

红土镍矿硫酸法工艺中 MHP 酸解液 P204 萃取除杂研究

王 驰^{1,2,3} 谭博仁³ 李会泉^{3,4} 桂夏辉¹ 王 勇^{3,4} 王晨晔^{3,4} 杨建国¹

(1. 中国矿业大学国家煤加工与洁净化工程技术研究中心, 徐州 221116;

2. 中国矿业大学化工学院, 徐州 221116;

3. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室,
战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 北京 100190;

4. 中国科学院大学, 北京 100190)

[摘要] 从复杂离子溶液中精准分离有价金属离子一直是湿法冶金领域研究中的重点与难点,溶剂萃取是目前较成熟的复杂离子分离手段。本文以红土镍矿硫酸法浸工艺中 MHP 酸解液为研究对象,采用 P204 + 磺化煤油为萃取剂从 MHP 酸解液中分离 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等杂质离子,考察有机相 P204 含量、皂化率、硫酸浓度和萃取相比(O/A)对杂质离子萃取、洗涤、反萃效果的影响。结果表明:当有机相 P204 含量为 30%、皂化率为 65%、相比 O/A 为 2:1 时, Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 单级萃取率达到 90% 以上, Zn^{2+} 单级萃取率达到 70% 以上;当洗涤硫酸浓度为 0.4 mol/L、O/A 为 5:1 时, Co^{2+} 、 Mg^{2+} 单级洗脱率达到 40%;当反萃硫酸浓度为 2.5 mol/L、O/A 为 7:1 时, Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 单级反萃率均达到 80% 以上。通过萃取、洗涤、反萃过程工艺优化,最终实现高离子浓度 MHP 酸解液中 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 等杂质离子高效脱除,为相似溶液体系的萃取除杂过程提供工艺指标参考。

[关键词] 红土镍矿; MHP 酸浸液; 萃取除杂; P204

[中图分类号] TF815

[文献标志码] A

[文章编号] 1008-5122(2023)01-0040-07

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2023.01.006

0 前言

除了电镀、合金等传统镍钴消费端口外,新能源行业爆炸式发展使镍钴等基础金属需求量激增,虽然目前退役三元动力电池等二次资源回收技术快速发展^[1],但仍存在近 50% 的回收率损失,难以实现无外加资源的闭路循环过程,未来几年镍钴等战略金属的供应端风险骤增^[2-3],因此仍需进行镍钴一次资源的利用过程强化研究。近年来,我国高品质

硫化镍矿资源逐渐枯竭,迫使重点开发目光转向储量巨大但利用难的低品质红土镍矿^[4]。酸浸法是目前处理褐铁矿型红土镍矿较为成熟的工艺^[5-6],但在镍、钴等有价金属溶出的同时,铁、铝、锰、铜、锌、钙等杂质金属离子会同步溶入浸出液中^[7],传统的分步沉淀工艺易造成较大的镍钴损失,难以达到镍、钴与杂质金属离子精准分离的目的。

溶剂萃取法是分离相似金属最常用的手段,广泛应用于镍钴^[8-9]、铝镓^[10-11]、铀钍^[12-13]等共生金属矿产湿法分离过程。国内外研究重点聚焦在新型萃取剂开发^[14-15]、萃取装备强化^[16]方面。Fu 等^[17]将不对称二烷基膦酸 INET-3 引入镍钴分离体系,发现它对 Co^{2+} 的萃取能力虽弱于 P507,但负载有机相更易反萃。Xu 等^[15]发现 Mextral 6103H/环烷酸萃取体系可以直接将 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 从含有 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的硫酸盐溶液中高效萃取,但存在 Ni^{2+} 反萃动力学较慢的缺点,加入协萃剂 TOPO 后可显著改善反萃动力学,此模拟溶液中

[收稿日期] 2022-12-28

[基金项目] 国家重点研发计划项目资助课题(编号:2021YFC2902501);国家自然科学基金项目(编号:22178350)

[作者简介] 王驰(1994—),男,陕西西安人,博士研究生,主要从事溶剂萃取与过程强化研究工作。

[引用格式] 王驰,谭博仁,李会泉,等.红土镍矿硫酸法工艺中 MHP 酸解液 P204 萃取除杂研究[J].绿色矿冶,2023,39(1):40-46.

