

文章编号: 1004-0609(2005)05-0806-07

BK992 萃取除铜净化硫酸镍钴溶液^①

郭华军¹, 王晓琼¹, 李新海¹, 张新明², 王志兴¹, 彭文杰¹, 许声飞¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 材料学院, 长沙 410083)

摘 要: 以 BK992 为萃取剂, 从废镍合金硫酸溶液中萃取分离铜, 研究了 pH 值、相比(O/A)、BK992 浓度和萃取时间对萃取的影响, 确定了 BK992 萃取铜的优化条件。结果表明: BK992 的萃铜速度很快, 随着 pH 值升高, 铜萃取率增大, 但当 pH 大于 4.0 时, 镍钴损失较大; 相比越大, 萃取分离效果越好; BK992 浓度的影响也较大, 随着 BK992 浓度增加, 铜分配比增大。室温下 BK992 萃取铜的最佳工艺条件: BK992 浓度为 20%, 相比 O/A 为 1:2, 水相初始 pH 为 3.0, 萃取时间为 10 min。在优化条件下, 待处理液的一级萃取率达 93.06%, 20% BK992 萃铜的饱和容量为 17.30 g/L; 一级反萃率达 91.79%, 铜净传递量为 15.88 g/L。

关键词: 硫酸镍; 萃取; BK992; 铜

中图分类号: TF 804.2

文献标识码: A

Extraction of copper from nickel and cobalt sulfate solution with BK992

GUO Hua-jun¹, WANG Xiao-qiong¹, LI Xin-hai¹,

ZHANG Xin-ming², WANG Zhi-xing¹, PENG Wen-jie¹, XU Sheng-fei¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract Copper was extracted from nickel and cobalt sulfate with BK992. The effects of pH of aqueous solution, the phase ratio(O/A), concentration of BK992 and reaction time on the extraction were investigated. The results show that the extraction reaches equilibrium quickly. With increasing pH of the aqueous solution, the effect of copper extraction from the solution is improved greatly, but the mass loss of nickel and cobalt occurs when the pH is above 4.0. The bigger the O/A ratio is, the better the effect of the extraction is. With the increasing content of BK992, the distribution ratio of copper increases. The optimum conditions are determined that concentration of BK992 in the organic phase is 20% (volume fraction), the phase ratio (O/A) is 1:2, pH of the aqueous solution is 3.0, and the reaction time is 10 min. Under the optimized operating conditions, copper can be extracted effectively and the extraction rate at the first stage reaches 93.06%, the extraction capacity of BK992 is 17.30 g/L and the stripping rate reaches 91.79%, the pure transfer mass of copper is 15.88 g/L.

Key words: nickel sulfate; extraction; BK992; copper

镍是重要的战略储备金属之一, 广泛应用于航空、化工及电子等方面^[1-3]。随着全球工业化及高

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50302016); 中南大学博士后基金资助项目

收稿日期: 2004-10-28; 修订日期: 2005-01-26

作者简介: 郭华军(1972-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 郭华军, 副教授; 电话: 0731-8836633; E-mail: ghj@mail.csu.edu.cn

新技术的不断发展, 镍在传统工业的需求量不断提高, 在新材料领域中具有难以估量的发展潜力。我国镍储量不多, 因此综合回收各种含镍废料具有十分重要的意义^[4~7]。采用电化学法或酸法从含镍废料中浸出回收镍需要进行分离除杂, 而溶剂萃取法因其净化工艺简单, 除杂效果好, 成本低以及污染少等优点, 成为含镍体系中的元素分离与净化的重要方法^[8~11]。

BK992 是北京矿冶研究总院开发的一种铜萃取剂, 与 LIX984 具有相似的结构与性能, 是羟酮肟和羟醛肟的复配物^[12, 13], 属于螯合萃取剂。彭钦华等^[13, 14]将其应用于德兴铜矿的堆浸溶液(铜含量为 0.21~ 0.23 g/L)及云南东川矿物局的氧化铜硫酸浸出液(铜含量为 3~ 5 g/L)的研究结果表明, 铜萃取率为 85.5%~ 98.8%, 萃取铜/铁选择性大于 2000, 萃取相分离时间小于 70 s, 饱和萃取容量(10% BK992)约为 5 g/L, 具有萃取能力强、萃取速度快、无毒、价格较便宜(比 Lix984 便宜 1/3)及生产合成工艺清洁等优点^[13~15]。

