

P204 萃取除钙、镁试验研究

高云静 李瑞杰 石海明 张雯雯 马磊 闫刚刚
(金川集团股份有限公司, 甘肃 金昌 737100)

[摘要] 某厂湿法镍精炼生产线处理原料杂质含量较高,特别是钙、镁含量,随着处理量的增加,钙、镁在后续系统中富集,达到饱和析出结晶,影响生产线的稳定运行。本文在总结对比化学沉淀法、浓缩静置法、离子交换法、萃取法等常用除钙、镁方法的基础上,结合现有萃取工艺,采用 P204 萃取剂对硫酸镍溶液进行多级逆流萃取,并分析 P204 在不同 pH 值、不同料液浓度条件下的萃取效果。结果表明,采用 P204 萃取 C272 萃余液时,随着萃取级数的增加,萃钙率呈波动上升趋势,在六级逆流萃取后达到最大值;萃镁率随着级数增加,呈稳定上升趋势,十级逆流萃取后保持 98% 左右。在其他试验条件相同的情况下, pH 值越低,钙、镁离子萃取率越高,铁、钴离子萃取率越低。当溶液中镍离子较高时, P204 萃取时镍先于钙、镁沉淀,且镍去除率较高,反应后溶液较为粘稠,过滤性能较差,因此对镍离子较高的溶液进行萃取不具有实际操作意义。

[关键词] P204 萃取; 硫酸镍溶液; 除钙镁工艺

[中图分类号] TF815; TF804.2

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2023)06-0012-07

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.06.003

0 前言

某厂湿法镍精炼生产线采用 C272 对硫酸镍溶液进行镍钴分离,并将分离后的硫酸镍溶液除油后送至除铅工序调整阳极液中的镍离子浓度。由于该生产线原料的杂质成分浓度较高,特别是钙、镁浓度高,随着处理量的增加,钙、镁会以碳酸钙、碳酸镁或者硫酸钙、硫酸镁的形式进入溶液中,逐渐造成系统钙、镁离子富集^[1],硫酸镍溶液平均含钙量达到 1.5 g/L 以上。富集的钙、镁杂质进入萃取工序后,随着温度的降低,硫酸钙、硫酸镁的溶解度减小,当硫酸钙、硫酸镁浓度达到一定值后,结晶析出,附着于电积槽隔膜袋、隔膜架阳极板上,影响电积槽槽况和阳极板、隔膜架的正常使用,造成电积镍阴极效率降低,以及电镍板面情况恶化。由于钙(-2.87 V)和镁(-2.37 V)的析出电位较镍(-0.250 V)负,在镍电积的过程中,钙、镁难以在阴极电解沉积,很难与铜、镉等杂质从溶液中除去,使溶液中的离子总浓度增加,阻碍镍离子在溶液中的移动,增大电能消

耗。同时钙、镁离子的存在也会使溶液的黏度增大,造成矿浆难以分离和过滤,硫酸钙、硫酸镁在滤布上结晶析出时会堵塞滤布,导致过滤无法正常进行。为了稳定电积生产线的运行及提高电积镍物理外观质量,需定期清理及掏槽,进行除钙、镁试验,实现钙、镁结晶开路。

目前该厂尚无有效方法去除钙镁结晶,因此清除钙、镁成为亟待解决的问题。本文讨论了化学沉淀法、萃取法、浓缩静置法、离子交换树脂法等常用除钙、镁方法的原理,进一步阐述几种除钙、镁方法在工业实践中的应用成效、存在问题、解决办法。并结合企业现有的萃取工艺,开展实验室 P204 摇瓶试验,鉴于摇瓶试验的结果,进一步开展了 P204 箱式萃取中试试验。

1 常用除钙、镁方法

1.1 化学沉淀法

化学沉淀法除钙、镁是通过加入某些化学物质与去除杂质形成难溶物而使杂质析出的处理方法,利用的是待除物质相应盐的溶度积较低的特性。化学沉淀法应用较为广泛,常见的除钙、镁沉淀剂有草酸盐、碳酸盐、磷酸盐、氟化物、复合氟化物等。

