

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.10.003

粗硫酸镍溶液直接萃取镍的工艺研究

邬建辉,王翊民,严润

(中南大学 冶金与环境学院,长沙 410083)

摘要:使用新型萃取剂 HBL110 从粗硫酸镍溶液中直接萃取镍。结果表明,萃取的较优条件为:萃取剂皂化率 60%、萃取相比 $V_O : V_A = 2 : 1$ 、料液起始 pH=2.2、萃取时间 5 min,经 5 级逆流萃取,镍萃取率为 98.63%,铁、钴、锌、钙、镁的萃取分别为 10.41%、22.86%、8.42%、1.75%、1.38%。有机相经酸洗后反萃,反萃的较优条件为:反萃剂 H_2SO_4 浓度 1.0 mol/L、反萃相比 $V_O : V_A = 4 : 1$ 、反萃时间 5 min,该条件下进行 4 级逆流反萃,镍的反萃率为 98.85%,反萃液镍浓度为 31.11 g/L,且反萃液杂质含量低。

关键词:粗硫酸镍;HBL110;萃取;反萃

中图分类号:TF815

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)10-0015-07

Study on Nickel Extraction from Crude Nickel Sulfate Solution

WU Jian-hui, WANG Yi-min, YAN Run

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Nickel was directly extracted from crude nickel sulfate solution with new extractant HBL110. The results show that after 5-stage countercurrent extraction, the extraction efficiency of nickel is 98.63%, and extraction efficiency of Fe, Co, Zn, Ca and Mg is 10.41%, 22.86%, 8.42%, 1.75%, and 1.38% respectively under the optimum extraction conditions including saponification ratio of extractant of 60%, initial pH value of 2.2, phase ratio $V_O : V_A = 2 : 1$, and extraction time of 5 min. Before stripping the organic phase is washed with dilute acid solution, after 4-stage countercurrent stripping, the stripping efficiency of nickel is 98.85%, and nickel concentration in stripping solution is 31.11 g/L with low impurity content under the optimum stripping conditions including concentration of stripping agent of 1.0 mol/L, phase ratio of $V_O : V_A = 4 : 1$, and stripping time of 5 min.

Key words: crude nickel sulfate; HBL110; extraction; stripping

由冶炼副产物制备的硫酸镍中普遍含有铜、铁、钴、钙、镁等多种金属杂质及水不溶物^[1],需要对粗硫酸镍进行除杂,以获得满足工业要求的精制硫酸镍,常见的粗硫酸镍溶液除杂方法有化学沉淀法和溶剂萃取法。沉淀法除杂具有工艺流程简单、技术成熟的优点,粗硫酸镍溶液除铜大多采用硫化物沉

淀法, $Na_2S^{[2]}$ 、 $NaHS^{[3]}$ 作为沉铜试剂在工业上的应用广泛,利用中和沉淀—水解的方法^[4-5]能够有效去除粗硫酸镍溶液中的铁、砷;沉淀法分离镍、钴时大多以黑镍^[6-7]为沉淀剂,除钴效果好且不引入其他杂质,但制备成本较高;除钙、镁普遍以氟化物^[8-9]为沉淀剂,工艺成熟、除杂效果好,但会产生对环境和人

收稿日期:2022-05-12

基金项目:江西省科技支撑计划工业领域重大项目(20152ACE50023)

作者简介:邬建辉(1966-),男,博士,副教授

体造成危害的含氟废水。溶剂萃取法除杂制备精制硫酸镍的相关研究较多^[10-12],典型的工艺是粗硫酸镍溶液除铜后用 P507^[13]或 TBP^[14]萃取除铁,再用 Cyanex301^[15]或 Cyanex301+Versatic10^[16]协同萃取体系除钙、镁,最后利用 Cyanex272^[17]、Aliquat336^[18]等萃取剂分离镍和钴。现行的粗硫酸镍萃取除杂工艺流程普遍较长,有必要研究粗硫酸镍短流程制备精制硫酸镍工艺。

HBL110 是一种新型特效萃取剂,能选择性地从溶液中直接萃取镍,从而实现镍与铁、锌、钙、镁等杂质的高效分离。本文以 HBL110 为萃取剂,在 HBL110 萃取体系中 Cu 的萃取优先于 Ni^[19],因此,在进入萃取体系前,粗硫酸镍溶液采用 NaHS 进行硫化沉淀回收铜,再从沉铜后液中直接萃取分离 Ni²⁺与其它金属离子。考察了萃取剂皂化率、相比、溶液起始 pH、时间等因素对萃取和反萃效果的影响,确定较优试验条件。