本研究的待处理液为湖南星能新材料有限公司提供的废镍合金电化学浸出液, 其主要成分为硫酸镍, 并含少量的硫酸钴和硫酸铜。由于镍钴性质非常接近, 分离比较困难, 通常工艺较为复杂。而高科技储能材料——球形氢氧化镍的制备对硫酸镍的市场需求量很大, 且球形氢氧化镍在制备过程中需添加钴(添加量大于本研究中的钴含量)作为添加剂, 因此, 本研究主要从浸出液中净化分离铜(电池级硫酸镍中铜含量小于 0.003%), 而将钴保留于硫酸镍溶液中, 并尽可能减少镍钴进入到萃取液, 以得到制备球型氢氧化镍用的含钴硫酸镍溶液。

在湿法炼铜工艺中, BK992 主要用于从低品位氧化矿和硫化矿的湿法浸出液中萃取与富集有价金属铜, 实现铜与铁等贱金属的分离, 溶液中其它金属离子浓度较低, 而本研究中待处理液中的铜为低含量组分, 溶液中主要离子为与之性能较为接近的镍钴离子。因此, 有必要通过详细研究萃取过程中的 pH 值、相比、萃取剂浓度、萃取时间等因素对 BK992 萃取铜的影响, 确定 BK992 萃取分离铜与镍钴的优化工艺条件, 对有效利用废镍合金制备含钴硫酸镍具有一定的理论指导意义和实际应用价值。

1 实验

根据湖南星能新材料有限公司提供的废镍合金

经溶解并初步处理后所得硫酸镍溶液的成分配制成药液 I。同时, 为了减少萃取剂的用量, 在研究工艺条件对 BK992 萃取分离铜与镍钴的影响时, 采用含铜较低的料液 II。两种料液成分如表 1 所列。

表 1 料液成分

Table 1 Elemental analysis of nickel and cobalt sulfate solution			
Solution No.	$c(\text{Ni}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{Co}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{Cu}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
I	58.69	1.38	5.19
II	58.69	1.38	1.07

以 BK992(北京有色研究院提供)为萃取剂, 航空煤油(湖南稀土研究所提供)作为稀释剂, 按一定比例配制成有机萃取液, 然后以一定的有机相与水相体积比(相比, O/A)置于分液漏斗中, 充分振荡, 静置分层, 分液, 取样测定萃余液中铜、镍和钴的含量, 用差减法求出其在有机相中的含量。

以 2 mol/L 的硫酸溶液为反萃剂, 与负载 BK992 溶液按 1:1 的体积比置于分液漏斗中, 充分振荡 10 min, 静置分层, 分液, 取样测定反萃液中铜的含量。

水相中铜的含量采用沈阳分析仪器厂的 WYX-402C 原子吸收分光光度仪进行分析检测。

以 EDTA 为滴定剂, 紫尿酸铵为指示剂, 采用络合滴定法测定水相中镍钴离子的含量之和。

2 结果与讨论

2.1 水相初始 pH 值对萃取的影响

采用料液 II, 以 20% BK992-航空煤油溶液作为有机萃取液, O/A 为 1:2, 萃取时间为 15 min, 用氨水调节水相初始 pH 值, 得到的水相初始 pH 值与萃余液中铜含量及铜萃取率之间关系结果如图 1 所示。由图 1 可看出, 料液经萃取后, 铜绝大部分进入到有机相中, 萃余液中铜离子的浓度很低, 相应铜的萃取率都很高, 均在 99.8% 以上, 且随着水相 pH 值升高, 萃余液中的铜含量显著下降, 铜萃取率显著增加。

根据料液及不同 pH 值下萃余液中的铜离子浓度、萃余液及有机相的体积, 可以计算出铜在有机相及水相中的分配比, 结果如图 2 所示。由图 2 可看出, 随着 pH 值的升高, 铜在有机相与水相中的分配比也随之增大。