1.1.1 草酸盐

草酸盐除钙、镁主要发生的反应见式(1)~(2)。

[收稿日期] 2023-07-25

[作者简介] 高云静(1993—),女,甘肃金昌人,硕士,工程师,主要研究方向为镍湿法冶金。

[引用格式] 高云静,李瑞杰,石海明,等. P204 萃取除钙、镁试验研究[J]. 绿色矿冶,2023,39(6):12-18.



某厂进行了草酸盐除钙、镁实验,因草酸钙的溶度积($K_{sp} = 2.57 \times 10^{-9}$)远小于硫酸钙的溶度积($K_{sp} = 7.10 \times 10^{-5}$),将草酸盐加入硫酸镍溶液中,与钙离子结合生成草酸钙沉淀,可将钙离子脱除。但草酸钙的溶度积大于草酸镍的溶度积($K_{sp} = 3.98 \times 10^{-10}$),并且溶液中Ni含量远大于Ca含量,因此将草酸盐加入硫酸镍溶液中,也会迅速生成草酸镍,并且草酸镍先于草酸钙生成,其反应方程式见式(3)。



根据理论分析及试验发现,草酸镍溶度积小于草酸钙和草酸镁,先于钙、镁沉淀,去除率大于钙、镁,反应后溶液较为粘稠,过滤性能较差,因此采用草酸盐在硫酸镍体系中无法有效去除钙镁,不具有进一步试验意义。

1.1.2 碳酸盐

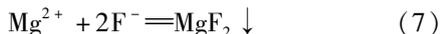
碳酸盐除钙、镁主要发生的反应见式(4)~(5)。



刘东等^[2]研究表明采用烧碱法或石灰-纯碱法能够有效去除水中的钙、镁离子。在废水中加入1 000 mg/L的CaO和1 200 mg/L的 Na_2CO_3 ,或者加入1 400 mg/L的NaOH,废水中钙、镁离子的去除率可以达到96%以上。

1.1.3 氟化物

氟化物除钙、镁主要发生的反应见式(6)~(7)。



氟化钠添加量对钙镁脱除率的影响如图1所示。由图1看出,氟化钠添加量越大,钙、镁脱除越彻底,镍的直收率与氟化钠添加量无明显关系^[3]。该方法利用氟化物与溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 两种离子发生化学反应,生成 CaF_2 、 MgF_2 沉淀,通常采用的氟化物包括NaF、 NH_4F 、 MnF 、HF等。一般根据溶液性质不同,选择既可以去除溶液中钙、镁杂质,又不会带入新杂质离子的氟化物。

化学沉淀法操作简单,是目前较常用的除杂方法,但该方法容易引入其他杂质离子,且易腐蚀设备

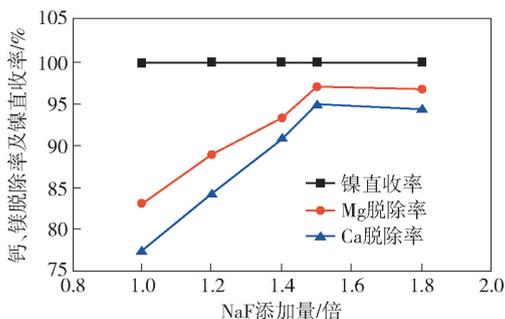


图1 氟化钠添加比例对钙、镁脱除率的影响

设施;同时由于物质的溶解性不同,采用该方法进行深度除杂时需加入大量化学药剂,增加成本消耗和劳动强度。

1.2 浓缩静止法

浓缩静止法除钙、镁是基于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在不同温度下溶解度存在差别的原理(表1),当钙、镁浓度接近饱和时,在正常作业环境下通过强制降温,使 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 会以 CaSO_4 和 MgSO_4 结晶析出,从而降低溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度。

