

废炼油催化剂酸浸液中镍的选择性萃取

张立萍, 贾国栋, 刘敏福, 司文轩, 宋 凯

(青岛惠城环保科技集团股份有限公司, 山东 青岛 266500)

摘要: 针对废炼油催化剂酸浸液中的镍, 研究了以 HBL110 为萃取剂进行直接选择性萃取。优化了萃取剂皂化率、萃取剂浓度、萃取平衡时间, 确定了萃取与反萃取级数, 并进行了实验室多级逆流串联萃取模拟试验及线上流程的连续萃取试验。结果表明: 在皂化率 40%、HBL110 浓度 25%、萃取时间 10 min 条件下, 经五级逆流萃取, 萃余液中镍质量浓度低于 30 mg/L, 镍萃取率达 98% 以上, Al、Fe 萃取率低于 3%; 以 75 g/L 硫酸对镍负载有机相进行三级逆流反萃取可 100% 实现镍的反萃取; 对废催化剂酸浸液进行线上萃取流程连续运行 5 d, 萃余液中镍质量浓度稳定在 5 mg/L, 镍萃取率达 99%, 反萃取液中镍质量浓度稳定在 8 g/L, 镍反萃取率为 100%, 有机相可以实现有效的循环再利用。

关键词: 催化剂; 酸浸液; 镍; 萃取; 逆流; 反萃取; 皂化

中图分类号: TF815; TF804. 2; X742 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)02-0153-05

DOI: 10. 13355/j. cnki. sfyj. 2024. 02. 007

镍是现代航空工业和国防工业发展不可或缺的战略资源。湿法浸出是目前处理含镍资源的重要方法之一。传统的湿法浸出液中镍的分离方法主要有化学沉淀法和溶剂萃取法 2 种。化学沉淀法在镍分离去除中具有一定效果, 但对镍的选择性较低, 操作复杂, 耗时长, 处理效率不高, 因而限制了其在镍分离领域中的应用范围^[1-2]; 溶剂萃取法对金属离子的选择性高^[3-4], 通过多级萃取, 可以实现特定金属离子的分离与回收, 具有选择性好、回收率高、操作简便、应用范围广、易于实现工业化等优点, 已经成为镍分离去除工艺中的主流方法^[5]。

常规的镍分离去除萃取工艺为萃取除杂, 即采用萃取剂对溶液体系中的杂质离子进行萃取^[6-8], 而镍留在体系中, 且该类萃取剂萃取过程中须先去除铝铁等杂质, 而除铝铁过程镍的损失严重, 从而导致镍回收率较低, 同时产生一定量危废渣。

HBL110 萃取剂为磺酸类有机物与酯类有机物的混合型有机萃取剂, 是一种新型镍选择性萃

取剂, 主要用于钴、镍分离, 共存金属离子浓度一般较低。以 HBL110 为萃取剂实现镍的直接萃取已有报道^[9-10], 但其对于高浓度硫酸铝体系中镍的直接萃取尚未见相关报道。

废炼油催化剂经酸浸后所得高浓度硫酸铝原液, pH 为 2~3, 同时溶液中铁、镍、钒等杂质含量较低^[11]。目前, 对于其中镍的去除主要是采用有机螯合剂重捕的方式^[12-13], 但重捕渣中的镍仍无法实现回收, 且危险性较大。因此, 如何实现硫酸铝溶液中低浓度镍的直接萃取分离回收, 实现硫酸铝溶液的净化, 是目前亟待解决的问题。针对上述问题, 试验以 HBL110 为镍选择性萃取剂, 考察了在高浓度铝溶液体系中镍的分离回收效果。

1 试验部分

1.1 试验原料

硫酸铝原液为某废炼油催化剂酸浸液, pH 为 2.1, 密度 1.35 kg/m³, 黏度 2 500 mPa·s, 溶液化学组成见表 1。

收稿日期: 2023-10-16

第一作者简介: 张立萍(1989—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为冶金分离及废弃物资源化利用。

表 1 硫酸铝原液化学组成 mg/L

Al	Fe	Ni	V	La	Ce	Ca	Mg	Na
52 980	1 102	1 650	157	211	64	203	806	1 440

由表 1 看出:溶液中铝质量浓度为其他金属离子质量浓度的 10 倍或更高,采用常规除铝铁萃取镍的方式不可取。因此采用选择性萃取镍的方式以实现镍与其他金属离子的有效分离。