BK992 为一种羟酮肟与羟醛肟的复配物, 其萃

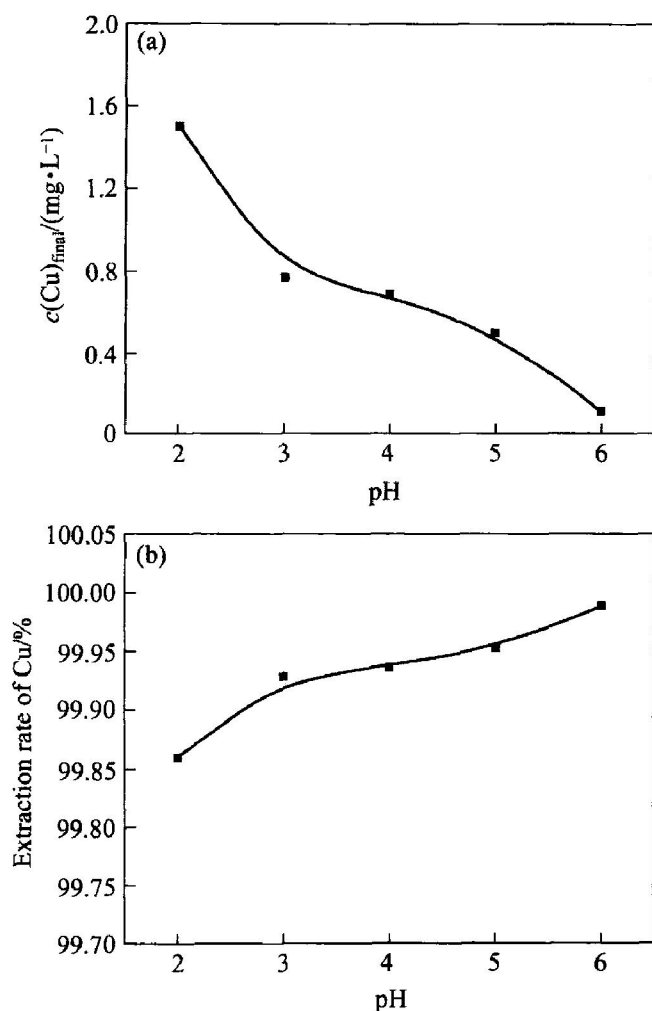
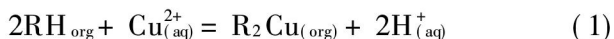


图 1 水相初始 pH 值对萃余液含铜量(a)及铜萃取率(b)的影响

Fig. 1 Effect of initial pH of aqueous solution on concentration of copper in effluent(a) and extraction rate of copper(b)

铜机理为质子交换机理:



在萃取过程中,铜离子与 BK992 形成络合物进入有机相, BK992 中的氢进入水相,对应的反应平衡常数(K)与铜在有机相及水相中的分配系数(D)为

$$K = \frac{a(\text{R}_2\text{Cu})_{\text{org}} \cdot a^2(\text{H}^+)_{\text{aq}}}{a^2(\text{RH})_{\text{org}} \cdot a(\text{Cu}^{2+})_{\text{aq}}} \quad (2)$$

$$D = \frac{a(\text{R}_2\text{Cu})_{\text{org}}}{a(\text{Cu}^{2+})_{\text{aq}}} \quad (3)$$