表1 不同温度下硫酸钙、硫酸镁的溶解度

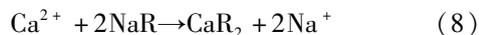
温度/K	硫酸镁溶解度/g	硫酸钙溶解度/g	硫酸镍溶解度/g
298	26.65	0.256	45.5
303	29	0.264	44.4
313	31	0.265	46.6
323	31.44	0.254	49.2
333	35	0.244	55.6
343	36	0.239	64.5

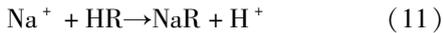
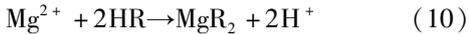
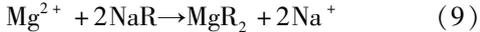
从表1可看出,温度40℃(313 K)时, CaSO_4 溶解度最大为0.265 g,随温度的升高而下降;而 MgSO_4 的溶解度随温度的升高逐渐增大;硫酸镍的溶解度则随温度的升高逐渐增大。

浓缩静止法是一种节能、高效的工艺方案,但硫酸镍会随着硫酸镁、硫酸钙共同析出,造成体系镍的损失。

1.3 离子交换树脂法

离子交换是一种特殊的吸附过程,它主要吸附水中以离子态存在的物质,并进行等当量的离子交换。目前大量新型复合离子交换剂广泛应用于回收和去除溶液中的金、银、铜、铅、锌、镉、铬、钙、镁等金属离子,使溶液达到排放或者回用的标准。反应见式(8)~(11)^[4]。





离子交换树脂处理含钙、镁溶液,具有交换速度快、操作简单、稳定性较好、选择性高、可再生、不易中毒等优点^[5],既能深度净化又不产生二次污染。

1.4 萃取法

萃取剂按照酸碱性可分为酸性萃取剂(有机羧酸类和酚类)、中性萃取剂(醇类和两性官能团化合物类)及碱性萃取剂(胺类)^[6-7]。钙、镁离子具有一定的碱性,所以一般选择酸性萃取剂,常用的酸性萃取剂主要有 P204、P507 和 C272 等,不同萃取剂去除钙镁离子的效果见表 2。

表 2 不同萃取剂脱除钙、镁离子的效果对比

萃取剂	脱除后液 Ca^{2+} 质量分数/ 10^{-4}	脱除后液 Mg^{2+} 质量分数/ 10^{-4}
P204	2.009	2.823
P507	2.427	2.032
羧酸型 A	1.834	2.687
P507 + 羧酸型 A	1.383	1.531

由表 2 可看出,采用单一萃取剂萃取脱除钙、镁离子,P507 萃取脱镁的效果较佳,羧酸型 A 萃取脱钙的效果较好。结合两种萃取剂除杂优势,P507 和羧酸型 A 的混合萃取剂萃除钙、镁效果最好。

萃取法具有分离效果好、选择性高、成本低、效率高、能耗低、操作简单、生产能力大等优点,但萃取条件较为苛刻,操作不稳定,萃取剂易中毒,不易再生。目前萃取法已广泛应用于有色金属湿法冶金的众多领域,并在工业应用中获得了较好的萃取分离成效。

1.5 几种除钙镁法比较

上述几种除杂方法的对比见表 3。从表 3 中可以看出,化学沉淀法、萃取法、浓缩静止法均不能进行深度除杂;化学沉淀法除杂药剂的回收利用,一直未能实现工业化;同时除杂后的渣量较大,现场堆存占地面积和环保管控压力大也是目前制约化学沉淀法发展的重要原因。浓缩静止法虽然过程简便、环保高效,但很难达到除杂要求,还会使原有物质共同沉淀析出,除钙、镁效果较差。离子交换法处理含

