

萃取与电渗析集成分离硫酸镍钴

诸爱士, 成 忠

(浙江科技学院生物与化学工程学院, 浙江 杭州 310012)

摘要:采用萃取与电渗析集成技术及自行设计的设备,研究了混合硫酸溶液体系中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 离子分离。考察了体积流量、电流密度、萃取剂 P204 皂化率、原料的质量比、原料与萃取剂摩尔比等对分离效果的影响,并以正交实验确定了因素的影响程度。实验结果表明,体积流量 80 L/h、电流密度 2.78 mA/cm²、萃取剂皂化率 70%、原料中 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的质量比 1:2、原料同萃取剂的摩尔配比 1:2 为优化条件;原料质量比对分离因子影响最大;分离因子在 8 以上。

关键词:电渗析;萃取;方法集成;金属离子分离

中图分类号:TQ028.8;TF803.23

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)04-0057-03

Separation of nickel and cobalt sulphates by an integrative method of extraction and electro dialysis

ZHU Ai-shi, CHENG Zhong

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Ionic separation of Ni^{2+} and Co^{2+} from their mixed sulphate solution system by the integrated extraction and electro dialysis is studied in a self-designed unit. The effects of separating factors such as the volumetric flow rate, the current density, the saponification rate of P204 extractant, the mass ratio of raw materials, the molar ratio of raw materials to extractant on separation are investigated, and the influence degree of factors are determined by orthogonal experiments. The experimental results show that the optimal operational conditions are as follows: 80 L/h of volumetric flow rate, 2.78 mA/cm² of current density, 70% of the saponification ratio of extractant, 1:2 of the mass ratio of $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1:2 of the molar ratio of raw materials to extractant. The mass ratio of raw materials is the most influencing factor on the separation. And the separation factor can reach higher than 8.

Key words: electro dialysis; extraction; method integration; metal ionic separation

钴镍性质相似,其分离历来是钴镍冶金的关键问题。目前钴镍分离主要方法有化学沉淀法^[1]和溶剂萃取法^[2-5];溶剂萃取技术具有许多优点,是工业上的主要方法,但该方法一般需要多级操作,且有溶剂与萃取剂损失、污染等缺点。笔者将萃取技术与电渗析集成,用自行设计的设备,在 P507 分离盐酸体系 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的研究^[6]基础上,选择二(2-乙基己基磷酸酯)(P204)作萃取剂,研究了体积流量、电流密度、萃取剂皂化率、原料的质量比、原料与萃取剂摩尔比等对硫酸体系 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 分离的影响,并进行了分离条件的优化。

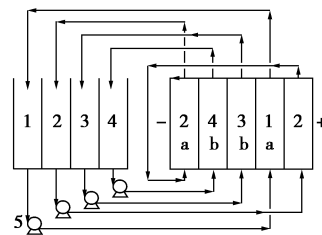
1 实验部分

1.1 实验原料与设备

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH 为分析纯;盐酸、P204 为工业品。

主要设备为组合式电渗析膜分离实验装置,自制,电渗析槽有效尺寸 0.4 m × 0.09 m,四极室,分别

为电极室、原料室、萃取液室和收集室,极室间分别用磺酸型苯乙烯系异相阳离子交换膜和季铵型苯乙烯系异相阴离子交换膜(浙江千秋水处理设备有限公司)分隔开,简图见图 1。



1—原料室;2—电极室;3—萃取室;4—收集室;5—泵;
a—阴离子交换膜;b—阳离子交换膜

图 1 实验装置示意图

1.2 分离原理

电萃取时 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 在直流电场的作用下,从原料室穿过阳离子交换膜迁入装有已经被皂化且乳化的萃取剂的萃取液室,并进入萃取剂液珠与其配

合,而阴离子没有迁入萃取室,实现了 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 与阴离子分离和富集;电萃取时原料室加酸, H^+ 离子在直流电场的作用下,从原料室穿过阳离子交换膜迁入萃取室,进而进入萃取剂液珠,置换下与萃取剂络合的 Ni^{2+} 、 Co^{2+} ,由于 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 离子与萃取剂的结合力有区别,所以按弱到强 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 依次被置换出,进入水相,在直流电场的帮助下,穿过阳离子交换膜迁入收集室;在不同时间下, Ni^{2+} 、 Co^{2+} 有不同的浓度,从而实现 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的部分分离。可以根据需要分不同时间段取出有不同分离度的溶液,此时萃取剂恢复成原型。