Ni^{2+} 、 Co^{2+} 浓度分别为3.5 g/L和0.35 g/L,溶液离子浓度较低。

红土镍矿硫酸酸浸工艺的MHP酸解液中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 浓度一般分别为110 g/L和10 g/L左右, Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等杂质离子含量较多,总浓度达25 g/L左右。整体萃取分离工艺如图1所示。在实际生产中,一般先以P204为萃取剂将 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 萃至有机相中,将 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 保留在水相中^[18]。但在P204萃杂时无法避免 Co^{2+} 共萃,因此需要加入洗涤过程将萃至有机相的 Co^{2+} 洗脱至水相,然后返回至萃取段。最后将负载 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的有机相进行完全反萃,

实现有机相再生,以便循环使用。因为P204对 Mg^{2+} 萃取能力较弱,且 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 具有相似的萃取行为,P204萃杂段无法实现 Mg^{2+} 完全去除, Mg^{2+} 会进入下一分离段,此时萃余液中仅含有 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Mg^{2+} 三种离子,进入 $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 分离段。经过P507萃钴段、C272萃镁段后,最终实现 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 与杂质离子的分离。受萃取剂萃取容量限制,分步萃取分离是高离子浓度MHP酸解液金属离子分离的首选路线,但目前关于高离子浓度硫酸盐体系P204萃杂过程中 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等杂质离子在萃取、洗涤和反萃过程的迁移行为仍缺乏系统研究。

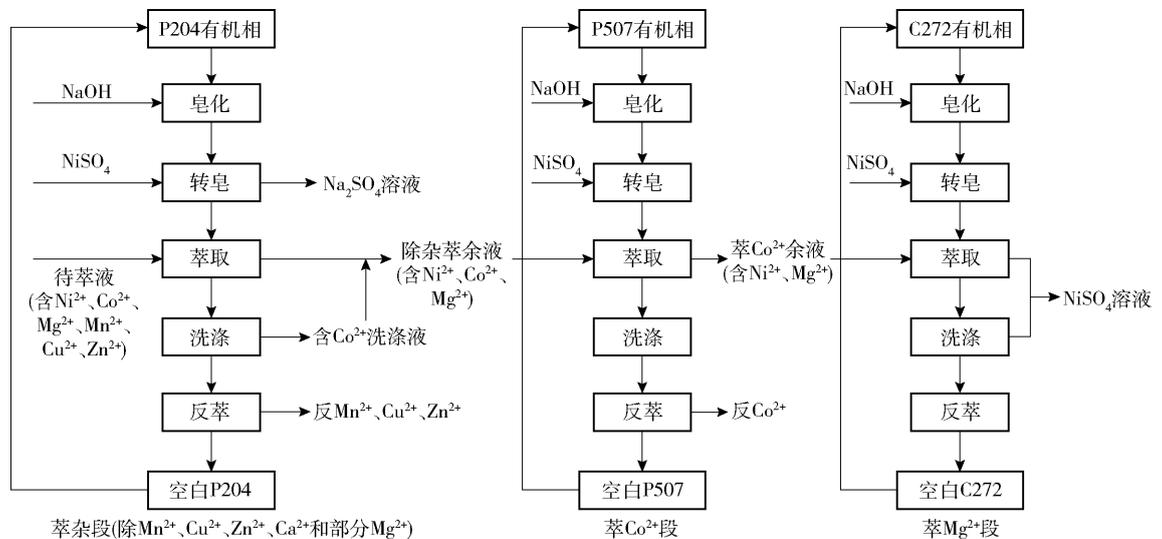


图1 MHP酸解液萃取分离工艺路线图

本文重点研究萃取剂P204对MHP酸解液中 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 等杂质离子萃取效果的影响。采用P204为萃取剂,以磺化煤油为稀释剂,开展MHP酸解液萃取除杂试验研究,系统考察有机相P204含量、皂化度、相比、硫酸浓度等因素对 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等杂质离子萃取、洗涤、反萃行为的影响,以期获得良好的工艺指标,为镍钴离子浓度高、镍钴比高、杂质离子种类多的实际生产工艺优化提供指导。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

萃取剂P204(95%)与稀释剂磺化煤油购自重庆康普化学有限公司; $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 购自阿拉丁试剂公司; NaOH 、 H_2SO_4 购自重庆川东

化工有限公司。上述药剂均为分析纯,无需进一步处理。

以某公司MHP酸解液为基准,使用去离子水(25℃/18 MΩ)配制含 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的模拟溶液, $C_{\text{Ni}}/C_{\text{Co}}$ 等于10.41,模拟溶液的元素组成见表1。