钙、镁溶液,具有交换速度快,操作简单,选择性高的优点,但存在价格昂贵、再生过程较为繁琐等问题。随着国内外对萃取除杂技术的不断探索,萃取法工艺复杂、成本较高及萃取剂再生等问题,必将取得新的突破,萃取技术也将会成为除钙、镁的主要技术之一。

表 3 几种化学除钙、镁方法对比

除钙、镁方法	优点	缺点
化学沉淀法	操作简单,多种金属离子能同时脱除,效率较高	消耗大量药剂,对设备腐蚀严重,不能深度去除,且会引入新的杂质离子
萃取法	分离效果好,选择性高	萃取条件苛刻,操作不稳定,萃取剂易中毒,不易再生
浓缩静止法	节能、高效	硫酸镍会随着硫酸镁、硫酸钙共同析出
离子交换树脂法	交换速度快,操作简单,选择性高,不易中毒,稳定性好,深度净化	价格较高,再生过程繁琐

2 萃取法除钙、镁试验

根据上述除钙、镁方法的对比可知,萃取法具有选择性高、分离效果好等优点,符合某湿法精炼厂深度除杂的工艺要求,因此结合现场实际生产,采用萃取法开展了实验室 P204 摇瓶试验,摇瓶试验结果表明在萃取相比 O/A 为 1.5:1 的条件下萃钙率达到 89% 以上,萃镁率达到 65% 以上。基于摇瓶试验结果,进一步开展了 P204 箱式十级逆流萃取试验。

2.1 试验原料

试验原料:硫酸镍溶液 1、硫酸镍溶液 2、萃余液。其成分分析见表 4。

表 4 原料钙、镁成分分析

名称	Ca^{2+}	Mg^{2+}
硫酸镍溶液 1/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1.55	0.94
硫酸镍溶液 2/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.036	0.56
萃余液/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1.01	1.28

试验试剂:主要有 P204 萃取剂、260[#]溶剂油、洗镍钴酸、洗铜铁酸、百里香酚蓝、甲基橙、甲基红、酒精、氢氧化钠、氢氧化钠标准液(0.1053 mol/L)。

2.2 试验器材

试验器材见表 5。

表5 试验器材明细表

序号	器材	规格	数量	用途
1	小型萃取箱及其附件	30级	1套	萃取、反萃
2	样瓶	125 mL	20个	送样
3	烧杯	500 mL、 3 000 mL	各3个、 共6个	搅拌混合
4	温度计	0~100℃	1个	测温
5	铁架台	—	1个	固定分液漏斗
6	蝴蝶夹	—	1个	酸碱滴定
7	锥形瓶	200 mL	1个	酸碱滴定
8	碱式滴定管	25 mL	1个	酸碱滴定
9	塑料桶	25 L	5个	储存液体

2.3 萃取反应机理

P204 为二-(2-乙基己基)磷酸,属于酸性萃取剂,在水溶液中以阳离子或阳离子螯合物存在;萃取产物是中性螯合物,中性螯合物没有亲水基团,因此不溶于水相,更容易被萃入有机相。

P204 萃取时,金属离子从水溶液中转移至有机相的顺序与金属离子各自的水解顺序一致。不同 pH 条件下 P204 萃取分离金属离子顺序如图 2 所示。由图 2 可以看出,在合适的 pH 条件下(一般

P204 萃取最佳 pH 为 3.5~4.0),P204 萃取剂对 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子萃取能力强于对 Ni^{2+} [8],故可用 P204 萃取剂将 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 从体系中脱除,形成开路。