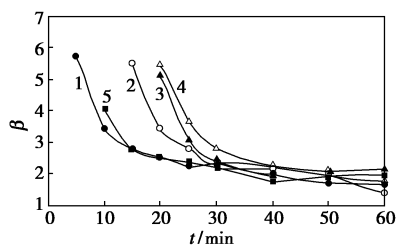
1.3 浓度分析与分离效果

浓度用分光光度法测定,实验中通过测定收集液吸光度,计算 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 浓度。分离效果用收集液中的分离因子 β 表示: $\beta = \gamma_{\text{Ni}} \gamma_{\text{Co}} / x_{\text{Ni}} x_{\text{Co}}$,式中 γ_{Ni} 、 γ_{Co} 分别为收集液中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的摩尔浓度, mol/L, x_{Ni} 、 x_{Co} 分别为萃取液中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的摩尔浓度, mol/L。

2 实验结果与讨论

2.1 流量影响

萃取剂皂化率 70%,原料液中 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 质量比 1:1(各 10 g/L),原料与萃取剂摩尔比 1:2,电流密度 2.78 mA/cm²,电反萃取时酸按理论用量的 15 mL 浓盐酸一次性加入,考察萃取室流量为 20、40、60、80、90 L/h 下对分离效果的影响,结果见图 2。结果表明适中的 60、80 L/h 时效果要明显好,整体上尤以 80 L/h 为佳。这是由于萃取液体体系的乳化、流动与传质边界层厚度、膜的浓差极化和膜上吸附的油层厚度均与流速有关。当流速小时萃取液乳化不足,边界层厚,膜的浓差极化层和膜上油层也厚,传质阻力大;当流速大时乳化液滴太小, Co^{2+} 易从萃取剂液珠中出来,边界层薄,膜的浓差极化层和膜上油层变薄,传质阻力小,故分离因子也不是很大。数据点出现迟是由于前面测不出 Co^{2+} 浓度,下同。

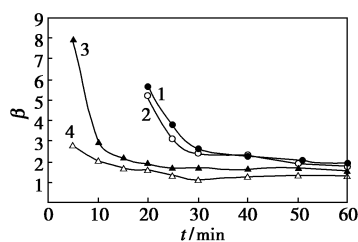


流量, L/h: 1—20; 2—40; 3—60; 4—80; 5—90

图 2 流量对分离效果的影响

2.2 电流密度影响

固定流量 80 L/h,其他条件同 2.1,考察电流密度 1.94、2.78、4.17、5.56 mA/cm² 对分离效果的影响,结果见图 3。电流密度愈大,分离因子愈小。离子络合需要一定的时间,电流密度大,对离子的迁移力大,离子还未与萃取剂络合就被迁走;电流密度小,迁移力小,金属离子迁移速度慢,这样有利于结合力弱的 Ni^{2+} 先迁移走,结合力强的 Co^{2+} 不易从萃取剂液珠络合离子中迁出,因此使分离因子增大。但电流密度过小,会使完成迁移所需的时间加长,故以 2.78 mA/cm² 为宜。

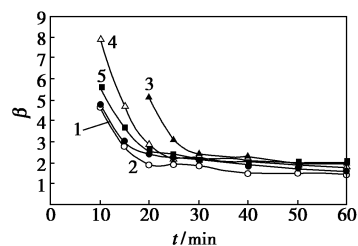


电流密度, mA/cm²: 1—1.94; 2—2.78; 3—4.17; 4—5.56

图 3 电流密度对分离效果的影响

2.3 萃取剂皂化率影响

固定电流密度 2.78 mA/cm²、流量 80 L/h,其他条件同 2.1,考察萃取剂皂化率分别为 50%、60%、70%、80%、90% 对分离效果的影响,结果见图 4。在前期阶段,即收集室浓度低时,皂化率的高低对迁移时间和分离因子有影响,80% 较好;但到中后期不同的皂化率分离因子基本相近,只是 70% 时整体均都在上面;说明皂化率为 50% ~ 90% 时对高浓度阶段区别不大。皂化率低,金属离子没有完全被萃取剂络合,特别是 Ni^{2+} 大量游离,故容易迁移,使分离度增大,但皂化率太低时萃取容量下降;皂化率高,金属离子完全被络合,在反萃取时 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 先后被 H^+ 置换出,故迁移慢,分离度高,但高皂化率会增加碱用量。综合时间、浓度和分离因子,皂化率选择 70%。

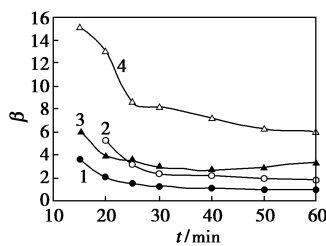


皂化率: 1—50%; 2—60%; 3—70%; 4—80%; 5—90%

图 4 萃取剂皂化率对分离效果的影响

2.4 原料质量比影响

固定萃取剂皂化率70%,电流密度 2.78 mA/cm^2 、流量 80 L/h ,其他条件同2.1,考察原料 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的质量比1:1、1.5:1、1:1.5、1:2对分离效果的影响,结果见图5。随着原料质量比 $m_{\text{Ni}}/m_{\text{Co}}$ 的降低,整体分离效果增加, $m_{\text{Ni}}/m_{\text{Co}} = 1.5:1$ 时,整体分离因子比1:1时的小, $m_{\text{Ni}}/m_{\text{Co}} = 1:2$ 时分离因子始终较高,在6以上,原因是 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 没有完全被萃取剂络合, Ni^{2+} 结合力弱, Co^{2+} 与萃取剂优先络合和络合力强所致;说明该方法更适用于 Co^{2+} 高 Ni^{2+} 低体系分离。

