

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2020.05.015

采用 N235 萃取脱除硫酸镍钴溶液的镉

刘鸿飞^{1,2} 殷亮^{1,2} 朱刘^{1,2}

(1. 广东先导稀材股份有限公司 国家稀散金属工程技术研究中心, 广东 清远 511517;
2. 清远先导材料有限公司, 广东 清远 511517)

摘 要: 采用 10% N235+5% TBP+85% 煤油的油相体系萃取脱除硫酸镍钴溶液中的镉, 采用氢氧化钠溶液反萃镉, 研究了工艺参数条件对镉萃取率和反萃率的影响。结果表明, 最佳萃取条件为: 氯化钠添加量 18 g/L、油水比为 1:2、常温萃取时间 5 min, 经三级逆流萃取, 镉萃取率可达 99.4%; 最佳反萃条件为: 常温、氢氧化钠溶液浓度 120 g/L、油水比 4:1、反萃时间 5 min, 反萃率可达到 98.0%; 可实现镉从硫酸镍钴溶液中脱除的目的。

关键词: 镉; 硫酸镍钴; 萃取

中图分类号: TQ028.8; TF803.2

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2020)05-0079-05

Removal of cadmium from nickel cobalt sulfate solution by N235 extraction

LIU Hong-fei^{1,2} YIN Liang^{1,2} ZHU Liu^{1,2}

(1. National Engineering & Technology Research Center of Scattered Metals, First Rare Materials Co. Ltd.,
Qingyuan 511517, Guangdong, China)

(2. First Materials Co. Ltd., Qingyuan 511517, Guangdong, China)

Abstract: Cadmium was removed from nickel cobalt sulfate solution by solvent extraction with 10% N235+5% TBP+85% kerosene, and the loaded cadmium was stripped by sodium hydroxide solution. The results showed that the optimum extraction conditions were as follows: the amount of sodium chloride was 18 g/L, the oil-water ratio was 1:2, the extraction time was 5 min, and the extraction rate of cadmium was 99.4%. The optimum stripping conditions were as follows: normal temperature, sodium hydroxide solution concentration 120 g/L, oil-water ratio 4:1, stripping time 5 min. The results showed that the stripping rate can reach 98.0%, and the cadmium can be removed from the nickel cobalt sulfate solution.

Key words: cadmium; nickel cobalt sulfate; extraction

硫酸镍和硫酸钴是制备电池的重要原材料, 随着锂离子电池行业的发展, 对其需求量日益增大。硫酸镍、硫酸钴的生产过程一般要经过硫酸浸出、净化除杂、蒸发结晶^[1-2]。为生产出合格的硫酸镍和硫酸钴产品, 对硫酸镍溶液和硫酸钴溶液的净化除杂显得尤为关键, 一般要求硫酸镍钴溶液中镉含量 <0.05 g/L。另外, 镉是一种重要的金属原材料, 也是一种危害性和毒性较强的元素, 对人体健康有害^[3]。因此, 从硫酸镍钴溶液中脱除镉, 对生

产合格硫酸镍、硫酸钴, 减少镉的污染具有重要意义。

目前, 从溶液中分离去除镉的方法主要有置换法、中和沉淀法、萃取法、离子交换法、吸附法和膜分离法^[4-5]。置换法和沉淀法操作简便, 但需要使用大量的置换剂, 成本较高。离子交换法具有脱除效果好、工艺技术成熟的优点, 但是树脂容易失效, 需要频繁再生^[6]。吸附法仅适合于处理低镉浓度的溶液, 且吸附后的含镉吸附材料的处理仍是问题^[7-9]。此外, 膜分离法和生物法由于成本极高, 尚不能应用于工业生产^[10]。与以上方法相比, 萃取法能选择性地分离多种金属, 且工艺技术较完