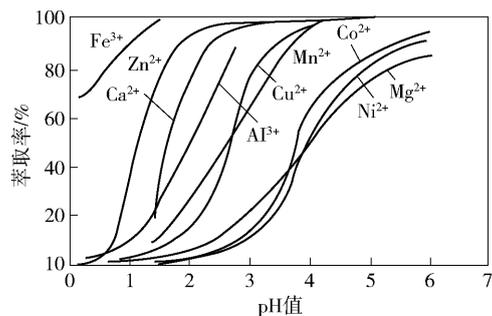


图2 不同 pH 条件下 P204 萃取分离曲线图

2.4 试验内容

本试验主要采用 P204 十级逆流萃取生产线,考察 P204 在不同杂质含量、镍含量、pH 条件下的萃取效果。试验采用的小型萃取箱共 30 级,每级萃取箱体积为 4 L,共 120 L。试验流程如图 3 所示。

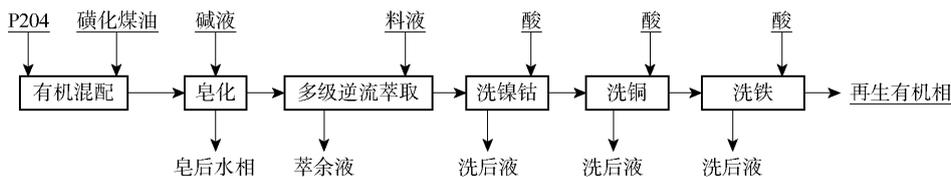


图3 P204 萃取试验流程

2.4.1 有机皂化

按照 20% P204、80% 溶剂油的配比配制 P204 有机相,并在萃取前进行皂化。在本试验配比下,初期确定的皂化率为 45%,以 5 mol/L 碱液直接进行皂化,根据皂化前检测的有机相氢离子浓度和皂化率计算需要 6 mol/L 碱液(6 mol/L 碱浓度以实验室滴定结果为准)消耗量。皂化过程主要在钛反应箱中进行,充分搅拌 1 h 后再次检测有机相氢离子浓度,皂化前后的氢离子浓度变化率即为皂化率。

皂化前后有机相氢离子浓度滴定方法:用标准 2 mL 移液管取 2 mL 皂前有机相,放入干净的滴定瓶中,然后加入酒精稀释溶解;再加入 2~3 滴百里香酚蓝指示剂,震荡,指示颜色为淡黄色;然后边震荡边加入标准 NaOH 溶液,直到指示颜色突然变为蓝色时停止加入。根据所消耗的标准 NaOH 体积,计算出氢离子浓度和皂化率,根据皂化率调整 NaOH 量和有机相量,保证溶液皂化率在试验要求范围内。

2.4.2 萃取及反洗

料液加热至 40℃ 备用,萃取箱混合通量暂定为

6 L/h(澄清时间 30 min),按照相比(1.5~2.0):1 的比例调整有机相流量为 6.59 L/h(蠕动泵转速 50 r/min),水相流量为 4.03 L/h(蠕动泵转速 30 r/min),萃取级数 10 级;洗镍盐酸浓度 1.2 mol/L,洗镍、洗钴级数 6 级,洗酸浓度为 6 mol/L;洗铜、洗铁级数 6 级,洗铁酸浓度为 6 mol/L。

主要试验条件参考变化范围见表 6。

表6 P204 萃取试验条件参考表

序号	试验参数	取值
1	萃取剂配比 (P204 与磺化煤油混合)/%	20~30
2	皂化率/%	40~50
3	料液温度/℃	35~50
4	相比(O/A)	(1~2):1
5	萃取级数/级	10
6	洗镍、洗钴段级数/级	6
7	洗镍、洗钴酸浓度/mol·L ⁻¹	1.0~1.2
8	洗铜、洗铁级数/级	6
9	洗铜、洗铁酸浓度/mol·L ⁻¹	4.0~6.5

3 结果与讨论

3.1 P204 萃取萃余液试验

试验过程中,滴定皂前 H⁺ 浓度为 0.695 mol/L,

按皂化率 45% 计算出皂化用碱流量 0.32 L/h,实际皂化用碱流量为 0.54 L/h(蠕动泵转速 3 r/min),滴定皂后 H⁺ 浓度为 0.400 mol/L,皂化率 42.45%。萃取试验结果见表 7。