表1 模拟溶液组成

离子种类	Ni^{2+}	Co^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	110.12	10.58	6.39	15.64	0.28	2.74

1.2 试验方法

使用125 mL梨形分液漏斗进行萃取实验,将有机相与水相按照一定相比加入分液漏斗中,置于萃取净化振荡器(TTL-800型)中萃取20 min,保证萃取过程达到平衡。借助电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Avio-200)进行元素含量检测,使用

含有 1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L 的溶液进行相应元素校准。使用 pH 计(雷磁 PHS-3C)测试水相 pH 值,使用前用 pH = 6.86 和 4.00 的标准缓冲溶液进行校准。所有试验均在 20 ± 5 °C 室温下进行。

萃取、洗涤、反萃过程计算过程如公式(1)~(4)所示:

$$D = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{aq}}} \quad (1)$$

$$\beta_{\text{Me}/\text{Ni}} = \frac{D_{\text{Me}}}{D_{\text{Ni}}} \quad (2)$$

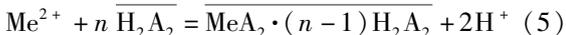
$$E = \frac{C_{\text{Ini. aq}} V_{\text{Ini. aq}} - C_{\text{aq}} V_{\text{aq}}}{C_{\text{Ini. aq}} V_{\text{Ini. aq}}} \times 100\% \quad (3)$$

$$W/S = \frac{C_{\text{aq}} V_{\text{aq}}}{C_{\text{org}} V_{\text{org}} + C_{\text{aq}} V_{\text{aq}}} \times 100\% \quad (4)$$

其中, Me 代表体系中除 Ni 外的其他金属元素; D 为分配比; $\beta_{\text{Me}/\text{Ni}}$ 为分离系数; E 为萃取率; W 为洗涤率; S 代表反萃率; $C_{\text{Ini. aq}}$ 、 $V_{\text{Ini. aq}}$ 代表待萃液的金属离子浓度和体积; C_{org} 、 C_{aq} 以及 V_{org} 、 V_{aq} 分别为萃取平衡时有机相和水相的金属离子浓度和体积。

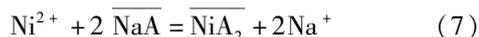
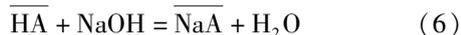
1.3 P204 萃杂原理

P204、P507 和 C272 等一元有机磷酸(HA)萃取金属离子(以二价金属离子 Me^{2+} 为例)的基本原理为酸根阴离子与金属离子直接成键,酸根阴离子进入金属离子内配位层,取代内配位层的水合水,生成中性配合物转入有机相,完成萃取过程。在非极性有机溶剂中,HA 常以二聚态存在,即 H_2A_2 ^[19-20]。因此一元有机磷酸萃取金属离子 Me^{2+} 的反应通式可写为:



其中 n 值取决于萃取剂的量,一般萃取剂过量时, n 值大于 2,游离 H_2A_2 会与 MeA_2 配位生成 $\text{MeA}_2 \cdot n\text{H}_2\text{A}_2$ 配位结构^[20]。酸性萃取剂与金属阳离子的萃取反应亦可理解为阳离子交换反应,根据水相平衡 pH 值的高低不同,确定金属离子的萃取先后顺序,进而达到萃取分离的目的。对于 MHP 酸解液中的离子种类,萃取剂 P204 的萃取顺序为 $\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 。P204 萃取剂酸性较弱,随着萃取反应的进行,大量 H^+ 进入水相而降低水相 pH 值,萃取反应迅速达到平衡,较大限度限制萃取剂的萃取容量。因此需要加入碱来中和进入水相的 H^+ 。工业上,在萃取之前一般先对有机相进行皂化处理,即先使用碱(以 NaOH 为例)与酸性萃取剂进行中和反应,见反应式(6),目的是减少酸度对萃取剂萃取容量的影响。对于红土镍矿硫酸浸出

