的影响

萃取相比 $V_O/V_A=1.2/1$, 反应温度 $40\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$, P204 萃余液 $\text{pH}\leq 3.0$, Cl^- 质量浓度 $\geq 280\text{ g/L}$, 盐酸酸化浓度 3 mol/L , 有机相中 N235 体积分数对 N235 萃取分离镍钴的影响试验结果如图 5 所示。

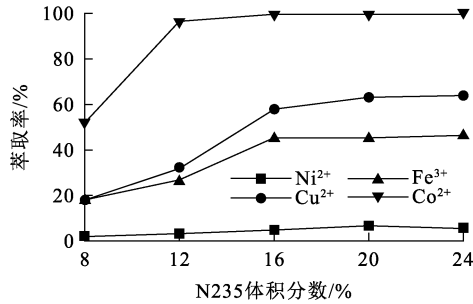


图 5 N235 体积分数对萃取分离镍钴的影响

由图 5 看出: 随有机相中 N235 体积分数增大, Co^{2+} 萃取率相较其他金属离子明显升高; N235 体积分数增至 16% 时, Co^{2+} 萃取率可达 99.95%, 而 Ni^{2+} 萃取率仅为 4.73%, 此时二者可实现有效分离, 待后续分离去除 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 后, 能使氯化镍质量浓度进一步提高; 随 N235 体积分数继续增大, Co^{2+} 萃取率基本保持不变, 表明 N235 体积分数为 16% 时, 拥有足够的活性位点与 $[\text{CoCl}_4]^{n-}$ 配位结合, 达到分离溶液中钴的目的^[12]。因此, 选择有机相中最佳 N235 体积分数为 16%。

2.2.2 相比 V_O/V_A 对镍钴分离的影响

有机相中 N235 体积分数 16%, 反应温度 $40\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$, P204 萃余液 $\text{pH}\leq 3.0$, Cl^- 质量浓度 $\geq 280\text{ g/L}$, 盐酸酸化浓度 3 mol/L , 相比 V_O/V_A 对 N235 萃取分离镍钴的影响试验结果如图 6 所示。

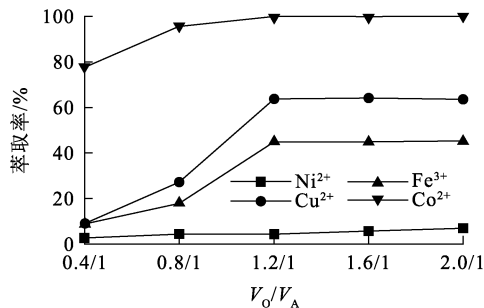


图 6 相比 V_O/V_A 对萃取分离镍钴的影响

由图 6 看出: 随有机相中 N235 体积分数增大, Co^{2+} 萃取率相较其他金属离子明显升高; $V_O/V_A=1.2/1$ 时, Co^{2+} 萃取率高达 99.95%,

Ni^{2+} 萃取率仅为 4.43%, 二者可实现有效分离; 继续增大 V_O/V_A , Co^{2+} 萃取率基本不发生变化。考虑到萃取剂消耗量及生产成本等因素, 选择 N235 最佳萃取相比 $V_O/V_A=1.2/1$ 。

2.2.3 盐酸酸化浓度对镍钴分离的影响

用 HCl 对 N235 萃取剂进行酸化处理, 通过引入 Cl^- 可形成 R_3NHCl 配位体, 配位体与 $[\text{MeCl}_4]^{n-}$ 络阴离子发生配位反应, 可实现金属离子的去除分离。因此, 在有机相中 N235 体积分数 16%、相比 $V_O/V_A=1.2/1$ 、反应温度 $40\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 、P204 萃余液中 Cl^- 质量浓度 $\geq 280\text{ g/L}$ 条件下, 考察盐酸酸化浓度对 N235 萃取分离镍钴的影响, 试验结果如图 7 所示。