1 试验

1.1 试验原料

试验原料为山西某企业铜冶炼副产物粗硫酸镍用水溶解后的溶液,含有铜、钴、铁、锌等杂质。原始料液中 Cu 浓度为 1.15 g/L,经 NaHS 沉铜,沉铜后液中各金属离子含量为(g/L): Ni 10.557、Fe 5.446、Co 0.384、Zn 1.609、Ca 0.323、Mg 1.682、Cu 0.006,料液 pH 为 1.3。试验使用的 HBL110 萃取剂体积分数为 50%。

1.2 试验原理

水溶液中镍离子的配位数有 4 配位和 6 配位,当形成 6 配位时更加稳定。HBL110 萃取剂是由脂类有机物 B 与磺酸类有机物 HA 按一定比例混合组成^[20],HA 为酸性络合萃取剂,是一种硬碱,萃取过程中与 Ni²⁺进行阳离子交换,实现萃合物的电荷平衡,B 为中性萃取剂,是一种交界碱,为提供配位原子,满足配位数,实现镍与亲油的有机分子结合而优先被萃取进入有机相中^[21]。

1.3 试验步骤

萃取前首先用磺化煤油对萃取剂进行稀释,使其达到预定体积分数,然后用 NaOH 溶液对萃取剂进行皂化至所需要的皂化率。根据不同的试验条件,使用移液管分别量取一定体积的萃取剂与料液,在分液漏斗中充分震荡一段时间,待萃取剂与料液完成物质交换后,将分液漏斗静置于萃取架上一段时间,使有机相与水相完全分离,从分液漏斗下口放

出萃余液并收集,负载有机相用稀酸洗涤。反萃时,将反萃剂与已洗涤过的负载有机相混合,充分震荡,待有机相中负载进入水相后,将分液漏斗静置于萃取架上一段时间,使有机相与水相完全分离,从分液漏斗下口放出反萃液并收集。使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICAP7400 Radial)分析萃余液及反萃液中的金属离子含量,计算萃取率及反萃率。

2 结果与讨论

2.1 HBL110 直接萃镍

2.1.1 HBL110 饱和容量的测定

使用 1.0 mol/L 氢氧化钠溶液调节料液 pH 分别为 1.6、2.0 及 2.2,料液中镍浓度分别为 9.720、9.043、8.166 g/L,在相比 $V_O : V_A = 2 : 1$ 、 $t = 5 \text{ min}$ 、 $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、皂化率 60% 的条件下研究 HBL110 萃取剂的饱和容量,用 HBL110 萃取剂对料液进行多次连续萃取,当检测萃余液中镍含量与原液基本一致时,可以认为萃取剂容量达到饱和,随后进行多次连续反萃,当反萃液中镍浓度趋近于 0 时,可以认为有机相中负载全部进入水相,根据萃余液中镍含量计算可得萃取剂饱和容量,结果如图 1 所示。由图 1 可知,当皂化率从 30% 提高到 90% 时,起始 pH 为 1.6、2.0、2.2 的料液对应 HBL110 萃取剂饱和容量分别由 4.893、6.071、6.605 g/L 提高到 5.500、6.864、7.541 g/L。

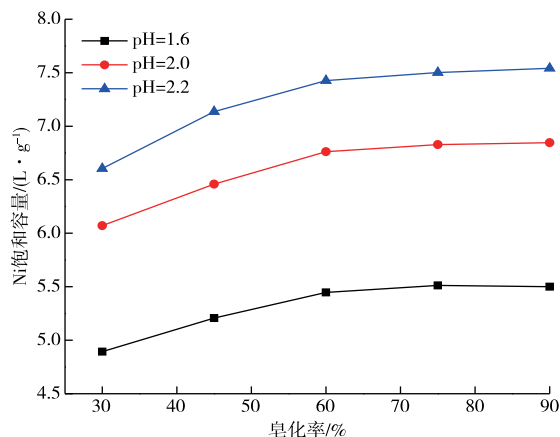


图 1 HBL110 饱和容量

Fig. 1 Extraction capacity of HBL110

2.1.2 萃取剂皂化率对金属萃取率的影响

在起始 $\text{pH} = 2.0$ 、 $V_O : V_A = 2 : 1$ 、 $t = 5 \text{ min}$ 、 $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行单级萃取,研究萃取剂皂化率对金属萃取率的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,当萃取剂皂化率由 30% 增加到 60% 时,镍的