1.2 试剂与仪器

硫酸(化学纯,华富化工有限公司),氢氧化钠(化学纯,山东化学有限公司),萃取剂 HBL110(湖南宏邦化学有限公司),稀释剂 260# 溶剂油(茂名市正茂石化有限公司)。萃取剂浓度为 25%,相对密度 0.89,黏度 2.5 mPa·s。

JJ-4A 型电动搅拌器(常州国华仪器有限公司),ML204T/02 型电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司),pHS-3C 型 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司),SHA 型水浴恒温振荡器(常州荣华仪器制造有限公司),ICP-OES(赛默飞世尔科技公司)。

1.3 试验方法

试验以废炼油催化剂酸浸硫酸铝原液为研究对象,进行萃取剂 HBL110 的萃取条件优化;考察萃取剂浓度、皂化率、萃取相比及萃取平衡时间对萃取效果的影响,并在优化条件基础上进行实验室多级逆流串联萃取试验及工业化箱式萃取槽中试装置线上流程连续萃取试验。

1.3.1 萃取及反萃取试验

萃取及反萃取试验均是按一定相比的有机相与水相置于具塞三角烧瓶中,于 25 °C 水浴恒温振荡器中进行。振荡结束,将混合液于分液漏斗中分相,水相中金属离子浓度采用 ICP-OES 进行分析,采用差减法计算有机相中金属离子浓度。

1.3.2 多级逆流萃取及反萃取模拟试验

根据萃取及反萃取试验结果,采用串级拟试验法对连续多级逆流萃取过程进行模拟。模拟试验可以反映出实际应用中的分离效果,能够有效指导工业生产。逆流萃取串级模拟试验具体操作流程如图 1 所示。

1.3.3 线上流程连续运行试验

根据试验得到的多级萃取及反萃取条件,采取工业化箱式萃取槽中试装置进行线上流程连续萃取试验。

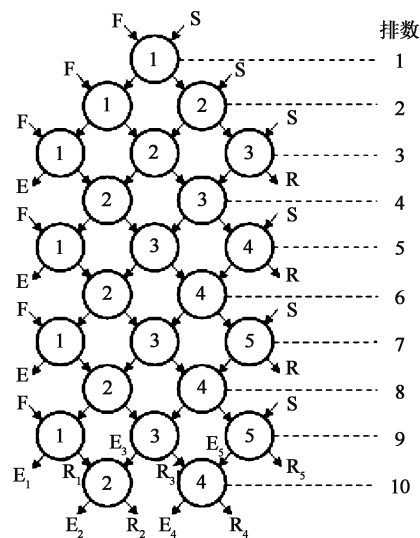


图 1 逆流萃取串级模拟试验流程^[14]

1.3.4 计算方法

各金属元素萃取率、反萃取率计算公式如下:

$$x = \frac{\rho_F V_F - \rho_R V_R}{\rho_F V_F} \times 100\% ;$$

$$y = \frac{\rho_S V_S}{\rho_F V_F - \rho_R V_R} \times 100\% .$$

式中: x —金属萃取率,%; y —金属反萃取率,%; ρ_F 、 ρ_R 、 ρ_S —原料液、萃余液和反萃取液中金属的质量浓度,g/L; V_F 、 V_R 、 V_S —原料液、萃余液和反萃取液体积,L。

2 试验结果与讨论

2.1 萃取剂 HBL110 浓度对萃取镍的影响

在相比(V_O/V_A)=1/1、温度 25 °C 条件下,萃取剂 HBL110 浓度对镍萃取效果的影响试验结果见表 2。

表 2 萃取剂 HBL110 浓度对镍萃取效果的影响

序号	HBL110 浓度/%	萃余液中镍质量浓度/(mg·L ⁻¹)	镍萃取率/%
1	50.0	156	90.5
2	37.5	238	85.6
3	25.0	640	61.2
4	12.5	720	56.3