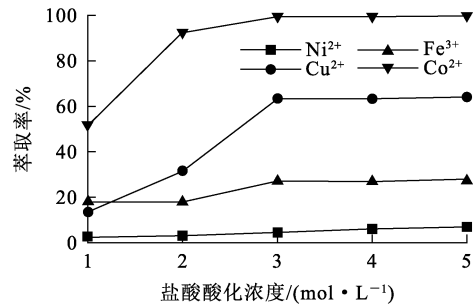


图 7 盐酸酸化浓度对萃取分离镍钴的影响

由图 7 看出, 随 N235 盐酸酸化浓度增大, Co^{2+} 萃取率也随之显著升高: 盐酸浓度增至 3 mol/L 时, Co^{2+} 萃取率达 99.74%; 继续增大盐酸酸化浓度, Co^{2+} 萃取率基本保持不变, 表明此时 N235 萃取剂与 HCl 已形成足够多的 R_3NHCl 配位体, 可与 $[\text{MeCl}_4]^{n-}$ 络阴离子的活性位点进行配位^[13]。盐酸浓度过大会造成 N235 萃余液酸度增加, 使得 N235 的 R_3NHCl 配位体与 $[\text{MeCl}_4]^{n-}$ 络阴离子之间的配位反应逆向进行^[14], 降低金属离子的萃取率, 同时高酸溶液会增加后续除铅工序的碳酸钠用量, 使生产成本增大。因此, 选择最佳盐酸酸化浓度为 3 mol/L 。

2.2.4 P204 萃余液 pH 对镍钴分离的影响

有机相中 N235 体积分数 16%, 相比 $V_O/V_A=1.2/1$, 反应温度 $40\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$, P204 萃余液中 Cl^- 质量浓度 $\geq 280\text{ g/L}$, P204 萃余液 pH 对 N235 萃取分离镍钴的影响试验结果如图 8 所示。可以看出: P204 萃余液 pH 在 $1.0\sim 3.0$ 范围内, 随 pH 升高, Co^{2+} 萃取率开始变化不大, 在 $\text{pH}>3.0$ 时呈下降

趋势。这一特征与 N235 的酸化特性一致,说明 N235 的萃取过程要求 pH 较低^[15]。试验中发现, N235 未经酸化处理直接萃取时,易形成氯化镍结晶,造成两相分离效果和流动性较差、萃取相和管道堵塞等问题,最终使产品质量下降^[16]。可见, N235 酸化处理不但能提高其萃取性能,还可抑制氯化镍结晶产生;但溶液 pH 过低或者 N235 酸化浓度过高都会造成 N235 萃余液酸度增大,增加生产成本。因此,确定最佳萃余液 pH=3.0。

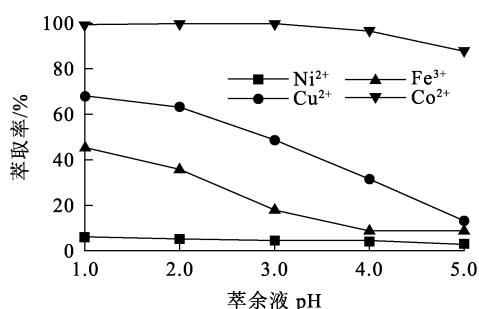


图 8 萃余液 pH 对萃取分离镍钴的影响

2.2.5 Cl⁻ 质量浓度对镍钴分离的影响

在氯化物体系中, Cl⁻ 必须达到一定浓度时才能与金属离子形成络阴离子。因此,在有机相中 N235 体积分数 16%、相比 V_O/V_A=1.2/1、反应温度 40~50 °C、P204 萃余液 pH≤3.0、盐酸酸化浓度 3 mol/L 条件下,考察 P204 萃余液中 Cl⁻ 质量浓度对 N235 萃取分离镍钴的影响,试验结果如图 9 所示。可以看出:随 P204 萃余液中 Cl⁻ 质量浓度增大,其与金属离子逐步形成了络阴离子, Co²⁺、Cu²⁺ 和 Fe³⁺ 萃取率逐渐升高; Cl⁻ 质量浓度为