萃取率有明显提高,而皂化率大于 60% 时,继续增加皂化率,镍的萃取率没有明显变化。这是由于萃取剂的吸收容量及料液成分的限制,在萃取进行到一定程度后,溶液中的氢离子浓度不再是萃取平衡的主导因素,在皂化率达到一定值后,继续提高对萃取能力不会有明显影响。在实际生产中,过高的皂化率容易引起乳化现象,不利于萃取过程中的分相,同时增加皂化成本。因此,选择较优的萃取剂皂化率为 60%,该条件下镍的单级萃取率为 68.67%。

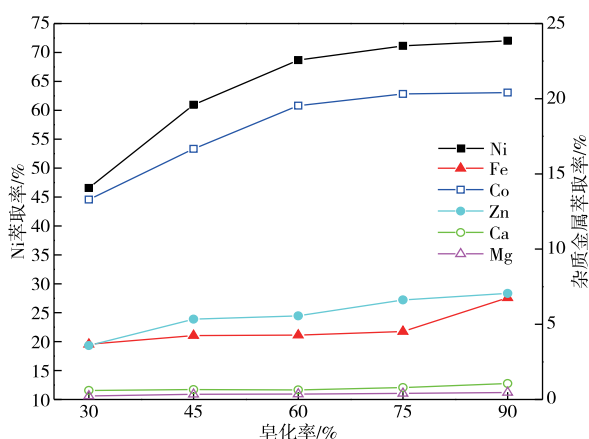


图 2 HBL110 皂化率对萃取效果的影响
Fig. 2 Effects of HBL110 saponification ratio on extraction efficiency

2.1.3 料液起始 pH 对金属萃取率的影响

在皂化率 = 60%、 $V_O : V_A = 2 : 1$ 、 $t = 5$ min、 $T = 30$ °C 的条件下进行单级萃取,研究料液起始 pH 对金属萃取率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可知,当料液 pH 由 1.6 增加至 2.2 时,镍的萃取率由 60.69% 增加至 71.49%,钙、镁、铁等其他金属的

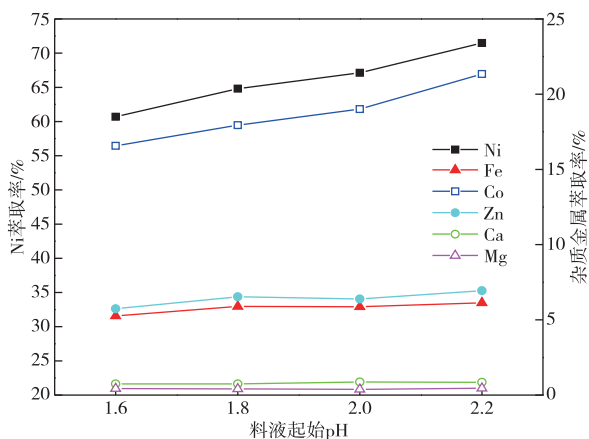


图 3 料液起始 pH 对萃取效果的影响
Fig. 3 Effects of initial pH value on extraction efficiency

萃取率没有明显变化。因为较高的 pH 有利于消耗 HBL110 萃镍过程中产生的 H^+ , 促进萃取平衡向正向移动,使得更多的镍从水相进入有机相。当起始 pH 达到 2.2 时,镍与钴及其他金属可以达到较好的分离效果,该条件下萃取平衡时的 pH 为 1.7。由于溶液中含有较多铁离子,继续提高料液起始 pH 会生成沉淀。因此,选择较优的料液的起始 pH 为 2.2,该条件下镍的单级萃取率为 71.49%。

2.1.4 萃取相比对金属萃取率的影响

在皂化率 = 60%、起始 pH = 2.2、 $t = 5$ min、 $T = 30$ °C 的条件下进行单级萃取,研究萃取相比 ($V_O : V_A$) 对金属萃取率的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着萃取相比的增加,镍的萃取率有明显提高,铁、锌、钴的萃取率也有所提高,而钙、镁的萃取率没有明显变化。当萃取相比由 1 : 1 增加到 2 : 1 时,镍的单级萃取率从 49.10% 提高到 71.71%。这是由于萃取相比的增加,增大了萃取剂浓度,从而使萃取剂有机相的吸收容量增加,同时增大了有机相与水溶液的接触面积,使其能够结合更多的金属离子。在实际生产中,过高的萃取相比会增大萃取体系的黏度,造成分相困难的问题,还会导致有机相中镍含量的降低,不利于反萃时富集。因此选择合适的萃取相比为 $V_O : V_A = 2 : 1$,该条件下镍的单级萃取率为 71.71%。