由表 2 看出:随萃取剂 HBL110 浓度增大,镍萃取率提高,萃取剂浓度增至 50% 时,镍萃取率达 90.5%。这是由于萃取剂浓度增大,与镍配

位的有效位点增加,使镍萃取率提高。但考虑到萃取剂浓度越大,萃取剂成本越高,且须采用多级逆流串级萃取的模式进行,因此,HBL110 浓度优选 25%。

2.2 萃取剂皂化率对萃取镍的影响

以离子交换原理实现选择性萃取镍时,有机萃取剂中的 H^+ 与 Ni^{2+} 交换进入水相,会导致水相 H^+ 浓度升高,从而抑制 Ni^{2+} 的萃取。因此,萃取剂在使用前一般须进行皂化处理,以保持水相 pH 稳定在一定范围内,从而保证镍的有效萃取。在相比 $(V_O/V_A)=1/1$ 、萃取剂浓度 25%、温度 25 °C 条件下,萃取剂皂化率对萃余液 pH 的影响试验结果见表 3,对萃取率的影响试验结果如图 2 所示。

表 3 皂化率对萃余液 pH 的影响

皂化率/%	pH
0	1.49
20	1.66
40	1.80
50	1.88
60	1.96
70	2.06

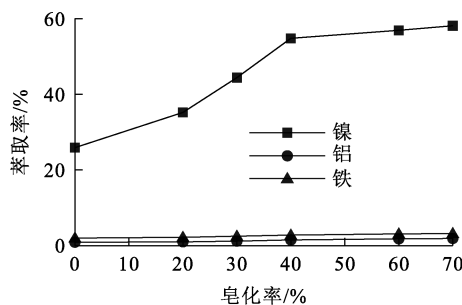


图 2 皂化率对萃取率的影响

由图 2 看出:随萃取剂皂化率升高,镍萃取率明显升高,皂化率高于 40% 时,镍萃取率升高趋势减缓。这是由于皂化率由 0 升至 40%,溶液 pH 有所升高,镍萃取率提高;皂化率高于 40% 时,镍萃取反应逐渐达到平衡。因此,要保证镍的萃取效果应控制皂化率不低于 40%,即保证萃余液 pH 大于 1.8。在不同皂化率条件下,Al、Fe 萃取率均低于 5%。这表明,HBL110 萃取剂在高硫酸铝浓度条件下,仍可实现对镍的选择性萃取。

在此 pH 下增加串级萃取级数,可实现镍的有效萃取。但由于体系中铝含量很高,同时含有一定浓度的铁离子,过高的 pH 会导致溶液中铝、

铁离子的沉淀析出,从而影响萃取效果,同时造成碱耗增加。因此,控制萃取剂皂化率为 40%。

2.3 萃取时间对萃取镍的影响

在萃取操作中,金属元素萃取进入有机相需要一定时间,确定萃取平衡时间对完善萃取操作有着重要作用。平衡时间通常直接关系到萃取操作设备的选型、尺寸等。在分离技术中也可通过不同元素萃取平衡时间的差异实现不同元素的分离。

萃取剂 HBL110 浓度 25%,皂化率 40%,温度 25 °C,相比 $V_O/V_A=1/1$,萃取时间对镍萃取率的影响试验结果如图 3 所示。

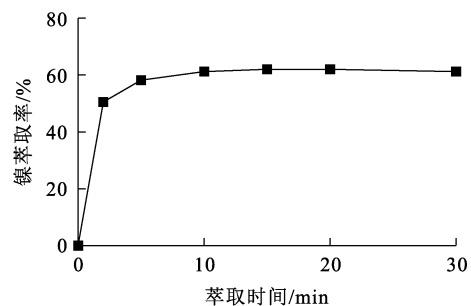


图 3 萃取时间对镍萃取效果的影响

由图 3 看出:镍萃取率随萃取时间延长不断提高,萃取时间 10 min 时,镍萃取率基本达到平衡。因此,实际萃取过程中选择萃取时间为 10~15 min。

2.4 萃取等温线绘制

萃取剂 HBL110 浓度 25%,采用变相比法 $(V_O/V_A=2.5/1,2/1,1/1,1/2,1/3)$ 绘制镍的萃取等温线及 McCabe-Thiele 操作线,如图 4 所示,其中直线为 $V_O/V_A=1/1$ 时的操作线。