200 g/L 时, Co²⁺ 和 Cu²⁺ 萃取率仅为 55% 左右, Fe³⁺ 萃取率低于 10%; Cl⁻ 质量浓度增至 280 g/L 时, Co²⁺ 萃取率达 99.95%, Ni²⁺ 萃取率为 6.51%; Cl⁻ 质量浓度继续增大, Co²⁺、Ni²⁺ 萃取率均变化较小,说明此时溶液中几乎所有杂质金属离子均以 [MeCl₄]ⁿ⁻ 络阴离子形式存在,通过 N235 萃取可得到有效去除,最终产品溶液中杂质金属离子均可达标,这与金属离子与氯离子形成 [MeCl₄]ⁿ⁻ 络阴离子的配位顺序 (Zn²⁺ > Fe³⁺ > Co²⁺ > Cu²⁺ > Fe²⁺) 有关。因此,确定 P204 萃余液中最佳 Cl⁻ 质量浓度为 280 g/L 较为适宜。

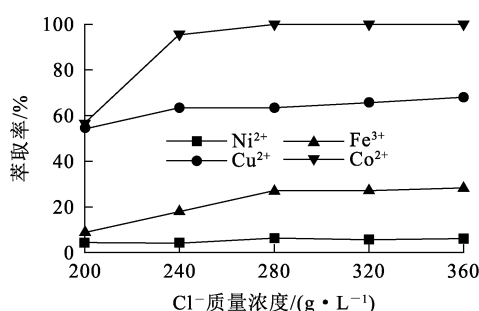


图 9 Cl⁻ 质量浓度对萃取分离镍钴的影响

2.3 综合试验

为进一步确定最佳萃取工艺参数,进行 P204+N235 联合萃取综合试验。其中, P204 萃取除杂流程包括钠皂 3 级、萃取 6 级、洗镍 3 级、反萃取 3 级和再生 2 级, N235 萃取分离镍钴流程包括酸化 3 级、萃取 4 级、洗镍 2 级、反萃取 2 级和再生 2 级, P204+N235 联合萃取共 30 级。综合试验结果见表 3。

表 3 P204+N235 联合萃取工艺所得萃余液的主要化学成分

										g/L
Ni ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	As ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Cl ⁻	
218.10	0.001 1	0.001 2	0.001	0.000 1	0.000 1	0.001 8	0.001 1	0.001 1	289.56	

试验确定 P204 萃取除杂最佳工艺参数为:有机相中 P204 体积分数 20%, 相比 V_O/V_A=1.5/1, 皂化率 50%, 料液 pH=3.5, 反应温度 40~50 °C; N235 萃取最佳工艺参数为:有机相中 N235 体积分数 16%, 相比 V_O/V_A=1.2/1, 反应温度 40~50 °C, P204 萃余液中 Cl⁻ 质量浓度 ≥280 g/L, P204 萃余液 pH=3.0, 盐酸酸化浓度 3 mol/L。

由表 3 看出,经 P204+N235 联合萃取后,氯

化镍溶液中 Ni²⁺ 质量浓度为 218.10 g/L。萃取过程镍回收率高达 96.0%, 其他杂质金属离子萃取率均达 99% 以上,氯化镍溶液化学成分能满足生产高品质电积镍的要求。

原料液 pH=3.5, 可直接进行 P204 萃取除杂;为了减少 P204 萃取造成的镍钴损失,可将洗镍钴酸并入 P204 萃余液中再进行 N235 镍钴分离,或将洗镍酸返回浸出系统进行配液。

3 结论

针对氯化镍溶液,采用 P204+N235 联合萃取工艺,先用 P204 对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 进行萃取除杂,再采用 N235 萃取和进一步除杂可实现镍钴有效分离。适宜条件下,经 P204+N235 联合萃取后溶液可达到生产高品质电积镍的阴极液要求。该工艺通过优先采用 P204 萃取除杂工艺可有效解决 N235 镍钴分离段 N235“锌中毒”问题,同时避免单一萃取剂在氯化镍溶液中的局限性,为氯化电积镍萃取净化的工业化应用提供了一种新思路。

参考文献:

- [1] 吉永亮,李树兴,陈胜利,等. 氯化精炼在镍钴湿法冶金中的应用探索[J]. 中国有色冶金,2022,51(1):38-43.
- [2] 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.
- [3] 张寅生,王成彦. N235 萃取处理含铁废盐酸工艺研究[J]. 矿冶,2002(4):66-68.
- [4] STEN E O,明贵中. 鹰桥镍精炼厂近期的改进[J]. 有色冶炼,1991,20(5):8-14.
- [5] MAKINO S,苑春. 住友公司镍精炼厂 MCLE 工艺的生产实践[J]. 金川科技,2000(1):50-54.
- [6] 陈灵丽,谈定生,邓维,等. 用 N235 从热镀锌酸洗废液中萃
- 取分离锌铁[J]. 湿法冶金,2021,40(3):211-216.
- [7] 陈胜利,吉永亮,贺景洲,等. 一种利用 P204 和 N235 在氯化镍溶液中联合萃取的方法:202111308329[P]. 2024-04-08.
- [8] JU J R,FENG Y L,LI H R,et al. Separation of Cu,Co,Ni and Mn from acid leaching solution of ocean cobalt-rich crust using precipitation with Na_2S and solvent extraction with N235[J]. Korean Journal of Chemical Engineering,2022,39(3):706-716.
- [9] KELLER A,HLAWITSCHKA M W,BART H J. Application of saponified D2EHPA for the selective extraction of manganese from spend lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering and Processing,2021. DOI:10.1016/j.cep.2021.108552.
- [10] 马放,周家晖,郭海娟,等. 磁性活性炭的制备及其吸附性能[J]. 哈尔滨工业大学学报,2016,48(2):50-56.
- [11] 陈静,王子阳,常军,等. 用 P507-Cyanex272 协萃体系从电解锰合格液中萃取分离锰镁钙[J]. 湿法冶金,2023,42(2):133-139.
- [12] 梁耕宇,苏学斌,刘康,等. 用 N235 从独居石优溶渣浸出液中萃取铁的动力学研究[J]. 湿法冶金,2023,42(2):127-132.
- [13] 张启修,张贵清,唐瑞仁. 萃取冶金原理与实践[M]. 长沙:中南大学出版社,2014:7.
- [14] 孙盈,李艳玲,权新军,等. 二-(2-乙基己基)磷酸 P204 与三烷基叔胺 N235 协同萃取铜[J]. 应用化学,2009,26(11):1353-1356.
- [15] 谢琦莹,陈景,杨项军. 叔胺 N235 萃取盐酸时酸度对产生第三相的影响[J]. 无机化学学报,2008,24(6):897-901.
- [16] 孙盈,李艳玲,权新军,等. 二-(2-乙基己基)磷酸 P204 与三烷基叔胺 N235 协同萃取铜[J]. 应用化学,2009,26(11):1353-1356.

Separation of Nickel and Cobalt from Nickel Chloride Solution by P204+N235 Combined Extraction Process

JI Yongliang, CHEN Shengli, LI Ruiji, LI Gaibian, LU Jianbo, FANG Chunjuan,

LIANG Pengfei, WANG Shirong

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

Abstract: Combined extraction of nickel and cobalt from nickel chloride solution using di (2-ethylhexyl) phosphonic acid(P204) and triisooctylamine(N235) as extractants was studied. The effects of organic phase P204 volume fraction, phase ratio, solution pH, saponification rate, organic phase N235 volume fraction, Cl^- mass concentration, and reaction temperature on the purification and impurity removal of nickel chloride solution were investigated. The results show that after removing impurities by P204 extraction, N235 is used to extract cobalt and molybdenum from P204 raffinate, the mass concentrations of Ni^{2+} is 218.10 g/L, and the mass concentrations of Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , and Zn^{2+} in the residual solution 1.1, 1.2, 1.0 and 0.1 mg/L, respectively, under the conditions of 20% volume fraction of P204 in the organic phase of the P204 extraction and impurity removal process, $V_{\text{O}}/V_{\text{A}} = 1.5/1$, raw material solution pH=3.5, saponification rate of 50%, reaction temperature of 40~50 °C, and N235 volume fraction of 16% in the organic phase of the N235 extraction process, $V_{\text{O}}/V_{\text{A}} = 1.2/1$, Cl^- mass concentration ≥ 280 g/L, reaction temperature of 40~50 °C, P204 Raffinate pH=3.0, and hydrochloric acid acidification concentration of 3 mol/L, which can meet the requirements of producing high quality electrodeposited nickel cathodes.

Key words: nickel; P204; N235; chlorination system; joint extraction; purification; impurity removal