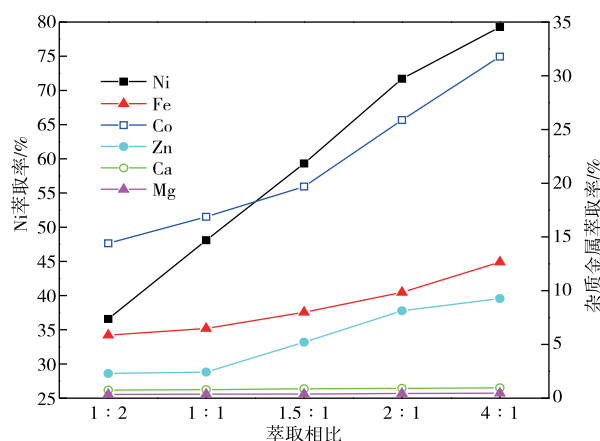


图 4 萃取相比对萃取效果的影响
Fig. 4 Effects of phase ratio ($V_O : V_A$) on extraction efficiency

2.1.5 萃取时间对金属萃取率的影响

在皂化率 = 60%、起始 pH = 2.2、 $V_O : V_A = 2 : 1$ 、 $T = 30$ °C 的条件下进行单级萃取,研究萃取时间对金属萃取率的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可知,当萃取时间从 1 min 增加到 5 min 时,镍

的萃取率由 56.45% 提高到 70.32%，继续增加萃取时间至 15 min，镍的萃取率仅提高到 70.93%，没有明显变化，说明此时水相与有机相中镍离子的交换基本完成，萃取过程达到平衡。随着萃取时间的增加，钴、锌的萃取率也在不断提高，而铁、钙、镁的萃取率随时间的变化不明显，在萃取时间为 5 min 时，镍与杂质金属的分离效果最好。因此，选择较优的萃取时间为 5 min，该条件下镍的单级萃取率为 70.32%。

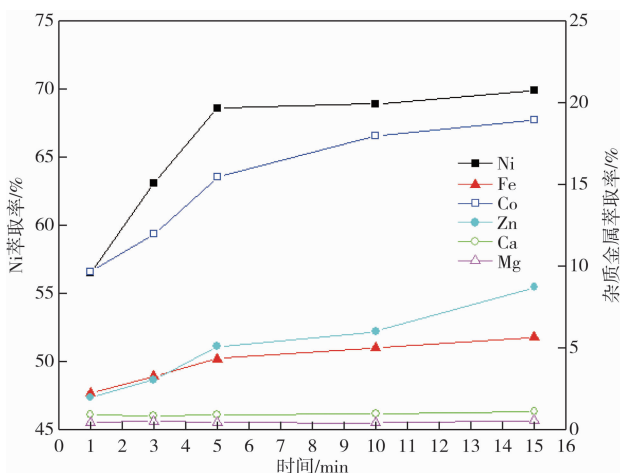


图 5 萃取时间对萃取效果的影响

Fig. 5 Effects of extraction time on extraction efficiency

2.1.6 多级萃取及理论萃取级数的确定

较优条件下用 HBL110 萃镍的单级萃取率最高只能达到 71.71%，若要使镍的萃取率达到 95% 以上，可以采用多级萃取的方法。本试验选择逆流萃取过程进行研究。用 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液调节待萃料液 pH 至 2.2，其主要成分如下(g/L)：Ni 8.166、Fe 4.161、Co 0.265、Zn 1.271、Ca 0.267、Mg 1.318。根据逆流萃取原理，利用上述相比 ($V_O : V_A$) 条件试验数据绘制镍萃取 McCabe-Thiele 图(图 6)，选择萃取相比 4 : 1、2 : 1、1.5 : 1、1 : 1 和 1 : 2 绘制镍萃取平衡等温线，以试验确定的较优萃取相比 2 : 1 绘制镍的萃取操作线，从 $x = 8.166$ 处向操作线作垂线，经图解后可以看出，若要使萃取率高于 95%，理论上最少需要进行 4 级逆流萃取，为保证较高萃取率，本文选择 5 级逆流萃取。

使用皂化率为 60% 的 HBL110 萃取剂在萃取相比 2 : 1、萃取时间 5 min 的较优条件下对起始 pH 为 2.2 的料液进行 5 级逆流萃取试验。当逆流萃取过程达到稳定后，收集多级萃取的萃余液检测