则

$$\lg D = \lg K + 2\lg a(\text{RH})_{\text{org}} + 2\text{pH} \quad (4)$$

因此,随着 pH 值的增大,铜在有机相与水相的分配比增大,有利于萃取过程的进行,萃余液中铜含量降低,铜萃取率增大。

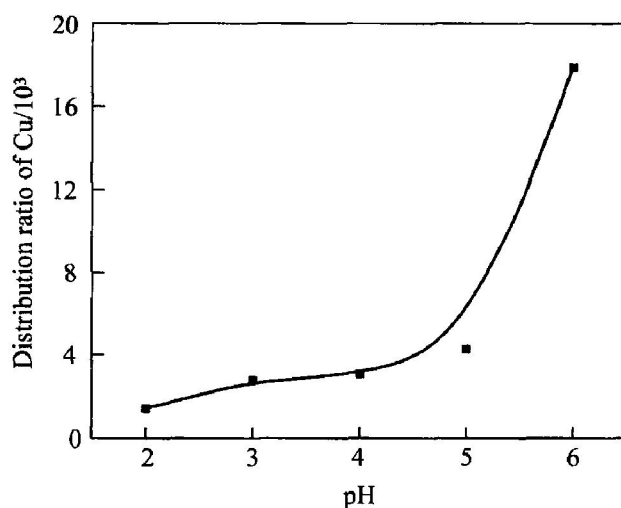


图 2 水相初始 pH 值对铜分配比的影响

Fig. 2 Effect of initial pH aqueous solution on distribution ratio of copper

图 3 所示为不同 pH 值的萃取过程中镍钴离子进入有机相的变化曲线。从图 3 可看出,当 pH 值小于 4.0 时,镍钴离子基本不会被萃取;而当 pH 值大于 4.0 时,部分镍钴离子进入到有机相中,并随着 pH 值的增加,镍钴离子被萃取的比例显著增大;当 pH 值为 6.0 时,9.68% 的镍钴离子被萃取到有机相中。与式(1)中铜的萃取相似,随着 pH 值的增加, BK992 对镍钴离子的萃取能力增强。因此,当 pH 值大于 4.0 时,出现镍钴离子与铜离子的共萃。

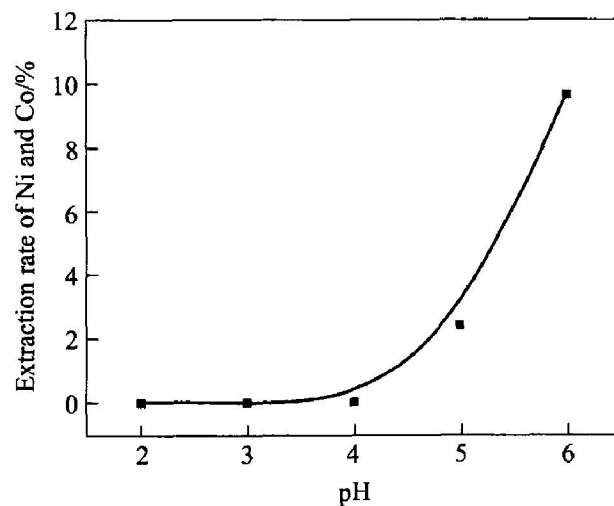


图 3 水相初始 pH 值对镍钴萃取率的影响

Fig. 3 Effect of initial pH for aqueous solution on extraction rate of nickel and cobalt

在萃取分离时,一方面,希望铜尽可能被萃取进入有机相;另一方面,又要避免镍钴进入有机

相, 以免造成镍钴损失。因此, 在综合考虑铜分离效果同时又要防止镍钴损失, 萃取过程中应控制水相初始 pH ≤ 4.0 。在研究相比、萃取剂浓度及萃取时间的影响时, 选取水相初始 pH 值为 4.0, 分析结果表明, 镍钴离子的萃取率均为 0。

2.2 相比对萃取的影响

根据上述实验结果, 采用料液 II, 水相初始 pH 为 4.0, 萃取时间为 15 min, 有机萃取液为 20% BK992 溶液, 改变相比进行实验, 得到相比对萃余液中铜含量($c(\text{Cu})_{\text{final}}$)及铜萃取率的影响如表 2 所列。

表 2 相比对铜萃取率的影响

Table 2 Effects of phase ratio(O/A) on extraction rate of Cu

O/A	$c(\text{Cu})_{\text{final}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Extraction rate of Cu/%
1: 2	0.69	99.936
1: 1	0.29	99.973
2: 1	0.25	99.977

从表 2 可看出, 随着相比的增大, 萃余液中铜离子的含量明显下降, 铜萃取率相应地增大, 萃取分离效果也相应地提高。从理论上分析, 萃取分离率 r 与相比 R (O/A) 存在以下关系^[7]:

$$r = \frac{D}{(D + 1/R)} \times 100\%$$

(5)