液而言,原有溶液体系并不含 Na^+ ,为了避免向体系中引入 Na^+ ,在进行钠皂处理后,需对皂化有机相进行转镍皂处理,反应式见式(7)。



2 结果与讨论

2.1 萃取

2.1.1 皂化对 P204 萃杂效果的影响

使用 10 mol/L NaOH 溶液对含有体积分数为 20% 的有机相进行皂化,在相比 $\text{O}/\text{A} = 5:1$ 条件下,考察皂化率对 MHP 酸解液中各元素萃取率的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,随着皂化率的增加, Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等杂质离子单级萃取率迅速增加至 80% 以上;在皂化率为 40% 时,杂质离子萃取率趋于平稳,但此时 Co^{2+} 萃取率偏高。由于水相 Ni^{2+} 浓度较高, $\overline{\text{NaA}}$ 在萃取其他金属离子的同时,对 Ni^{2+} 仍有一定萃取能力,这为后续的洗涤段会带来压力。

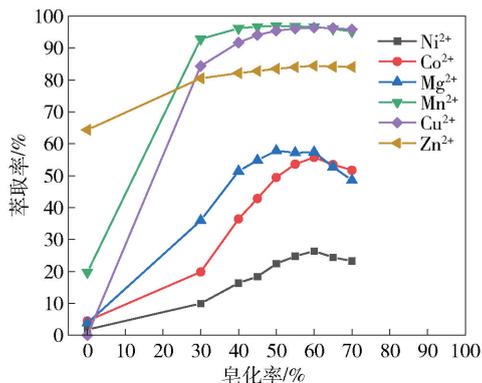


图 2 皂化率对金属元素萃取率的影响
($\text{O}/\text{A} = 5:1$, $\text{P204} = 20\text{vol}\%$; 钠皂)

在萃取达到平衡后,待两相有明显的分界面,记录分相时间和萃余相终止 pH 值,结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着皂化率的增大,分相时间略微增大,这可能是因为有机相中 P204 占比较小,导致有机相黏度较小,而皂化过程不足以延长分相时间。萃余相终止 pH 值随着皂化率的增大而增大;当皂化率为 60% 时, pH 值达到 4 左右,此时 Ni^{2+} 萃取率较大(图 2)。

为了提高有机相萃取容量,增大有机相 P204 含量至 30%,调整相比 O/A 为 2:1;并对钠皂有机相转镍皂处理,考察皂化率对 MHP 酸解液各金属元素萃取率的影响,结果如图 4 所示。

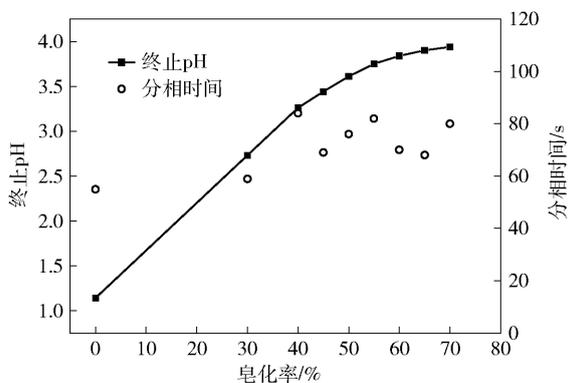


图3 皂化率对分相时间和终止 pH 的影响
(O/A = 5:1, P204 = 20vol%; 钠皂)

由图4可知,有机相皂化率达到65%时, Cu^{2+} 萃取率接近100%, Co^{2+} 萃取率较未转皂有机相时减少约20%。值得注意的是,此时有机相对 Ni^{2+} 萃取率较小,有利于后续洗涤。随着皂化率进一步增大,有机相开始萃取 Ni^{2+} ,这可能是因为大量金属离子与 NiA_2 发生置换反应进入有机相,待 NiA_2 消耗完的同时,终止pH值又在P204萃 Ni^{2+} 范围内(图4),因此造成有机相对 Ni^{2+} 具有一定的萃取率。

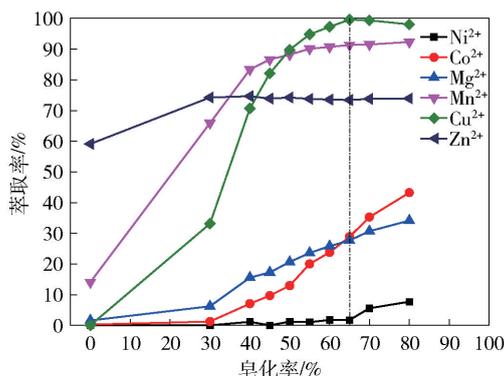


图4 皂化率对各金属元素萃取率的影响
(O/A = 2:1, P204 = 30vol%; 钠皂转镍皂)