表 7 萃余液 P204 萃取试验

g/L

分析项	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	萃钙率/%	萃镁率/%
萃余液原液	95.05	0.000 8	0.001 2	0.002 1	0.000 54	0.000 13	1.010 0	1.280 0	—	—
二级萃取后液	99.57					0.000 13	0.005 4	0.43	99.47	66.41
四级萃取后液	98.83					0.000 11	0.004 3	0.26	99.57	79.69
六级萃取后液	99.93					0.000 14	0.004 4	0.13	99.56	89.84
八级萃取后液	102.62					0.000 11	0.007 1	0.026	99.30	97.97
萃余液	90.66	0.000 64	0.000 40	0.001 0	0.000 1	0.000 11	0.006 3	0.015	99.38	98.83
试验条件	pH = 5 ~ 6, 相比(O: A)为 1.63:1, 皂化率为 42.45%									

从表 7 可以看出,采用 P204 皂后有机相对萃余液进行十级逆流除钙、镁,各级镍萃取率略有波动,最终为 4.62%;钙萃取率略有波动,最终为 99.38%;各级镁萃取率呈逐级上升趋势,最终达到 98.83%。

该结果说明 P204 萃取杂质浓度较低的萃余溶液时,萃取效果较好,除杂深度较强。

3.2 P204 萃取硫酸镍溶液 1 试验

3.2.1 pH 值为 5 ~ 6

试验前将硫酸镍溶液 1 的 pH 调节至 5 ~ 6;试

验过程中,滴定皂前 H⁺ 浓度为 0.688 mol/L,按皂化率 45% 计算出皂化用碱流量 0.31 L/h,实际皂化用碱流量为 0.54 L/h(蠕动泵转速 3 r/min),滴定皂后 H⁺ 浓度为 0.400 mol/L,皂化率 41.86%。萃取试验结果见表 8。

从表 8 可以看出,采用 P204 皂后有机相对硫酸镍溶液 1 进行十级逆流萃取试验,各级镍萃取率略有波动,最终为 14.23%;钙萃取率略有波动,最终为 98.90%;镁离子浓度先上升再下降,萃取率最终达到 73.40%;铜萃取率达到 90.17%,铁萃取率达

表 8 P204 萃取硫酸镍溶液 1 试验(pH 值 5 ~ 6)

g/L

分析项	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	萃钙率/%	萃镁率/%
硫酸镍溶液 1	108.11	0.060	0.001 9	0.99	0.014	0.18	1.55	0.94	—	—
二级萃取后液	105.91					0.000 15	0.020	1.00	98.71	-6.38
四级萃取后液	105.81					0.000 16	0.019	0.96	98.77	-2.13
六级萃取后液	106.40					0.000 13	0.016	0.89	98.97	5.32
八级萃取后液	108.25					0.000 15	0.017	0.71	98.90	24.47
萃余液	92.73	0.005 9	0.000 40	0.74	0.000 32	0.000 15	0.017	0.25	98.90	73.40
试验条件	pH = 5 ~ 6, 相比(O: A)为 1.63:1, 皂化率为 41.86%									

到 78.95%,钴萃取率达到 25.25%,铅萃取率达到 77.14%,锌萃取率达到 99.92%。

3.2.2 pH 值为 2.5 ~ 3.0

试验前将硫酸镍溶液 1 的 pH 调节至 2.5 ~ 3.0。试验过程中,滴定皂前 H⁺ 浓度为 0.662 mol/L,按皂化率 45% 计算出皂化用碱流量 0.30 L/h,实际皂化用碱流量为 0.54 L/h(蠕动泵转速 3 r/min),滴定皂后 H⁺ 浓度为 0.380 mol/L,皂化率为 42.60%。萃取试验结果见表 9。