收稿日期: 2020-02-12

第一作者: 刘鸿飞, 硕士, 助理工程师, 主要从事稀散金属二次资源回收技术研究。E-mail: lwlfh05@163.com

善、自动化程度高、劳动强度小,适合于工业化生产^[11-13]。

本文采用萃取法脱除硫酸镍钴溶液中的镉,在不改变硫酸镍钴溶液酸性体系条件下,以 N235 为萃取剂、NaOH 溶液为反萃剂对硫酸镍钴溶液中的镉进行萃取和反萃,获得了较好的脱除效果。

表 1 含镉硫酸镍钴溶液的主要成分

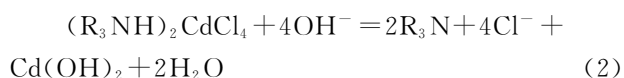
Table 1 Main components of nickel cobalt sulfate solution contained cadmium

/(g · L⁻¹)

元素	Cd	Co	Ni	Fe	Zn
含量	0.147	44.650	3.293	0.717	16.416

1.2 试验原理

在酸性硫酸镍钴溶液中添加一定量的氯化物,使溶液中的 Cd²⁺ 形成金属配合阴离子 [CdCl₄]²⁻,而碱性阴离子 N235(R₃N 型)与溶液中的 H⁺ 结合形成胺盐阳离子 [R₃NH]⁺。在酸性溶液中胺盐阳离子与配合阴离子形成萃合物并脱离水相进入油相,从而达到萃取的目的,萃取反应见式(1)。氢氧化钠溶液与萃合物作用,可以将镉反萃到水相中,反萃反应见式(2)。



1.3 试验方法

首先,向硫酸镍钴溶液中加入一定量的氯化钠并搅拌溶解(氯化钠加入量按所需 Cl⁻ 量折算);然后,加入一定量氢氧化钠溶液调节硫酸镍钴溶液的酸度,使溶液 pH 值在 0.3~0.5;在稀释剂磺化煤油中按相应体积分数加入 TBP 和 N235(加入 5%体积分数的 TBP 能增加 N235 在油相中的溶解度,避免油相乳化),混合均匀后配成油相;之后,量取一定体积的硫酸镍钴溶液和油相,按相应的油水比加入到萃取瓶中并将萃取瓶置于恒温振荡器中振荡一定时间,经静置分层和分相后,油相先用稀硫酸洗脱镍钴,再用氢氧化钠溶液进行反萃取,使镉沉淀,经过滤后得到镉渣。

2 结果与讨论

2.1 镉的萃取

2.1.1 氯化钠添加量的影响

在常温、油相组成为 10%N235+5%TBP+85%煤油、油水比 1:1、萃取时间 10 min、振荡频率 90 次/min 的条件下,考察氯化钠添加量对萃取镉

1 试验

1.1 原料

原料为含镉复杂镍钴废料经硫酸浸出后的硫酸镍钴溶液,其主要成分见表 1。

的影响,结果如图 1 所示。

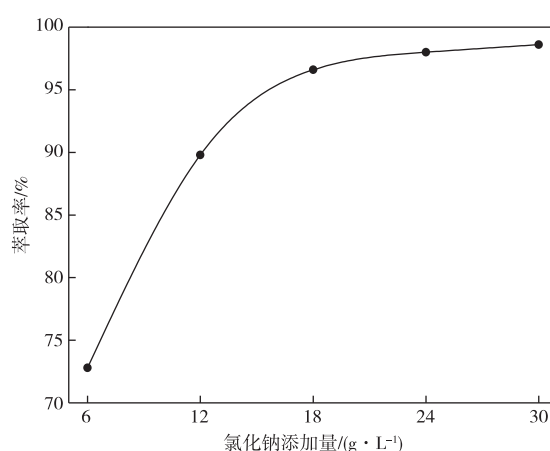


图 1 氯化钠添加量对镉萃取率的影响

Fig. 1 Effect of sodium chloride content on cadmium extraction rate

从图 1 可以看出,随着氯化钠添加量的增加,镉萃取率先增加后趋于平衡,当氯化钠添加量低于 18 g/L 时,镉的萃取率随着氯化钠量的增加而增加,当氯化钠添加量超过 18 g/L 后,萃取率变化不大,说明溶液中的 Cl⁻ 已满足与镉形成金属配合阴离子的量。此外,考虑到较多的 Cl⁻ 会对后续工序产生影响,氯化钠的添加量推荐选择 18 g/L 为宜。