式中 D 为分配比, 在温度、pH 值、有机萃取剂浓度等体系条件一定的情况下, D 保持不变, 因此, R 增大时, r 相应增加。

当相比为 1: 2 时, 萃余液中铜离子的含量为 0.69 mg/L, 铜萃取率达 99.936%, 绝大部分铜已被萃取到有机相中。综合考虑萃取分离效果及原料的消耗与处理, 确定相比为 1: 2。

2.3 萃取剂浓度对萃取的影响

采用料液 II, 控制水相初始 pH 为 4.0, 萃取时间为 15 min, O/A 为 1: 2, 改变 BK992 的浓度进行萃取实验, 得到 BK992 浓度与萃余液中铜含量及铜萃取率之间关系如图 4 所示。从图 4 中可看出, 随着 BK992 浓度的升高, 萃余液中的铜含量显著下降, 铜萃取率显著增加; 而当 BK992 浓度大于 20% 后, 曲线渐趋平缓。

不同萃取剂浓度下, 铜在有机相及水相中的分配比如图 5 所示。由图 5 可见, 随着 BK992 浓度的提高, 铜在有机相与水相中的分配比增大。根据

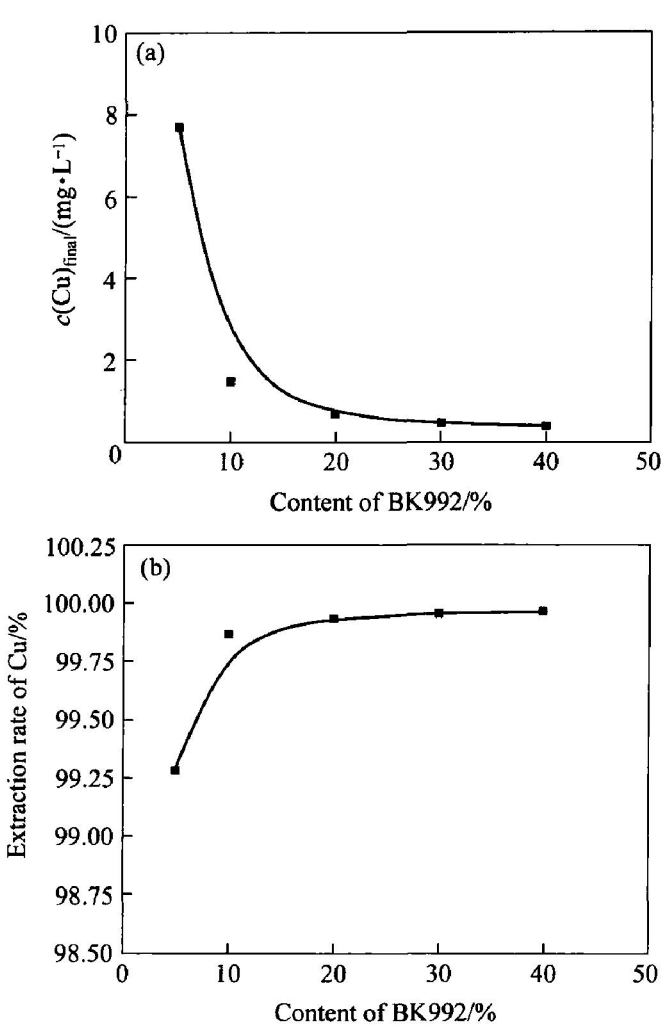


图 4 BK992 浓度对萃余液铜含量(a)及铜萃取率(b)的影响

Fig. 4 Effects of content of BK992 on concentration of copper in effluent(a) and extraction rate of copper(b)