表2 钠皂和转镍皂对分离系数 $\beta_{\text{Me}/\text{Ni}}$ 的影响(A:O/A = 5:1, P204 = 20vol%, 钠皂; B:O/A = 2:1, P204 = 30vol%; 钠皂转镍皂)

皂化率/ %	$\beta_{\text{Cu}/\text{Ni}}$		$\beta_{\text{Mg}/\text{Ni}}$		$\beta_{\text{Mn}/\text{Ni}}$		$\beta_{\text{Co}/\text{Ni}}$		$\beta_{\text{Zn}/\text{Ni}}$	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0	1.3	-	1.1	0.8	6.9	8.2	0.0	7.1	51.0	72.3
30	1.1	1.5	2.5	2.8	58.5	47.9	24.4	13.2	18.7	70.9
40	1.5	1.9	2.7	3.4	64.2	69.8	28.3	34.0	11.8	41.4
45	1.7	2.5	2.7	3.8	64.8	86.6	35.2	61.7	10.7	38.5
50	1.7	2.7	2.4	4.0	53.8	92.0	36.1	108.5	8.7	36.0
55	1.8	3.4	2.0	3.9	45.5	90.9	37.3	180.9	8.0	28.6
60	1.8	3.7	1.9	4.0	40.6	90.9	36.9	330.0	7.6	26.4
65	1.8	4.6	1.7	4.4	37.1	98.0	39.5	2356.2	8.2	26.3
70	1.8	4.0	1.6	3.4	32.2	67.3	37.9	995.9	8.7	18.0

相比减小,并对钠皂有机相转镍皂处理后,皂化率对分相时间和萃余相终止pH值的影响如图5所示。对比图3和图5可知,较未转镍皂有机相,随着相比O/A的减小,分相时间显著增长。以皂化率65%为例,分相时间增长近一倍。这可能是因为随着有机相P204占比的增大,会提高有机相粘度;另一方面,有机相萃取容量的增大,导致负载金属过多而粘度变大^[21],分相时间延长。

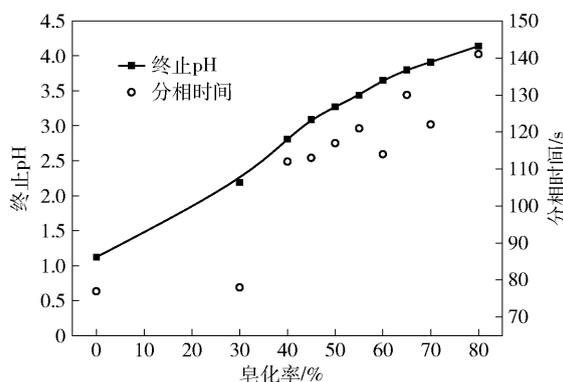


图5 皂化率对分相时间和终止 pH 的影响
(O/A = 2:1, P204 = 30vol%; 钠皂转镍皂)

上述两种皂化情况下其他元素相对 Ni^{2+} 的分离系数 $\beta_{\text{Me}/\text{Ni}}$ 对比见表2。由表2可知,相比O/A减小,有机相P204含量增大时,5种元素的分离系数基本均增大,其中 $\beta_{\text{Cu}/\text{Ni}}$ 最为显著,但由于MHP酸解液中 Cu^{2+} 含量较少且萃取顺序靠前, NiA_2 完全萃取 Cu^{2+} 相对容易。此外,其他4种元素分离系数均增大2~3倍。因此,综合考虑有机相萃取容量、萃 Ni^{2+} 能力和分相时间,后续试验有机相皂化率确定为65%,并且进行转镍皂处理。

2.1.2 有机相P204含量对萃杂率的影响

固定皂化率为65%、相比O/A = 2:1,考察有机相P204含量对各金属元素萃取率的影响,结果如图6

所示。由图 6 可知, Zn^{2+} 萃取率在 P204 含量为 10% 时即达到 77.7%, 这可能与 P204 萃取金属离子顺序相关。随着 P204 含量的增大, Zn^{2+} 萃取率基本不变, 而其他 4 种金属离子萃取率逐渐增大。当 P204 含量为 30% 时, Mn^{2+} 萃取率达到 91.5%; 若进一步增大 P204 含量至 40%, Co^{2+} 萃取率增大至 41.2%。考虑有机相粘度和后续洗钴工段, 有机相 P204 含量选 30% 为宜。