2.1.2 油水比的影响

固定试验条件:常温、油相组成为 10%N235+5%TBP+85%煤油、氯化钠添加量 18 g/L、萃取时间 10 min、振荡频率 90 次/min,考察油水比对萃取镉的影响,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随着油水比的减小,镉萃取率下降,当油水比为 1:2 时,萃取率达到 90.5%,进一步减小油水比,镉萃取率急剧下降。试验过程中发现,增大油水比时分相时间也延长。综合考虑,认为油水比采用 1:2 最佳。

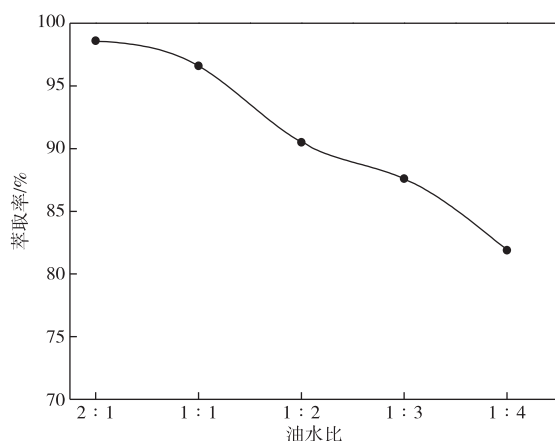


图2 油水比对镉萃取率的影响

Fig. 2 Effect of oil water ratio on cadmium extraction rate

2.1.3 萃取时间的影响

固定试验条件：常温、油相组成为 10%N235+5%TBP+85%煤油、氯化钠添加量 18 g/L、油水比 1:2、振荡频率 90 次/min，考察萃取时间对萃取镉的影响，结果如图 3 所示。

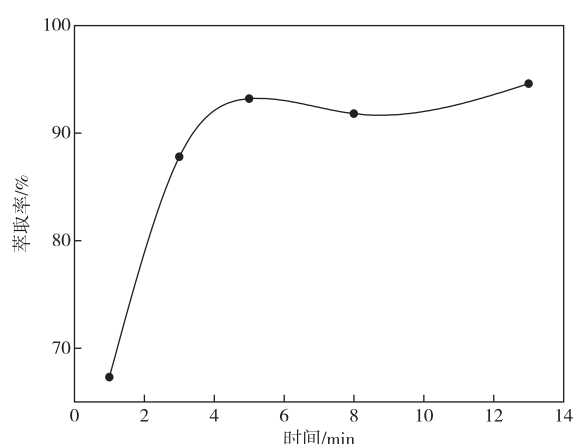


图3 萃取时间对镉萃取率的影响

Fig. 3 Effect of extraction time on cadmium extraction rate

从图 3 可以看出，随着萃取时间的延长，镉萃取率先急剧上升后趋于平衡，当萃取时间超过 5 min 后，萃取率上升幅度变化较小，说明萃取已基本达到平衡，因此萃取时间选择为 5 min。

2.1.4 多级逆流萃取

在常温、油相组成为 10%N235+5%TBP+85%煤油、油水比 1:2、氯化钠添加量 18 g/L、萃取时间 5 min、振荡频率 90 次/min 条件下，进行多次逆流萃取试验，结果见表 2。