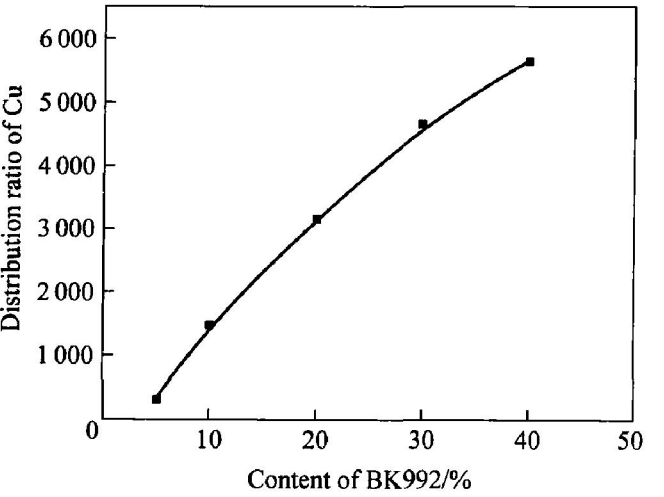


图 5 BK992 浓度对铜分配比的影响

Fig. 5 Effect of content of BK992 on distribution ratio of copper

BK992 萃铜的质子交换机理(见式(1)), BK992 浓度的升高促使有机相中氢的含量增加, 从而促进萃取过程的进行, 铜在有机相与水相中的分配比增大。

2.4 萃取时间的影响

采用料液 II, 水相初始 pH 为 4.0, O/A = 1:2, 有机萃取液为 20% BK992 溶液, 得到萃取时间与萃余液中铜含量及铜萃取率之间关系如图 6 所示。从图 6 可看出, BK992 萃铜速度很快, 5 min

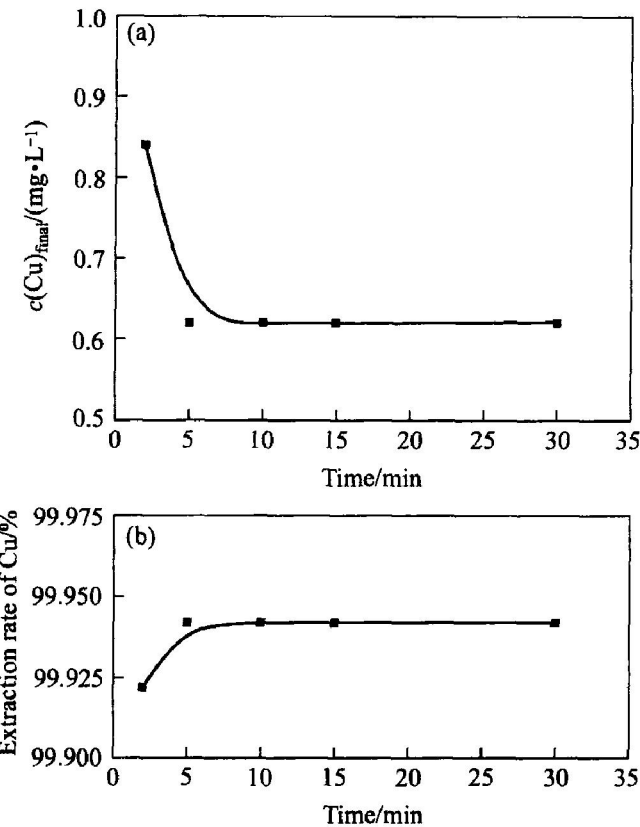


图 6 萃取时间对萃余液铜含量(a)及铜萃取率(b)的影响

Fig. 6 Effect of extraction time on concentration of copper in effluent(a) and extraction rate of copper(b)

萃取基本达到平衡后, 随着萃取时间增加, 萃余液中铜离子的含量不再降低, 相应地铜的萃取率也不再上升。

根据以上实验结果, 得到 BK992 萃铜的优化条件列于表 3。

表 3 BK992 萃铜的优化条件

Table 3 Optimum conditions of copper extracted by Bk992

pH	Content of BK992/ %	O/ A	Time/ min
3.0	20	1: 2	10

2.5 优化条件下 BK992 萃铜的饱和容量及铜的净传递量

在优化条件下, 对待处理的硫酸镍溶液(料液 I)进行萃取, 分离后的负载有机相再次用于萃取料液 I, 重复多次, 直至某次所得萃余液与料液 I 中的 Cu 含量几乎相同, 检测料液及每级萃余液中的铜含量如表 4 所列。由表 4 可见, 当萃取进行到第 8 次时, 萃余液含铜($m(\text{Cu})_{\text{ef}}$)为 0.103 7 g, 而相应料液含铜($m(\text{Cu})_{\text{aq in}}$)为 0.103 8 g, 即水相中的铜含量几乎没有变化, 说明 BK992 有机萃取液已基本达到饱和, 根据有机相体积(10.2 mL), 及有机相中含铜($m(\text{Cu})_{\text{org}}$)得到优化条件下 20% BK992 溶液的萃铜的饱和容量为 17.30 g/L。