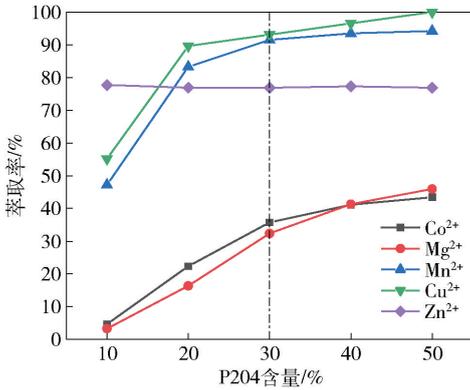


图 6 P204 含量对各元素萃取率的影响

2.2 洗涤

以皂化率 65%、相比 O/A = 2:1、P204 = 30% 单级萃取负载有机相为对象, 研究硫酸浓度和相比对负载有机相洗涤效果的影响。洗涤的目的在于将萃取段萃至有机相的 Co^{2+} 洗脱至水相, 而其他杂质离子仍保留在有机相中进入有机相再生段(即反萃段), 实现 Co^{2+} 与其他杂质离子分离。但无法避免的是在 Co^{2+} 洗脱的同时, Mg^{2+} 会同步洗脱至水相。

2.2.1 硫酸浓度对洗涤效率的影响

在相比 O/A = 7:1 条件下, 考察洗涤硫酸浓度对 5 种元素洗脱效果的影响, 结果如图 7 所示。

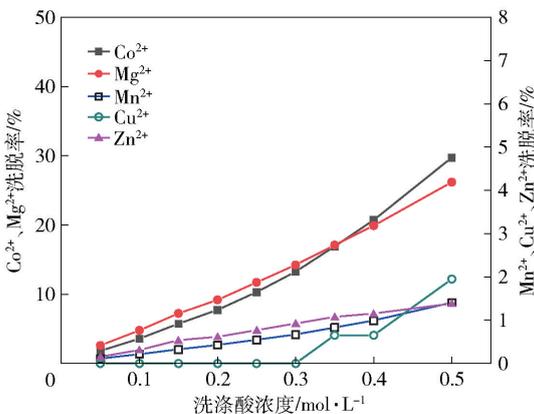


图 7 洗涤硫酸浓度对各元素洗脱率的影响

由图 7 可知, 随着硫酸浓度的增大, Co^{2+} 、 Mg^{2+} 洗脱率逐渐增大; 当硫酸浓度增大至 0.4 mol/L 时,

Co^{2+} 、 Mg^{2+} 单级洗脱效率达到 20% 左右, 而其他 3 种离子洗脱率基本保持为 1% 左右; 进一步增大硫酸浓度时, Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 洗脱率增大, 因此将洗脱硫酸浓度确定为 0.4 mol/L。

2.2.2 相比对洗涤效率的影响

固定洗涤硫酸浓度为 0.4 mol/L, 考察相比对 5 种元素洗脱效率的影响, 目的在于保证 Co^{2+} 单级洗脱效率, 结果如图 8 所示。

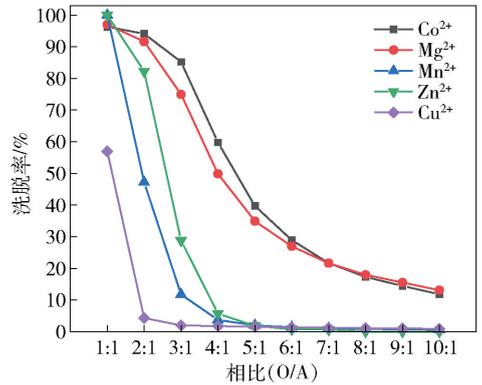


图 8 相比对各元素洗脱率的影响

由图 8 可知, 随着相比 O/A 的增大, 5 种元素洗脱率均迅速减小。当相比 O/A = 5:1 时, Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等杂质离子洗脱率约为 1%, 此时 Co^{2+} 洗脱率为 39.7%, 约为相比 O/A = 7:1 时的两倍, 可在保证 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 不洗脱至水相的前提下, 保证 Co^{2+} 单级洗脱效率最大。因此, 洗涤段操作条件确定为: 硫酸浓度为 0.4 mol/L, 相比 O/A = 5:1。