表2 多级逆流萃取试验结果

Table 2 Results of multistage counter current extraction test

/%			
级数	一级	二级	三级
萃取率	93.2	98.6	99.4

由表 2 可知，经三级萃取后，镉已基本全部进入到油相，萃余液中基本不含镉，实现了硫酸镍钴溶液中镉的脱除。

2.2 油相洗涤

在萃取过程中仍会有部分镍钴锌进入油相，为了减少镍钴的损失，提高回收率，需要在反萃前对油相进行洗涤，使油相中的镍、钴、锌进入洗液，进一步提高反萃液中镉的纯度。由于试验体系为硫酸盐体系，因此采用稀硫酸做洗涤剂时能够回用洗水，不产生废水。试验条件：常温、油水比 5:1、稀硫酸浓度 4%~5%、萃取时间 5 min。在此条件下，镍钴锌的洗脱率达到了 99%，而洗涤液中基本不含镉。为保证洗脱镍、钴完全达到要求，综合考虑，选择两级逆流洗涤为佳。

2.3 氢氧化钠溶液反萃

2.3.1 氢氧化钠溶液浓度的影响

经洗涤后的油相，可以采用氨水或氢氧化钠溶液进行反萃镉^[7]。考虑到氨水具有较大的挥发性和难闻气味，易导致工作环境条件恶劣，选择氢氧化钠溶液为反萃剂。

固定试验条件：常温、油水比为 4:1、反萃时间 10 min，考察不同浓度氢氧化钠溶液对镉反萃率的影响，结果如图 4 所示。

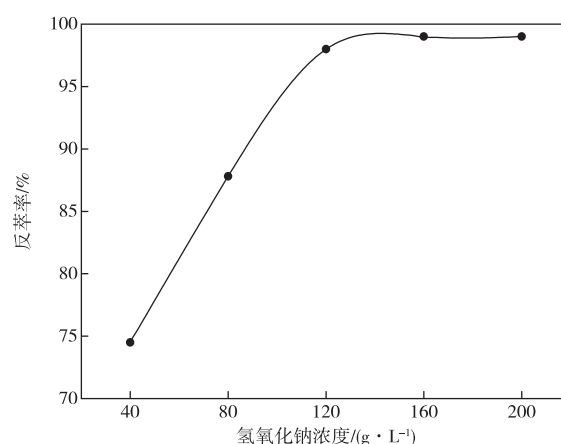


图4 氢氧化钠溶液浓度对镉反萃率的影响

Fig. 4 Effect of sodium hydroxide solution concentration on cadmium reverse extraction rate

从图4可以看出,随着氢氧化钠溶液浓度的增加,镉反萃率先增加而后趋于平衡,当氢氧化钠溶液浓度大于120 g/L时,继续增加氢氧化钠溶液浓度对镉反萃率的影响较小,原因可能是镉已基本被反萃完全,因此选择120 g/L的氢氧化钠溶液作为反萃液。

