

文章编号: 1003-7837(2001)01-0037-04

## 用 2-羟基-4-仲辛氧基二苯甲酮肟 从镍电解液中萃取除铜的研究

王飞镒<sup>1</sup>, 邱清华<sup>2</sup>, 王开毅<sup>3</sup>

(1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510090;

2. 华南理工大学材料学院, 广东 广州 510640;

3. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 用国产羟肟类萃取剂 N530(2-羟基-4-仲辛氧基二苯甲酮肟)除去镍电解液中的铜, 在 pH 4.0, 单级萃取, 萃取时间 3 min, 除铜率达 99.7%, 而对  $\text{Ni}^{2+}$  萃取极少,  $\text{Cu}/\text{Ni}$  分离系数达  $10^6$  以上. 萃取剂经再生, 10% N530 可循环使用 4 次, 20% N530 可循环使用 7 次.

**关键词:** 2-羟基-4-仲辛氧基二苯甲酮肟; 萃取; 镍电解液; 除  $\text{Cu}^{2+}$

**中图分类号:** TF815.04; TF804.3 **文献标识码:** A

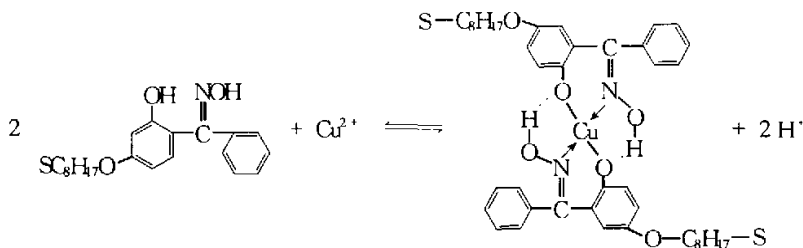
镍电解液的净化程度直接关系到电解镍质量, 除铜是净化的重要一步, 为各生产厂所重视. 从国内外的研究和生产情况来看, 镍电解液常用的净化方法有化学净化法、离子交换法和萃取法三类<sup>[1,2]</sup>. 化学法是传统方法, 离子交换法较适于深度净化, 特别是二次净化. 相比之下, 萃取法分离效果好, 操作较简便, 处理量适中, 具实际应用潜力. 作者用国产羟肟类萃取剂对铜镍分离做了多年的研究<sup>[3]</sup>. 如用 2-羟基-4-仲辛氧基二苯甲酮肟(N530)处理含  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  的混合液, 在高酸度(pH 1.78)下, 铜萃取率为 97.4%, 铁萃取率为 53.4%, 但不萃取  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$ . N510 亦能使铜镍分离, 但 N530 萃取剂适用的酸度范围比 N510 大. 为此, 作者用 N530 对镍电解液进行了试验.

### 1 萃取反应原理

N530 是一种阳离子交换型萃取剂, 用它萃取  $\text{Cu}^{2+}$  时, 在一定酸度下, 苯环上失去 H 而与  $\text{Cu}^{2+}$  形成化学键, N 原子上的孤对电子和  $\text{Cu}^{2+}$  形成配位键而螯合在一起形成 N530-Cu 螯合物. 反应如下<sup>[4]</sup>:

收稿日期: 2000-12-26

作者简介: 王飞镒(1968-), 女, 湖南长沙人, 讲师, 硕士.



## 2 试验部分

### 2.1 试剂与仪器

镍电解液(自制):  $\text{Ni}^{2+}$  1.11 mol/L,  $\text{Cu}^{2+}$   $9.43 \times 10^{-3}$  mol/L, 其它离子略; 磺化煤油(自制); N530(国产); 浓硫酸. PHS-3D 型酸度计; HY-4 型调速多用振荡器等.

### 2.2 试验步骤

(1) 按一定相比将镍电解液与 20% (质量分数, 下同) N530 的磺化煤油加入到梨形分液漏斗中, 上机振荡一定时间后, 静置分层. 然后, 水相送原子分光光度计分析浓度, 有机相留用.

(2) 将一定量的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 mol/L) 加入有机相中, 振荡, 静置分层, 分析水相浓度; 负载有机相经  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反萃取后, 可循环使用.