2.3 反萃

以洗涤后有机相为对象, 研究硫酸浓度和相比对反萃效果的影响。反萃的目的在于有机相再生, 即在较小硫酸浓度和较大相比情况下实现 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 反萃至水相, 即达到实现有机相再生目的的同时, 又要尽量减少含 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 废水的量, 因此需要大相比反萃过程。

2.3.1 硫酸浓度对反萃效果的影响

在反萃相比 O/A = 6:1 条件下, 考察硫酸浓度对反萃效果的影响, 结果如图 9 所示。由图 9 可知, 在硫酸浓度为 2.5 mol/L 时, Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 等杂质离子反萃率达到 80% 以上, 单级反萃效果良好。

2.3.2 相比对反萃效果的影响

固定反萃硫酸浓度为 2.5 mol/L, 考察相比对几种元素反萃效果的影响, 目的是保证 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 单级洗脱效率较高的同时, 相比要尽可

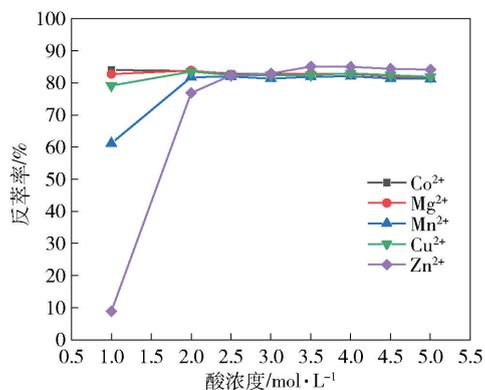


图9 硫酸浓度对各元素反萃率的影响

能大,以减少反萃废水的产生量,结果如图10所示。

由图10可知,随着相比O/A的增大,各元素反萃率略有减小;当相比O/A=7:1时,Mn²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺等杂质离子单级反萃率均在80%以上;随着相比进一步增大,Cu²⁺反萃率逐渐下降。因此,考虑单级反萃最优效果,将反萃段操作条件确定为:硫酸浓度为2.5 mol/L,相比O/A=7:1。

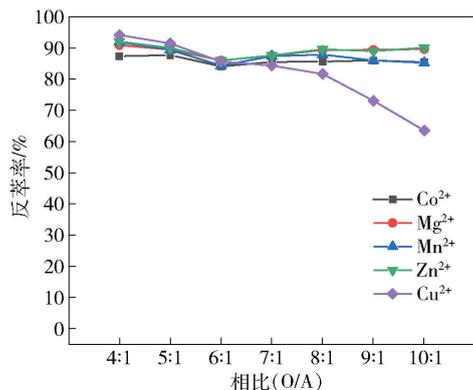


图10 相比对各元素反萃率的影响

3 结论

针对红土镍矿硫酸法工艺中MHP酸解液中杂质离子种类多、含量高的特征,通过优化萃取、洗涤、反萃过程工艺指标,实现Mn²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Mg²⁺等杂质离子的高效脱除。主要结论如下:

1)在有机相P204含量为30%、皂化率为65%、相比O/A=2:1较优条件下,Mn²⁺、Cu²⁺单级萃取率均达到90%以上,Zn²⁺单级萃取率达70%以上,萃取效果较好,且此时有机相基本不萃Ni²⁺。Mg²⁺萃取效果较差,单级萃取率仅为32.4%。此时无法避免Co²⁺的萃取,萃取率达35.7%。

2)在硫酸浓度为0.4 mol/L,相比O/A=5:1的较优洗涤条件下,Co²⁺、Mg²⁺会同步洗涤至水相,因

此后续还需要进行Ni²⁺/Co²⁺/Mg²⁺分离。在反萃硫酸浓度为2.5 mol/L,相比O/A=7:1条件下,Mn²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺等杂质离子单级反萃率均在80%以上。

[参考文献]