2.3.2 油水比对镉反萃的影响

固定试验条件:常温、氢氧化钠溶液浓度120 g/L、反萃时间10 min,考察油水比对镉反萃率的影响,结果如图5所示。

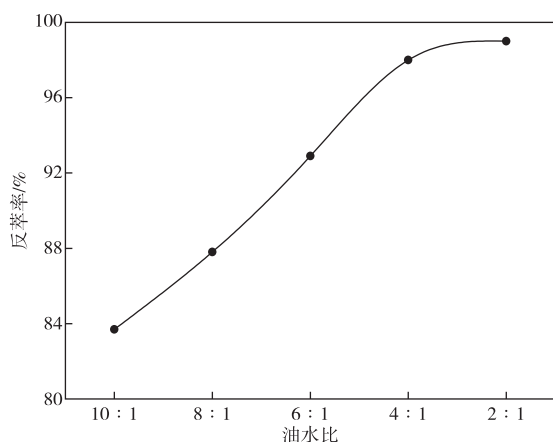


图5 油水比对镉反萃率的影响

Fig. 5 Effect of oil water ratio on cadmium reverse extraction rate

从图5可以看出,随着油水比的减小,镉反萃率逐渐增大。考虑到油水比为4:1时,反萃液量也不多且反萃率较高,选择油水比为4:1较为适宜。

2.3.3 反萃时间的影响

固定试验条件:常温、氢氧化钠溶液浓度120 g/L、油水比为4:1,考察反萃时间对镉反萃率的影响,结果如图6所示。

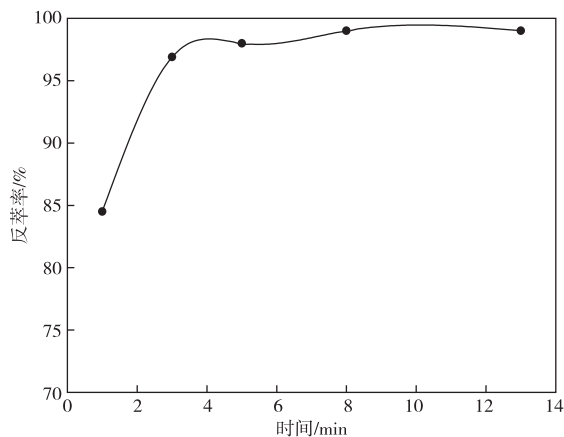


图6 反萃时间对镉反萃率的影响

Fig. 6 Effect of reverse extraction time on cadmium reverse extraction rate

从图6可以看出,随着反萃时间的延长,镉反萃率快速升高并快速趋于平衡,说明镉反萃反应达到平衡的时间较快,反萃3 min以后,继续增加反萃时间已对镉反萃率的提高影响不大,反萃5 min时,镉反萃率已达98.0%。考虑到油相在氢氧化钠溶液中会存在一定的损失以及保证获得较好的反萃效果,推荐最佳选择反萃时间为5 min。

综上,推荐最佳反萃条件为:氢氧化钠溶液浓度120 g/L、油水比4:1、反萃时间5 min。经反萃处理后的油相可循环利用直接用于萃取,水相经过滤后,获得滤液和富镉渣。滤液配入一定量氢氧化钠后可作为反萃剂循环利用,富镉渣则可作为提取金属镉的原料。

3 结论

1)采用10%N235+5%TBP+85%煤油的混合油相萃取体系,可脱除硫酸镍钴溶液中的镉。最佳萃取条件:氯化钠添加量18 g/L、油水比1:2、常温萃取时间5 min,在此条件下,三级逆流萃取率达99.4%。

2)采用氢氧化钠溶液作为反萃剂,反萃富镉油相的最佳条件为:氢氧化钠溶液浓度120 g/L、油水比为4:1、常温反萃时间5 min,此条件下的反萃率可达到98.0%。

3)反萃处理后的油相和滤液可循环利用,富镉渣可作为提镉的原料进行回收利用。

参考文献

- [1] 黄文璞. 硫酸钴镍溶液深度除杂工艺开发[J]. 福建冶金, 2016, 45(1): 15-17.
HUANG W P. Technics development of cobalt nickel sulfate deep removal of impurity[J]. Fujian Metallurgy, 2016, 45(1): 15-17.
- [2] 李俊, 滕浩, 郑雅杰. 硫酸钴溶液深度净化工艺研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(3): 99-102.
LI J, TENG H, ZHENG Y J. Advanced purification process for cobalt sulfate solution[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2012, 32(3): 99-102.
- [3] 常艳丽. 含镉废水处理技术研究进展[J]. 净水技术, 2013, 32(3): 1-4.
CHANG Y L. Advances in research of technological processes of cadmium-containing wastewater treatment [J]. Water Purification Technology, 2013, 32(3): 1-4.
- [4] 汤顺贤, 陈科彤, 万宁, 等. 从铜镉渣中提取海绵