从表 9 可以看出,调整 pH 值后,采用 P204 皂后有机相对硫酸镍溶液 1 进行十级逆流萃取试验,各级镍萃取率略有波动,最终为 15.60%;钙萃取率略有波动,最终为 99.29%;镁离子浓度先上升再下降,萃取率最终达到 76.60%;铜萃取率为 96.67%,铁萃取率为 15.79%,钴萃取率为 13.13%,铅萃取率为 99.29%,锌萃取率为 99.90%。

通过以上硫酸镍溶液 1 两组不同 pH 值条件下的萃取试验数据对比可知,pH 值对 P204 萃取效果

表9 硫酸镍溶液1的P204萃取试验结果(pH值为2.5~3.0)

分析项	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	萃钙率/%	萃镁率/%
硫酸镍溶液1	108.11	0.060	0.0019	0.99	0.014	0.18	1.55	0.94	—	—
二级萃取后液	105.64					0.00074	0.015	1.49	99.03	-58.51
四级萃取后液	106.86					0.00030	0.41	1.35	73.55	-43.62
六级萃取后液	107.59					0.00025	0.032	1.22	97.94	-29.79
八级萃取后液	108.81					0.0001	0.41	0.88	73.55	6.38
萃余液	91.25	0.0020	0.0016	0.86	0.0001	0.00018	0.011	0.22	99.29	76.60
试验条件	pH=2.5~3.0, 相比(O:A)为1.63:1, 皂化率为42.60%									

有影响。当pH调整至P204最佳萃取范围内时,铜、钙、镁离子萃取率较高,萃取效果较好。

3.3 P204 萃取硫酸镍溶液2 试验

试验过程中,滴定皂前H⁺浓度为0.631 mol/L,按皂化率45%计算出皂化用碱流量0.29 L/h,实际皂化用碱流量为0.54 L/h(蠕动泵转速3 r/min),滴定皂后H⁺浓度为0.362 mol/L,皂化率42.63%。萃取试验结果见表10。

从表10可以看出,采用P204皂后有机相对硫酸镍溶液2进行十级逆流萃取试验,各级镍萃取率

略有波动,最终为32.66%;钙萃取率略有波动,最终为80.56%;镁离子浓度先上升再下降,萃取率最终达到98.73%;铜萃取率为99.98%,铁萃取率为99.85%,钴萃取率为77.53%,铅萃取率为99.79%,锌萃取率为99.99%。

对比表8~表10的数据可知,当溶液中除钙、镁外其余杂质浓度较高时,P204除钙、镁的效果较差,镍先于钙、镁沉淀,反应后溶液较为粘稠,过滤性能较差,因此P204不适合用于去除镍离子浓度较高的溶液。

表10 P204 萃取硫酸镍溶液2 试验结果

分析项	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	萃钙率/%	萃镁率/%
硫酸镍溶液2	119.58	51.80	0.27	0.89	0.10	0.95	0.036	0.56	—	—
二级萃取后液	119.09					0.0036	0.010	0.76	72.22	-35.71
四级萃取后液	129.34					0.00015	0.0066	0.97	81.67	-73.21
六级萃取后液	119.58					0.00013	0.0064	0.21	82.22	62.50
八级萃取后液	105.42					0.00011	0.0085	0.020	76.39	96.43
萃余液	80.53	0.011	0.00040	0.20	0.00021	0.00011	0.0070	0.0071	80.56	98.73
试验条件	pH=2.0~3.0, 相比(O:A)为1.63:1, 皂化率为42.63%									

4 结论

1) 根据箱式试验数据结果,采用P204萃取剂去除湿法精炼生产线的钙、镁离子在工艺上来说是可行的。

2) 在其他试验条件相同的条件下,萃取前液为C272萃余液的萃钙率略大于萃取前液为硫酸镍溶液的萃钙率,因此选用P204除钙时,萃取前液杂质不宜过高,在实际生产中可将P204除钙镁工序设置于萃余液产出工序后。