## 3 结果与讨论

### 3.1 pH、时间和相比对铜萃取率的影响

经试验,  $\text{Cu}^{2+}$  萃取率随电解液 pH 增大而升高. 常温下, 电解液 pH 在 3.77, 相比 ( $V_o: V_a$ ) 为 1:1, 振荡时间为 3 min 时, 水相  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 0.041 mmol/L, 除铜效果达到国标 1 号电解镍对电解液的要求 (水相  $\text{Cu}^{2+}$  浓度在 0.047 mmol/L 以下), 见表 1. 电解液 pH 超过 5 时, 电解液中的  $\text{Ni}^{2+}$  易水解沉淀.

表 1 pH 对  $\text{Cu}^{2+}$  萃取率的影响  
Table 1 Effect of pH on percentage extraction of  $\text{Cu}^{2+}$

编号	pH <sub>初始</sub>	水相平衡 pH	水相 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度 (mmol·L <sup>-1</sup> )	$\text{Cu}^{2+}$ 萃取率/%
1	2.57	2.48	1.39	85.28
2	3.77	2.62	0.041	99.57
3	4.03	2.69	0.0077	99.92
4	4.59	2.79	0.00047	99.99
5	5.00	2.80	0	100.00

萃取  $\text{Cu}^{2+}$  所需时间较短. 常温下, pH 4.23, 时间 3 min 时, 可使镍电解液中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度控制在 0.005 mmol/L 以下, 萃取率为 99.97%, 见表 2.

相比对萃取率亦有影响. 从表 3 可以看出, 相比 ( $V_o: V_a$ ) 越大, 则萃取率越高. 常温下, pH

4.23, 振荡 3 min 时, 相比  $V_o:V_a$  为 1:1, 可使  $\text{Cu}^{2+}$  浓度降至 0.020 mmol/L,  $\text{Cu}^{2+}$  萃取率为 99.79%. 但相比超过 1.5:1 时, 分相困难.

表 2 萃取时间对  $\text{Cu}^{2+}$  萃取率的影响  
Table 2 Effect of time on percentage extraction of  $\text{Cu}^{2+}$

编号	振荡时间/min	水相平衡 pH	水相 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度 /(mmol·L <sup>-1</sup> )	$\text{Cu}^{2+}$ 萃取率/%
1	1.0	2.42	0.035	99.63
2	3.0	2.31	0.0025	99.97
3	5.0	2.27	0	100.00
4	10.0	2.25	0	100.00
5	15	2.22	0	100.00

表 3 相比  $V_o:V_a$  对  $\text{Cu}^{2+}$  萃取率的影响  
Table 3 Effect of organic phase-to-aqueous phase ratio on percentage extraction of  $\text{Cu}^{2+}$

编号	$V_o:V_a$	水相平衡 pH	水相 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度 /(mmol·L <sup>-1</sup> )	$\text{Cu}^{2+}$ 萃取率/%
1	0.5:1	2.36	0.047	99.50
2	0.8:1	2.35	0.038	99.60
3	1:1	2.35	0.020	99.79
4	1.5:1	2.29	0.0066	99.93
5	2.0:1	2.21	0	100.00

3.2 综合试验

根据上述条件试验进行综合试验. 在常温、pH 4.0、相比 1:1、振荡 3 min 的条件下, 测得水相  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 0.0018 mmol/L, 萃取率为 99.98%.

3.3 反萃取试验

取综合试验有机相样品, 用 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  按相比 1:1 进行反萃取 20 min, 测得水相中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 9.39 mmol/L,  $\text{Ni}^{2+}$  浓度为 0.63 mmol/L, 由此计算  $\text{Cu}^{2+}$  反萃取率为 99.4%.