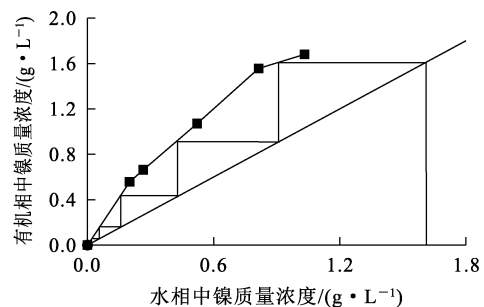


图 4 镍萃取 McCabe-Thiele 操作线

由图 4 看出:在相比 $V_O/V_A=1/1$ 条件

下,以 25% HBL110 为萃取剂,经五级理论萃取,料液中的镍(1.6 g/L)萃取率即可达 98.9%。

2.5 反萃取时间及反萃取等温线

以 75 g/L 硫酸对镍负载有机相进行反萃取,考察反萃取时间对反萃取效果的影响,试验结果如图 5 所示。可以看出:随萃取时间延长,镍反萃取率不断提高,直至反萃取达到平衡。当反萃取时间为 10 min 时,镍反萃取率即达 94%,继续延长反萃取时间对镍反萃取率影响不大。因此,选取 10~15 min 即可满足反萃取要求。

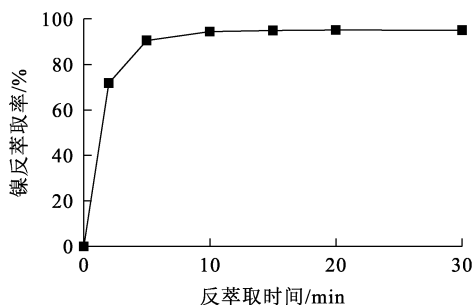


图 5 反萃取时间对镍反萃取率的影响

采用变相比法对镍负载有机相进行反萃取试验,并绘制反萃取等温线及 McCabe-Thiele 操作线,如图 6 所示。可以看出:镍负载浓度为 1 600 mg/L 的有机相在反萃取相比(V_O/V_A)为 6/1 时,经三级理论逆流反萃取即可将 99.6% 的镍反萃取下来。

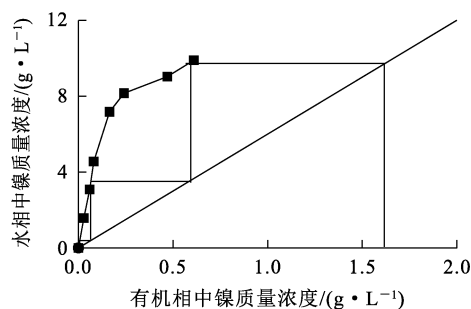


图 6 镍反萃取 McCabe-Thiele 操作线

2.6 多级逆流萃取—反萃取模拟试验

在优化条件下分别对废催化剂酸浸液进行实验室多级逆流萃取及反萃取试验。Ni 萃取及反萃取效果见表 4。

表 4 酸浸液中镍的实验室萃取及反萃取效果

酸浸液中 $\rho(\text{Ni})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	酸浸液 pH	皂化率/ %	萃余液/ pH	五级萃余液中 $\rho_B/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)			萃取率/%			三级反萃取液中 $\rho_B/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)			镍反萃取率/ %
				Al	Ni	Fe	Al	Ni	Fe	Al	Ni	Fe	
1 650	2.13	40	1.84	52 450	21.5	1 066	1.0	98.6	3.2	2 988	10 350	317	100

由表 4 看出:镍质量浓度为 1 650 mg/L 的高浓度硫酸铝原液经 HBL110 五级逆流萃取,镍萃取率可达 98.6%, Al、Fe 萃取率仅为 1.0% 及 3.2%,可以实现镍的选择性萃取;经三级反萃取,镍反萃取率为 100%,说明有机相可以实现有效再生。

2.7 线上流程运行试验结果

线上萃取流程连续运行 5 d,萃余液及反萃取液中镍质量浓度的变化曲线如图 7 所示。可以看出:连续运行 5 d 过程中,萃余液中镍质量浓度在 5 mg/L 波动,镍萃取率达 99%;反萃取液中镍质量浓度在 8 g/L 波动,镍反萃取率达 100%,运行稳定。这表明萃取剂可以有效循环,线上连续萃取可行。

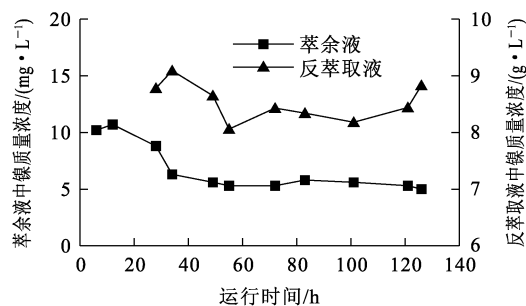


图 7 萃余液与反萃取液中镍质量浓度与运行时间的关系

3 结论

针对废炼油催化剂酸浸液,以 HBL110 为萃取剂,采用溶剂萃取法直接选择性萃取镍,在萃取

剂浓度 25%、皂化率 40%、萃取平衡时间 10 min 条件下,经五级逆流萃取,镍萃取率达 98% 以上,Al、Fe 萃取率低于 3%,可实现对高浓度硫酸铝溶液中镍的选择性萃取;以 75 g/L 硫酸对镍负载有机相进行三级反萃取,镍反萃取率可达 99.6%,可实现有机相的有效再生。线上萃取—反萃取流程连续运行 5 d,料液中的镍可实现 99% 的萃取及 100% 反萃取,有机相能循环再生。