以 2.0 mol/L 的硫酸溶液对饱和有机相进行反萃取, 结果列于表 5。

结果表明, 饱和有机相的一级反萃率和铜净传递量均较高, 从而有效实现萃取剂的再生和铜的回收。与彭钦华等^[9-11]的研究结果比较, 本研究萃取过程中较高的饱和容量及铜净传递量可能是由于本研究体系中的铜含量较高, 水相 pH 值较高及所用 BK992 的浓度较大等所致。

表 4 最优条件下铜含量随萃取次数的变化

Table 4 Various of copper concentration with extraction times under optimum conditions

Sequence of extraction	$V_{\text{aq in}}/\text{mL}$	$c(\text{Cu})_{\text{ef}}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	V_{ef}/mL	$m(\text{Cu})_{\text{aq in}}/\text{g}$	$m(\text{Cu})_{\text{ef}}/\text{g}$	$m(\text{Cu})_{\text{org}}/\text{g}$
1+ 2+ 3+ 4+ 5*	100.0	3.442	102.2	0.519 0	0.351 8	0.167 2
6	20.0	4.708	20.2	0.103 8	0.095 1	0.175 9
7	20.0	5.116	20.2	0.103 8	0.103 3	0.176 4
8	20.0	5.133	20.2	0.103 8	0.103 7	0.176 5

* —The sum results from the 1st to the 5th extraction.

表 5 饱和有机相的反萃取

Table 5 Stripping of saturated organic solution

<i>c</i> (Cu) in saturated organic solution/ (g · L ⁻¹)	<i>c</i> (Cu) in stripped solution/ (g · L ⁻¹)	Stripping rate of Cu/ %	Pure transfer mass of Cu/ (g · L ⁻¹)
17.30	15.88	91.79	15.88

2.6 优化条件下的多级萃取分离

在优化条件下对料液 I 进行多级萃取分离效果实验, 结果如表 6 所列。

表 6 优化条件下 BK992 多级萃铜效果

Table 6 Multi-step extraction effect of copper by BK992 under optimum condition

Sequence of extraction	Content of Cu in effluent	Extraction rate of Cu/ %
1	360 mg/L	93.064
2	31.7 μg/L	99.994

在优化条件下, 料液经一级萃取, 绝大部分铜被萃取到有机相中, 萃余液中铜离子的含量为 0.36 g/L, 此时萃取率达 93.064%, 料液中的铜被有效地除去。经过 2 级萃取后, 萃余液中铜的含量为 31.7 μg/L, 可满足 1 号镍电解液的要求^[16](1 号镍电解液要求铜的含量不大于 3 mg/L)。

3 结论

- 1) 随着水相 pH 值的升高, 萃余液中铜的含量显著下降, 铜萃取率显著增加。当 pH 值小于 4.0 时, 镍钴离子基本不会被萃取; 而当 pH 值大于 4.0 时, 部分镍钴离子进入有机相, 并且随着 pH 值增加, 镍钴离子被萃取的比例显著增大。
- 2) 随着相比的增大, 萃余液中的铜含量明显下降, 铜萃取率相应增大, 萃取分离效果也相应提高。
- 3) 随着 BK992 浓度升高, 萃余液中铜含量显著下降, 铜萃取率显著增加, 当 BK992 浓度大于 20% 时, 变化曲线渐趋平缓。
- 4) BK992 萃铜速度很快, 5 min 后萃取基本达到平衡。
- 5) BK992 萃铜的优化条件: pH 值为 3.0, BK992 浓度为 20%, O/A 为 1:2, 萃取时间为 10 min。
- 6) 在优化条件下, 20% BK992 萃取铜的饱和容量为 17.30 g/L。且在此条件下, 待处理料液 I 经

过 2 级萃取, 萃余液中铜含量为 31.7 μg/L, 可满足 1 号镍电解液的要求。

7) 以 2.0 mol/L 硫酸作为反萃剂, 对饱和 BK992 的一级反萃率可达 91.79%, 铜净传递量为 15.88 g/L。

REFERENCES

[1] Smith R J, Lewis G J, Yates D H. Development and application of nickel alloys in aerospace engineering [J]. Aircraft Engineering and Aerospace Technology, 2001, 73(2): 138 - 146.