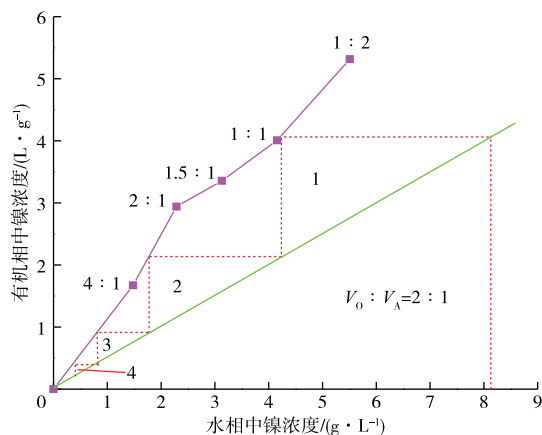


图 6 镍萃取等温线

Fig. 6 Extraction isotherm curve of nickel

其中金属含量。镍的 5 级逆流萃取率为 98.63%，铁、钴、锌、钙、镁的萃取率分别为(%)：10.41、22.86、8.42、1.75、1.38，镍与杂质的分离效果良好。

2.2 反萃富集镍

2.2.1 反萃预处理

在萃取过程中难免会有少量铁、锌、钴等杂质金属离子进入有机相，为确保反萃能够得到镍纯度较高的硫酸镍溶液，需先对负载有机相进行洗涤。用 0.05 mol/L 的稀硫酸溶液作为洗涤剂，在反萃相比 $V_O : V_A = 5 : 1$ ，时间为 5 min 的条件下对较优条件下产生的萃镍机相进行洗涤，镍的洗涤率为 9.06%，铁、锌、钴的洗涤率分别为 83.87%、76.30%、41.21%，洗涤后有机相镍、钴、铁、锌浓度分别为 6.861、0.019、0.042、0.025 g/L。

2.2.2 反萃剂浓度对反萃率的影响

在 $V_O : V_A = 4 : 1$ 、 $t = 5$ min、 $T = 30$ °C 的条件下进行单级反萃，研究 H_2SO_4 溶液浓度对镍、钴反萃率的影响，结果如图 7 所示。由图 7 可知，当 H_2SO_4 浓度由 0.5 mol/L 增加到 1.0 mol/L 时，镍、钴的单级反萃率随 H_2SO_4 浓度的增加而提高，镍的反萃率最高可达到 81.86%。这是因为，反萃是负载有机相中的金属离子与 H^+ 发生交换的过程， H^+ 浓度的增加使得交换速度加快。当 H_2SO_4 浓度达到 1.5 mol/L 时，镍的单级反萃率降为 79.81%，这是由于 H_2SO_4 浓度的增加导致了萃取体系酸度的增加，引起 HBL110 萃合物的稳定性下降。因此，选择较优的反萃剂浓度为 1.0 mol/L，该条件下镍的单级反萃率为 81.86%。

2.2.3 反萃相比对反萃率的影响

在 H_2SO_4 浓度 1.0 mol/L、 $t = 5$ min、 $T = 30$ °C

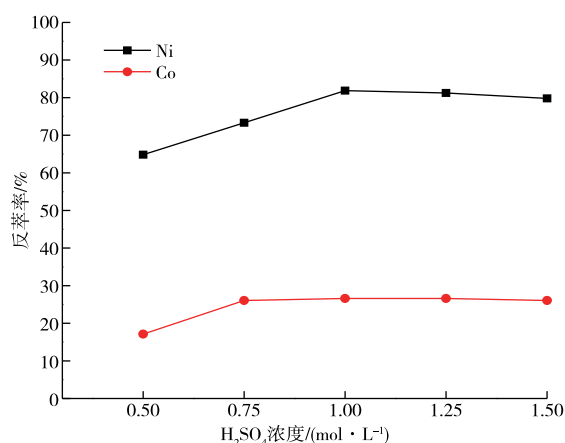


图7 反萃剂浓度对反萃效果的影响

Fig. 7 Effects of H₂SO₄ concentration on stripping efficiency

的条件下进行单级反萃,研究反萃相比($V_O : V_A$)对镍、钴反萃率的影响,结果如图8所示。由图8可知,当反萃相比从1:1增加到10:1时,Ni、Co的单级反萃率分别由96.40%、45.87%下降到48.15%、18.42%。在实际生产中通常采用多级反萃的方法,较低的反萃相比能够提高单级反萃率,但是对多级总反萃率的影响并不明显,采用较高的反萃相比更容易得到镍含量高的反萃液,有利于镍的富集。因此,选择合适的反萃相比为 $V_O : V_A = 4 : 1$,该条件下镍的单级反萃率为80.94%。