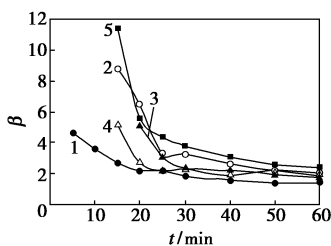


$m_{\text{Ni}}/m_{\text{Co}}$: 1—1.5:1; 2—1:1; 3—1:1.5; 4—1:2

图5 原料质量比对分离效果的影响

2.5 原料与萃取剂摩尔比影响

萃取剂皂化率70%,原料液中 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 质量比1:1(各 10 g/L),电流密度 2.78 mA/cm^2 ,流量 80 L/h ,电反萃取时酸按理论用量的 15 mL 浓盐酸一次性加入,考察原料与萃取剂摩尔比1:1.6、1:1.8、1:2.0、1:2.2、1:2.4对分离效果的影响,结果见图6。理论上金属离子与萃取剂络合的摩尔比为1:2,实验结果显示适宜的值是1:1.8,原料量稍多于与萃取剂完全络合的理论需要量时分离因子与成本综合效果好,此时分离因子是差配比时的2倍以上,也比理论比时增大20%以上。原因是 Co^{2+} 被全部络合, Ni^{2+} 由于萃取剂不足没有被完全络合,有多余,反萃时这部分 Ni^{2+} 很快就迁出,



原料与萃取剂摩尔比: 1—1:1.6; 2—1:1.8; 3—1:2.0; 4—1:2.2; 5—1:2.4

图6 原料与萃取剂摩尔比对分离效果的影响

在前期使分离度增大。但原料过量太多又会使 Co^{2+} 也没有被完全络合而使分离度降低。萃取剂多,会使所有金属离子都被络合,反萃时离子就有序地被置换,使反萃时间增长,分离度也会增大。

2.6 正交实验结果

为了确定因素的影响程度,进行了正交设计。通过以上单因素考察,发现流量最后对分离因子影响程度不大,就以 80 L/h 为正交实验流量,因此确定电流密度、皂化率、原料质量比、原料和萃取剂摩尔比4因素及在各自单因素考察时的优点附近选取水平,设计实验;20 min时的分离因子作为分析实验结果分析依据。结果显示极差的大小顺序为原料质量比>电流密度>原料和萃取剂摩尔比>皂化率;最适宜的条件为电流密度 2.78 mA/cm^2 ,皂化率70%,原料质量比 $m_{\text{Ni}}/m_{\text{Co}} = 1:2$,原料与萃取剂摩尔比1:2,电反萃取时酸按理论用量的 15 mL 浓盐酸一次性加入,此时整体分离因子在8以上。

3 结语

用P204萃取与电渗析集成技术可以分离 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液中的 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 离子,其结果与文献[6]相似。实验结果表明适中的流量和萃取剂皂化率、小的电流密度有利于分离;优化的分离条件是流量 80 L/h ,电流密度 2.78 mA/cm^2 ,皂化率70%,原料质量比 $m_{\text{Ni}}/m_{\text{Co}} = 1:2$,原料与萃取剂摩尔比1:2,电反萃取时酸按理论用量的 15 mL 浓盐酸一次性加入,此时整体分离因子在8以上;原料质量比对分离因子影响最大。

参考文献

- [1] 刘三平,王海北,蒋开喜,等.钴提取分离技术分析与应用[J].有色金属,2004,56(2):73-76.
- [2] 田君,尹敬群,欧阳克氩. Cyanex 272在溶剂萃取分离钴镍中的研究与应用[J].稀有金属,1999,23(6):450-453.
- [3] Kabil M A, Ghzy S E, El-Asmy A A. Simultaneous separation and microdetermination of cobalt(II), nickel(II) and copper(II)[J]. Fresenius J Anal Chem, 1997, 357:401-404.
- [4] Majdan M, Mierzwa J, Sadowski P. On the separation of Co and Ni from chloride media with aliquat 336-TBP and aliquat 336-TOPO[J]. Monatshefte Fur Chemie, 1997, 128:113-121.
- [5] Chaudhary A J, Donaldson J D, Grimes S M, et al. Separation of nickel from cobalt using electrodialysis in the presence of EDTA[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30:439-445.
- [6] 诸爱士,成忠,沈芬芳,等. Co、Ni离子分离研究[J].高校化学工程学报,2008,22(3):412-417. ■