若  $\text{Ni}^{2+}$  总浓度按  $1.11 \times 10^3$  mmol/L 计算, 而有机相中  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 9.39$  mmol/L,  $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0.63$  mmol/L, 已知水相中  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.0018$  mmol/L, 则水相中  $C_{\text{Ni}^{2+}} = 1.11 \times 10^3 - 0.63 = 1.11 \times 10^3$  mmol/L. 计算得: 分配比  $D_{\text{Cu}} = 5211$ ,  $D_{\text{Ni}} = 5.68 \times 10^{-4}$ , 分离系数  $\beta_{\text{Cu/Ni}} = 9.17 \times 10^6$ .

3.4 循环次数试验

为考察 N530 磺化煤油的利用率, 使 N530 负载有机相多次萃取新的镍电解液中的  $\text{Cu}^{2+}$ . 经试验, 要使水相  $\text{Cu}^{2+}$  浓度控制在 0.03 mmol/L 以下, 10% N530 萃取剂可循环利用 4 次, 20% N530 萃取剂可循环利用 7 次, 见表 4.

表 4 萃取剂的浓度对除  $\text{Cu}^{2+}$  的影响Table 4 Effect of extractant's concentration on  $\text{Cu}^{2+}$  removal

循环次数	水相残余 $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$		循环次数	水相残余 $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	
	10% 萃取剂	20% 萃取剂		10% 萃取剂	20% 萃取剂
1	0	0	5	0.38	0.0030
2	0	0	6	0.51	0.0054
3	0.0012	0	7	2.50	0.016
4	0.016	0.0018	8	2.72	1.15

### 3 结 论

(1) 用 N530 萃取镍电解液中的  $\text{Cu}^{2+}$ , 当 pH 4.0, 萃取时间 3 min, 相比 1:1 时, 可使水相  $\text{Cu}^{2+}$  浓度达 0.018 mmol/L, 萃取率为 99.7%, 单级萃取即可。

(2) 萃取剂经再生, 10% N530 萃取剂循环使用 4 次, 20% N530 循环使用 7 次, 均可将水相  $\text{Cu}^{2+}$  浓度控制在 0.03 mmol/L 以下。

(3) N530 对  $\text{Cu}^{2+}$  螯合力强, 对  $\text{Ni}^{2+}$  基本不萃取, Cu/Ni 分离系数达  $10^6$  以上。

#### 参考文献:

- [1] Douglas S. Flett. Solution Purification[J]. Hydrometallurgy, 1992, 30(1-3): 327-329.
- [2] Ivanov I M, Nikolaev A V, Gindin I. M, *et al.* Solvent Extraction Removal of Cobalt and Other Impurity Elements From Nickel Electrolytes[J]. Hydrometallurgy, 1979, 4(4): 377-387.
- [3] Wang Kaiyi, Shu Wanyin. Separation of Cobalt and Nickel from Ammoniacal Solution by Solvent Extraction with  $\beta$ -Hydroxyoxime N530 as Extractant[J]. J Cent-South Inst Min Metall, 1988, 19(4): 473-474.
- [4] 王开毅, 舒万银, 成本诚. 溶剂萃取化学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991. 34-36.

### Study on extraction removal of $\text{Cu}(\text{II})$ with 2-hydroxy-4-sec-octanoyl diphenyl-ketoxime from nickel electrolyte

WANG Fei-di<sup>1</sup>, QIU Qing-hua<sup>2</sup>, WANG Kai-yi<sup>3</sup>

(1. Faculty of Light Industry & Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China; 2. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 3. School of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** N530 (2-hydroxy-4-sec-octanoyl-diphenyl-ketoxime) was used as extractant to remove  $\text{Cu}^{2+}$  from nickel electrolyte in which one-stage extraction of  $\text{Cu}^{2+}$  was carried out for 3 minutes with pH 4.0, resulting in the extraction rate of 99.7% for  $\text{Cu}^{2+}$ , with an extremely low amount of  $\text{Ni}^{2+}$  being extracted at the same time. The separation coefficient of  $\text{Cu}^{2+}$  to  $\text{Ni}^{2+}$  was up to  $10^6$ . By regeneration, 10% N530 can be used for another 4 times, and 20% N530 for another 7 times.

**Key words:** 2-hydroxy-4-sec-octanoyl-diphenyl-ketoxime; extraction; nickel electrolyte; removal of  $\text{Cu}^{2+}$