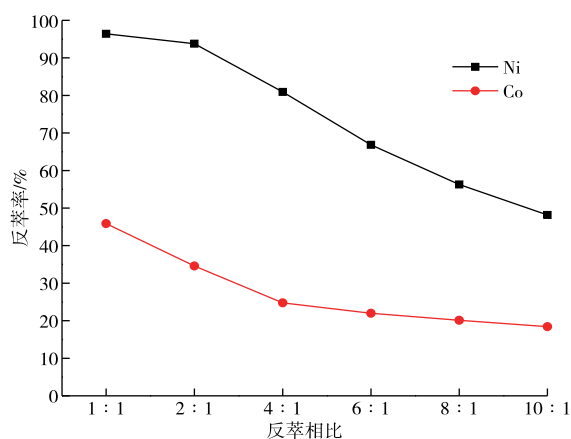


图8 反萃相比对反萃效果的影响

Fig. 8 Effect of stripping phase ratio($V_O : V_A$) on stripping efficiency

2.2.4 反萃时间对反萃率的影响

在H₂SO₄浓度1.0 mol/L、 $V_O : V_A = 4 : 1$ 、 $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行单级反萃,研究反萃时间对镍、钴反萃率的影响,结果如图9所示。由图9可

知,当反萃时间由1 min增加至5 min时,镍、钴的单级反萃率分别由73.63%、19.35%增加至82.44%、25.32%,在1~3 min内,镍、钴反萃率的增加速度最快,继续增加反萃时间到15 min,镍、钴的反萃率没有明显变化,说明此时反萃过程已经达到平衡。因此,选择较优的反萃时间为5 min,该条件下镍的单级反萃率为82.44%。

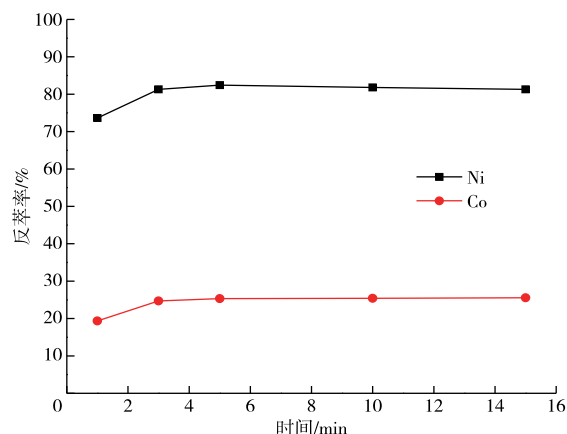


图9 反萃时间对反萃效果的影响

Fig. 9 Effects of stripping time on stripping efficiency

2.2.5 多级逆流反萃

较优条件下镍的反萃率最高可以达到82.44%,可以采用多级反萃的方法提高镍的反萃率。试验模拟工业中较为常用的逆流反萃工艺,较优条件下得到的结果如图10所示。由图10可知,当反萃级数由1级增加至4级时,镍、钴的反萃率分别由82.44%、25.32%增加至98.85%、30.68%,继续增加反萃级数,镍的反萃率没有明显变化。由于逆流次数的增加会提高工艺复杂程度,在保证镍反

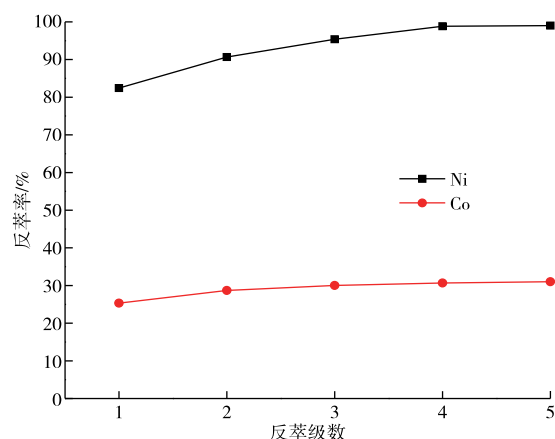


图10 反萃级数对反萃效果的影响

Fig. 10 Effects of stripping stage on stripping efficiency

萃率的前提下,选择较优的反萃级数为4级。当4级逆流萃取过程达到稳定时,镍的反萃率为98.85%。检测反萃液中Ni含量为31.11 g/L,各杂质金属含量为(g/L):Fe 0.076、Co 0.023、Zn 0.032、Cu 0.002、Ca 0.012、Mg 0.014,镍的富集效果好,经计算各杂质金属离子的去除率分别为(%):Fe 99.09、Co 95.66、Zn 98.74、Ca 97.75、Mg 99.47,镍与杂质分离效果好。