- [1] 李林林. 废旧镍钴锰酸锂电池的回收与再利用研究[D]. 广州大学, 2021.
- [2] Van den Brink S, René Kleijn, Benjamin Sprecher, et al. Identifying supply risks by mapping the cobalt supply chain [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2020, 156: 104743.
- [3] LIU W, LI X, LIU CH Y, et al. Resilience assessment of the cobalt supply chain in China under the impact of electric vehicles and geopolitical supply risks [J]. Resources Policy, 2023, 80: 103183.
- [4] 潘建,田宏宇,朱德庆,等. 镍矿资源供需分析及红土镍矿开发利用现状[C]//2019年镍产业发展高峰论坛暨APOL年会会刊,2019.
- [5] 贺慧生. 红土镍矿硝酸浸出新工艺探讨[J]. 世界有色金属, 2020(6): 159-161.
- [6] 杨玮娇,马保中. 红土镍矿加压酸浸工艺进展[J]. 矿冶, 2011,20(3): 61-67,75.
- [7] 皮关华,孔凡祥,贾露萍,等. 瑞木红土镍矿高压酸浸的生产实践[J]. 中国有色冶金, 2015,44(6): 11-14.
- [8] 钟清慎,贺秀珍. 某公司钴精炼工艺技术改进[J]. 有色冶金节能, 2022,38(4): 16-22.
- [9] 徐志刚,季尚军,王朝华. 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.
- [10] ZHAO Z, LI C, GUO Y X, et al. Recovery of gallium from sulfuric acid leach liquor of coal fly ash by stepwise separation using P507 and Cyanex 272 [J]. Chemical Engineering Journal, 2020. 381: 122699.
- [11] 徐朔,王挹薇. 一种高效的由碱性铝母液中溶剂萃取提镓的方法[J]. 轻金属, 1989(6): 17-20,24.
- [12] 郭小东. 溶剂萃取法从湿法炼锌含铜溶液中分离回收铜的工艺研究[D]. 昆明理工大学, 2017.
- [13] 王大伟,刘维,覃文庆. 高效提取氧化锌烟尘中铜新工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(11): 26-29.
- [14] 卿家林,张贵清,曾理,等. P204/4PC协同萃取分离镍钴与镁钙的研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(1): 101-105.
- [15] XU Z, ZHOU T, ZOU Q, et al. Mextral® 6103H/naphthenic acid/TOPO synergistic extraction system for recovery of nickel and cobalt from nickel laterite [J]. Minerals Engineering, 2022. 180: 107476.
- [16] TAN B, LI L X, LAN M L, et al. Dispersed-phase

- holdup and characteristic velocity in an agitated-pulsed solvent extraction column[J]. Chemical Engineering & Technology, 2021, 44(4): 600 – 613.
- [17] FU J, WEN X, YU F, et al. Evaluation of an unsymmetrical dialkylphosphinic acid INET-3 for cobalt and nickel extraction and separation from sulfate solutions [J]. Minerals Engineering, 2020. 156: p. 106499.
- [18] 明键伟, 卢苏君, 宛顺磊, 等. 红土镍矿浸出液中钴、锰、铁的协同萃取[J]. 有色金属工程, 2020, 10(2): 41 – 45.
- [19] 戴猷元. 液液萃取化工基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [20] 汪家鼎, 陈家镛. 溶剂萃取手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [21] 尚雪云. P227 萃取分离镍镁及工艺研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2021.

Impurities Extraction from MHP Acid Solution in Laterite Nickel Ore Sulfuric Acid Process with P204

WANG Chi, TAN Boren, LI Huiquan, GUI Xiahui, WANG Yong, WANG Chenye, YANG Jianguo

Abstract: Separation of valuable metal ions from complex metal-ion solutions has always been the focus and difficulty in the field of hydrometallurgy, and solvent extraction is a mature method for complex ion separation. In this paper, the MHP acid solution in laterite nickel ore sulfuric acid process was taken as the research object. P204 + sulfonated kerosene was used as the extractant to separate Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} from the MHP acid solution. The effects of P204 content, saponification rate, sulfuric acid concentration and extraction ratio (O/A) on the extraction, washing and stripping of impurities were investigated. The results showed that when the content of P204 in organic phase was 30%, the saponification rate was 65%, and the ratio of O/A was 2:1, the single-stage extraction rate of Mn^{2+} and Cu^{2+} was more than 90%, and the extraction rate of Zn^{2+} was more than 70%. When the concentration of washing sulfuric acid is 0.4 mol/L and O/A is 5:1, the single-stage elution rate of Co^{2+} and Mg^{2+} reaches 40%; When the concentration of stripping sulfuric acid is 2.5 mol/L and the O/A is 7:1, the single-stage stripping rate of Mn^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} reaches more than 80%. Through the process optimization of extraction, washing and stripping, the impurities such as Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Mg^{2+} in the MHP acid solution can be effectively removed. This work, provide some useful information for the similar impurity removal process.

Key words: laterite nickel ore; MHP acid solution; impurity removal by extraction; P204