3) 在相同的条件下,采用P204有机萃取剂萃取萃余液随着萃取级数的增加,萃钙率呈波动上升趋势,在六级逆流萃取后达到最大值,级数增大至十

级后萃钙率基本稳定;萃镁率随着级数增加,呈稳定上升趋势,十级逆流萃取后保持在98%左右。因此不考虑其他杂质金属离子影响,P204十级逆流萃取中钙、镁离子萃取率均能达到98%以上。结合以上两项因素可将萃取级数选定为十级逆流萃取。

4) 在其他试验条件相同的前提下,pH值越低,铜、钙、镁离子萃取率越高,铁、钴离子萃取率越低,且pH越接近P204萃取最佳pH值(3.5~4.0)时,萃取效果更佳。

5) 当溶液中镍离子浓度较高时,P204萃取时镍先于钙、镁沉淀,且去除率较高,反应后溶液较为粘稠,过滤性能较差,因此对镍离子较高的溶液进行萃取不具有实际操作意义。

[参考文献]

- [1] 孙明生. 硫酸锌溶液冷却结晶除钙镁生产实践[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(3): 13-16.
- [2] 刘东, 武春瑞, 吕晓龙. 反渗透浓水除硬方法及其对减压膜蒸馏过程的影响[J]. 工业水处理, 2010, 30(5): 23-26.
- [3] 黄冰, 段小兵, 蒋震清. 粗硫酸镍中铁钴钙镁深度脱除的工艺研究[J]. 铜业工程, 2020, 5(2): 58-62.
- [4] 刘大朋, 赵涛. 732 阳离子交换树脂对钙镁离子的吸附性能研究[J]. 印染助剂, 2012, 29(5): 39-42.
- [5] 王慧中, 田玲, 于水军. 螯合树脂富集—分光光度法测定微量钙、镁[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 1989(2): 227-230.
- [6] 孙洵, 冯素萍, 张存胜. 海水萃取除钙、镁的研究初探[J]. 山东化工, 1997, (2): 5-7.
- [7] 刘久苗, 谈定生, 江建军, 等. 用 P507 从硫酸镍溶液中萃取分离钙镁的研究[J]. 上海有色金属, 2002, 23(4): 149-152.
- [8] 郑明臻. P204 萃取除杂的设计施工与投产经验[J]. 有色冶金节能, 2015, 31(6): 17-19, 22.

Experimental Study on Extraction of Calcium and Magnesium by P204

GAO Yunjing, LI Ruijie, SHI Haiming, ZHANG Wenwen, MA Lei, YAN Ganggang

Abstract: The impurity content of raw materials in the wet nickel refining production line of a factory is high, especially the content of calcium and magnesium. With the increase of processing capacity, calcium and magnesium are enriched in the follow-up system to achieve saturated precipitation crystallization, which affects the stable operation of the production line. On the basis of summarizing and comparing the common methods of removing calcium and magnesium, such as chemical precipitation method, concentration static method, ion exchange method and extraction method, combined with the existing extraction process, this paper used P204 extractant to carry out multi-stage countercurrent extraction of nickel sulfate solution, and analyzed the extraction effect of P204 under different pH values and different feed concentration conditions. The results showed that when P204 was used to extract C272 raffinate, the extraction rate of calcium showed a fluctuating upward trend with the increase of extraction stages, and reached the maximum after six-stage countercurrent extraction. The extraction rate of magnesium increased steadily with the increase of the number of stages, and remained about 98% after ten-stage countercurrent extraction. Under the same experimental conditions, the lower the pH value, the higher the extraction rate of calcium and magnesium ions, and the lower the extraction rate of iron and cobalt ions. When the nickel ion in the solution was high, nickel was precipitated before calcium and magnesium during P204 extraction, and the nickel removal rate was high. The solution was viscous after the reaction and the filtration performance was poor. Therefore, the extraction of the solution with higher nickel ions does not have practical significance.

Key words: P204 extraction; nickel sulfate solution; calcium and magnesium removal process