2.3 反萃液深度净化及多孔纤维状镍粉的制备

由于反萃液中铁、钴、锌的含量仍然较高,需用P507进行深度净化。用1.0 mol/L的NaOH溶液调节反萃液pH至4.5,用体积分数为35%、皂化率65%的P507在相比 $V_O:V_A=2:1$ 的条件下对其进行深度净化,萃余液中各金属含量为(g/L):Ni 29.35、Co 0.002 1、Fe 0.000 1、Zn 0.000 1、Ca 0.002 8、Mg 0.003 6。向萃余液中加入复合沉淀剂及添加剂,控制一定温度、pH和浓度进行配位沉淀,经液固分离后得到纤维状复杂镍盐前驱体,然后控制弱还原性气氛对前驱体进行热分解,热分解后在同一炉内对分解产物进行表面处理,得到的镍粉多孔呈纤维状,纤维短径小于0.2 μm 、长径大于10 μm ,表观密度0.2~0.3 g/cm³,碳、氧、硫、铁的质量分数分别为(%):0.37、0.98、0.001、0.005。

3 结论

1)HBL110萃镍的较优条件为:萃取剂皂化率60%、萃取相比 $V_O:V_A=2:1$ 、料液起始pH=2.2、萃取时间5 min。在此条件下用体积分数为50%的HBL110进行5级逆流萃取,镍的萃取率为98.63%,各杂质金属萃取率分别为(%):Fe 10.41、Co 22.86、Zn 8.42、Ca 1.75、Mg 1.38,镍萃取效果好。

2)对萃镍有机相进行反萃预处理,镍的洗涤率为9.06%,铁、锌、钴的洗涤率分别为83.87%、76.30%、41.21%。较优的反萃条件为:反萃剂H₂SO₄浓度1.0 mol/L、反萃相比 $V_O:V_A=4:1$ 、反萃时间5 min。在此条件下进行4级逆流反萃,镍的反萃率达到98.85%,反萃液中镍的浓度为31.11 g/L,各杂质金属去除率分别为(%):Fe 99.09、Co 95.66、Zn 98.74、Ca 97.75、Mg 99.47。

3)HBL110能够从粗硫酸镍溶液中高选择性地萃取镍,实现镍与其他高效杂质的分离。反萃得到硫酸镍溶液经P507萃取后得到萃余液,经配位沉淀—热分解可制备多孔纤维状镍粉。

参考文献

- [1] 陈裕发,钱有军.铜冶炼副产品粗硫酸镍净化除杂工艺研究[J].现代矿业,2020,36(11):137-139.
CHEN Y F, QIAN Y J. Study on purification and impurity removal process of crude nickel sulfate produced by copper smelting [J]. Modern Mining, 2020,36(11):137-139.
- [2] ARACENAA A A, RODRÍGUEZA E, JEREZ O. Enargite leaching under ammoniacal media with sodium persulfate and consecutive precipitation of As/Cu with Na₂S/NaHS[J]. Hydrometallurgy, 2020, 192: 105290. DOI:10.1016/j.hydromet.2020.105290.
- [3] 杨鸿翔.福建某矿山含铜酸性废水的硫化法处理技术优化与实践[J].现代矿业,2021,37(4):216-218.
YANG H X. Optimization and practice of sulfurization treatment technology for copper containing acidic wastewater from a mine in Fujian province[J]. Modern Mining, 2021,37(4):216-218.
- [4] 吴展,陈志友,侯琼英,等.从粗硫酸镍溶液中净化分离铁砷试验研究[J].湿法冶金,2013,32(2):122-124.
WU Z, CHEN Z Y, HOU Q Y, et al. Research on removal of arsenic and iron from crude nickel sulfate solution[J]. Hydrometallurgy of China, 2013, 32(2): 122-124.
- [5] 吴晓莉.粗硫酸镍的提纯工艺研究[J].铜业工程,2018(5):52-56.
WU X L. Study on purification of crude nickel sulfate[J]. Copper Engineering, 2018(5):52-56.
- [6] 张宗涛,陈建华,韩珂.工业硫酸镍除钴工艺研究[J].河南化工,2002(4):25-26.
ZHANG Z T, CHEN J H, HAN D. Study on process of removal of cobalt from industrial nickel sulfate[J]. Henan Chemical Industry, 2002(4):25-26.
- [7] 范艳青,蒋训雄,汪胜东.某含钴硫酸镍溶液除钴实验[J].有色金属,2004,56(4):86-88.
FAN Y Q, JIANG X X, WANG S D. Purification of a nickel sulfate solution by cobalt elimination [J]. Nonferrous Metals, 2004, 56(4): 86-88.
- [8] 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(2):58-62.
HUANG B, DUAN X B, JIANG Z Q. Process research on the removal of iron, cobalt, calcium and magnesium from crude nickel sulfate [J]. Copper Engineering, 2020(2):58-62.
- [9] 贵州中伟资源循环产业发展有限公司.去除硫酸盐溶液中钙镁离子的方法和硫酸盐溶液:CN202010788586.8[P].