[2] Agarwal D C, Brill U. High temperature strength nickel alloy [J]. Advanced Materials and Processes, 2000, 158(4): 31 - 34.

[3] 何焕华. 世界镍工业现状及发展趋势 [J]. 有色冶炼, 2001, 30(6): 1 - 3.

HE Huan-hua. Present situation and development trend of world nickel industry [J]. Nonferrous Smelting, 2001, 30(6): 1 - 3.

[4] Subrmanian A. Recovery of activated nickel from residues for electroforming application [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31: 35 - 40.

[5] Gupta B, Deep A, Singh V, et al. Recovery of cobalt, nickel, and copper from sea nodules by their extraction with alkylphosphines [J]. Hydrometallurgy, 2003, 70 (1): 121 - 129.

[6] Tsakiridis P E, Agatzini S L. Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium and calcium from sulphate solutions by Versatic10 and Cyanex272 [J]. Minerals Engineering, 2004, 17(4): 535 - 543.

[7] Rabah M A. Recovery of aluminium, nickel-copper alloys and salts from spent fluorescent lamps [J]. Waste Management, 2004, 24(2): 119 - 126.

[8] 许庆仁. 酸性磷型萃取剂的结构与其萃取钴(Ⅱ)和镍(Ⅱ)性能的关系 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9 (1): 140 - 144.

XU Qing-ren. Structure of acidic organophosphorus extractants and their extraction behaviors for Co(Ⅱ) and Ni(Ⅱ) [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(1): 140 - 144.

[9] Parija C, Sarma P, Bhaskara V R. Separation of nickel and copper from ammoniacal solutions through co-extraction and selective stripping using LIX84 as the extractant [J]. Hydrometallurgy, 2000, 54(2): 195 - 204.

[10] Jong G A, Kyoung H P, Jeong S S. Solvent extraction separation of Co, Mn and Zn from Ni-rich leach

- hing solution by Na₂PC88A[J]. Materials Transactions, 2002, 43(8): 2069 - 2072.
- [11] Camina M, Bagur M G, Sanchez V M, et al. Multivariate optimization of solvent extraction of Cd(II), Co(II), Cr(VI), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) as dibenzylthiocarbamates and detection by AAS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001, 16(6): 638 - 642.
- [12] Aminian H, Bazin C. Solvent extraction equilibria in copper(II)-iron(III)-LIX984 system[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(6): 667 - 672.
- [13] 彭钦华, 陈述一, 李绍民, 等. 铜萃取剂 BK992 和 LIX984 的性能研究[J]. 有色金属(冶炼), 2002, 54(5): 18 - 20.
- PENG Qirhua, CHEN Shu-yi, LI Shao-min, et al. Properties study on copper extractant BK992 and LIX984[J]. Nonferrous Metals(Smelting), 2002, 54(5): 18 - 20.
- [14] 彭钦华, 李绍民, 陈述一, 等. 铜萃取剂 BK992 在湿法冶金中的应用[J]. 有色金属, 2001, 53(4): 41 - 43.
- PENG Qirhua, LI Shao-min, CHEN Shu-yi, et al. Application of copper extractant BK992 in hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals, 2001, 53(4): 41 - 43.
- [15] 马倩玲. 从环保角度看 BK992 铜萃取剂的应用前景[J]. 矿冶, 2003, 12(3): 83 - 85.
- MA Qian-ling. Application prospect of copper extractant BK-992 as viewed from environmental protection[J]. Mining & Metallurgy, 2003, 12(3): 83 - 85.
- [16] 王道隆. 重金属冶金分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
- WANG Dao-long. Metallurgical Analysis for Heavy Metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988.

(编辑 李艳红)