参考文献:

- [1] 闻振乾,刘忠臣,刘会武,等.沉淀法分离镍锌研究进展[J].湿法冶金,2013,32(5):281-283.
- [2] COMAN V, ROBOTIN B, ILEA P. Nickel recovery/removal from industrial wastes: a review[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2013, 73: 229-238.
- [3] 杨帆,徐志刚,王永茜,等.用新型协萃体系从红土镍矿浸出液中萃取镍试验研究[J].湿法冶金,2023,42(4):380-387.
- [4] CHENG CY, BODDY G, ZHANG W, et al. Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solutions using direct solvent extraction[J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(1): 53-60.
- [5] 马诗琪,贾悦,陈华艳,等. PC-88A 萃取镍离子的工艺条件探究与优化[J]. 水处理技术, 2019, 45(10): 52-54.
- [6] 王成彦,胡福成. Cyanex272 在镍钴分离中的应用[J]. 有色金属, 2001, 53(3): 1-4.
- [7] 叶有明,谢雪珍,农永萍. 用常压酸浸—溶剂萃取法从硫锰废渣中回收锰钴镍试验研究[J]. 湿法冶金, 2020, 39(4): 298-303.
- [8] 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.
- [9] 莫兴德,肖连生,张贵清,等. HBL110 从红土镍矿加压浸出液中萃取镍的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(6): 30-33.
- [10] 郭建辉,王翊民,严润. 粗硫酸镍溶液直接萃取镍的工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(10): 15-21.
- [11] 张立萍,吕灵芝,孔慧,等. 废炼油催化剂酸浸液中钒与铁的共萃取与梯度分离[J]. 化工环保, 2021, 41(4): 446-451.
- [12] 邸万山. 利用有机沉淀剂制备无铁硫酸铝[J]. 科技创新导报, 2015, 12(33): 177-178.
- [13] 李大鹏,吕灵芝,闫会丽,等. 废催化剂制备氢氧化铝的方法研究[J]. 有色矿冶, 2019, 35(4): 45-47.
- [14] 张立萍,吕灵芝,孔慧,等. 控制萃取平衡时间选择性分离回收 FCC 废催化剂酸浸液中的钒[J]. 石油炼制与化工, 2021, 52(8): 96-101.

Selective Extraction of Nickel from Acid Leaching Solution of Waste Oil Refining Catalyst

ZHANG Liping, JIA Guodong, LIU Minfu, SI Wenxuan, SONG Kai

(Qingdao Huicheng Environmental Protection Technology Group Co., Ltd., Qingdao 266500, China)

Abstract: In order to recover Ni from acid leaching solution of waste oil refining catalyst, HBL110 was used as extractant to extract nickel directly and selectively. The saponification rate of extractant, extractant concentration and extraction equilibrium time were optimized, the extraction and de extraction stages were confirmed, and the multi-stage countercurrent series extraction simulation test and the continuous running of the on-line process were carried out. The results show that under the conditions of saponification rate of 40%, HBL110 concentration of 25% and extraction time of 10 min, the mass concentration of nickel in the raffinate is less than 30 mg/L, the extraction efficiency of nickel is more than 98%, and the extraction rate of Al and Fe is less than 3%. The three stage countercurrent extraction of nickel supported organic phase with 75 g/L sulfuric acid can achieve 100% back extraction of nickel supported organic phase. The on-line extraction process of the acid leaching solution of the waste catalyst is run continuously for 5 days, the nickel concentration in the raffinate is stable at 5 mg/L, and the extraction efficiency of nickel can reach 99%. The concentration of nickel in the back extraction solution is stable at 8 g/L, and the back extraction rate of nickel is 100%. The organic phase can be effectively recycled.

Key words: catalyst; leaching solution; nickel; extraction; counter-current; stripping; saponification