- 2020-11-03.
Guizhou Zhongwei Resource Recycling Industry Development Co., Ltd. Method for removing calcium and magnesium ions from sulfate solution; CN202010788586. 8[P]. 2020-11-03.
- [10] 吴才贵, 张伟. P507 + N235 双溶剂萃取除铁生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(5): 21-25.
WU C G, ZHANG W. Production practice on removal of Fe^{3+} by P507 + N235 double solvent extraction[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(5): 21-25.
- [11] 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.
QING J L, ZHANG G Q, ZENG L. Separation of nickel/cobalt and magnesium/calcium using synergistic extraction system of P204/4PC [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021, 41(1): 101-105.
- [12] YUAN L, YANG H L, NING P G, et al. Green separation and recovery of cobalt and nickel from sulphuric acid achieved by complexation-assisted solvent extraction [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 286: 120343. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2021. 120343.
- [13] LI L Y, XU S M, WU F, et al. Recovery and utilization of valuable metals of spent hydrogen-nickel batteries[C]// The 13th International Battery Materials Recycling Seminar & Exhibit. Fort Lauderdale, Florida, USA. 2009: 411-414.
- [14] YI X T, HUO G S, TANG W. Removal of $\text{Fe}(\text{III})$ from Ni-Co-Fe chloride solutions using solvent extraction with TBP[J]. Hydrometallurgy, 2020, 192: 1-6.
- [15] TONG S S, ZHAO X W, SONG N Z. Solvent extraction study of rare earth elements from chloride medium by mixtures of seconylphenoxo acetic acid with Cyanex301 or Cyanex302[J]. Hydrometallurgy, 2009, 100(1/2): 15-19.
- [16] 管青军, 孙伟, 周桂英, 等. Versatic10 萃取体系和由 Versatic10 和 Cyanex301 组成的复配体系萃取分离硫酸盐溶液中镍钴和钙镁[J]. 中国有色金属学报(英文版), 2016, 26(3): 865-873.
- GUAN Q J, SUN W, ZHOU G Y, et al. Recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium and calcium from sulfate solutions by Versatic 10 and mixtures of Versatic 10 and Cyanex 301 [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(3): 865-873.
- [17] 陶海萍. Cyanex272 萃取剂在硫酸镍生产镍钴分离中的应用[J]. 中国有色冶金, 2014, 43(4): 21-24.
TAO H P. Production control in process of separating nickel and cobalt extracted with Cyanex272[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2014, 43(4): 21-24.
- [18] NAYL A A. Extraction and separation of $\text{Co}(\text{II})$ and $\text{Ni}(\text{II})$ from acidic sulfate solutions using Aliquat 336[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173 (1/2/3): 223-230.
- [19] 湖南宏邦新材料有限公司. 镍萃取剂 HBL110[EB/OL]. [2022-05-06]. <http://hnhb2007.com/Default.html>.
Hunan Hongbang New Materials Co., Ltd. Nickel extractant HBL110 [EB/OL]. [2022-05-06]. <http://hnhb2007.com/Default.html>.
- [20] 曾理, 孙振, 张贵清, 等. 一种用于酸性溶液中镍选择性萃取的协同萃取剂及方法: CN201710961402. 1[P]. 2018-03-20.
ZENG L, SUN Z, ZHANG G Q, et al. A kind of synergistic extractant and method for selective extraction of nickel in acidic solution: CN201710961402. 1 [P]. 2018-03-20.
- [21] 莫兴德, 肖连生, 张贵清, 等. HBL110 从红土镍矿加压浸出液中萃取镍的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(6): 30-33.
MO X D, XIAO L S, ZHANG G Q, et al. Study of nickel extraction from sulfuric acid pressure leaching lixivium of laterite with HBL110 [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2014(6): 30-33.