- 镉的试验研究[J]. 矿冶, 2014, 23(5): 65-68.
- TANG S X, CHEN K T, WAN N, et al. Study on extraction of sponge cadmium from copper cadmium slag[J]. Mining and Metallurgy, 2014, 23(5): 65-68.
- [5] 汪胜东, 赵峰, 冯林永, 等. 铜镉渣制备海绵镉工业试验及优化[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(9): 49-52.
- WANG S D, ZHAO F, FENG L Y, et al. Industrial test and optimization for preparation of cadmium sponge from Cu-Cd slag[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(9): 49-52.
- [6] 杨莉丽, 康海彦, 李娜, 等. 离子交换树脂吸附镉的动力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2004, 20(2): 138-143.
- YANG L L, KANG H Y, LI N, et al. Study on the kinetics of cadmium adsorption by ion exchange resin[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2004, 20(2): 138-143.
- [7] 刘帆, 张荣斌, 王飞, 等. 鸟粪石-沸石复合材料对水中镉的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(9): 2988-2996.
- LIU F, ZHANG R B, WANG F, et al. Adsorption of cadmium onto water by struvite-zeolite composite in aqueous solution[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(9): 2988-2996.
- [8] CHEN L, QIU R Y. Removal of Cd(II) from dilute aqueous solutions by complexation-ultrafiltration using rotating disk membrane and the shear stability of PAA-Cd complex[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019(3): 519-527.
- [9] MA L X, WEI Q, CHEN Y Q, et al. Removal of cadmium from aqueous solutions using industrial coal fly ash-nZVI[J]. Royal Society Open Science, 2018, 5(2): 171051.
- [10] 许振良, 徐惠敏, 翟晓东. 胶束强化超滤处理含镉和铅离子废水的研究[J]. 膜科学与技术, 2002(3): 15-20.
- XU Z L, XU H M, ZHAI X D. Treatment of waste streams containing cadmium and lead by micelle-enhanced ultrafiltration[J]. Membrane Science and Technology, 2002(3): 15-20.
- [11] 彭学斌, 田林, 李小英, 等. 用 P204 萃取脱除硫酸钴溶液中的微量元素[J]. 云南化工, 2017, 44(10): 51-56.
- PENG X B, TIAN L, LI X Y, et al. Removal of trace elements in cobalt sulfate solution by P204 extraction[J]. Yunnan Chemical Industry, 2017, 44(10): 51-56.
- [12] 廖春发, 金军. 从某铜冶炼厂高砷高酸硫酸铜溶液中萃取镉[J]. 有色金属工程, 2015, 5(1): 27-31.
- LIAO C F, JIN J. Cadmium extraction from copper sulfate solution with high arsenic and acid content in a copper smelter[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2015, 5(1): 27-31.
- [13] 王勤, 陈艳红. P204 萃取分离钴镉的实验研究[J]. 湖南有色金属, 2014, 30(3): 34-36.
- WANG Q, CHEN Y H. Study on separation of Co and Cd solution by using P204[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2014, 30(3): 34-36.
- (上接第 78 页)
- [13] 倪源, 俞小花, 华宏全, 等. 某铅冰铜加压浸出试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2014(6): 33-38.
- NI Y, YU X H, HUA H Q, et al. Experimental study of pressure leaching on lead matt[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2014(6): 33-38.
- [14] 殷志勇. 硫化铜精矿加压氧化酸浸试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.
- YIN Z Y. Experimental study on acid leaching of copper sulfide concentrate by pressure oxidation[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2006.
- [15] 杨显万, 邱定蕃. 湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 231-281.
- YANG X W, QIU D F. Hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 231-281.
- [16] 杨凡, 邓志敢, 魏昶, 等. 采用赤铁矿去除高铁闪锌矿浸出液中的铁[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9): 2387-2393.
- YANG F, DENG Z G, WEI C, et al. Iron-removal by hematite from leaching liquor of high iron sphalerite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(9): 2387-2393.
- [17] 陈建设. 冶金试验研究方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014: 55-65.
- CHEN J S. Metallurgy experimental research methods[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014: 55-65.