

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018082001

万建新, 任学昌, 蒋煜峰, 等. P204-熔融石蜡固液萃取废水中铜、钴、镍[J]. 环境化学, 2018, 37(12): 2688-2693.

WAN Jianxin, REN Xuechang, JIANG Yufeng, et al. Solid-liquid extraction of nickel, cobalt and copper waste water using P204 in molten paraffin wax[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(12): 2688-2693.

P204-熔融石蜡固液萃取废水中铜、钴、镍*

万建新¹ 任学昌^{1**} 蒋煜峰¹ 郭效军² 彭波^{2**}

(1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州, 730070; 2. 西北师范大学化学化工学院, 兰州, 730070)

摘 要 本文研究了二-(2-乙基己基)磷酸(P204)-熔融石蜡对废水中 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的固液萃取行为. 探讨了水相的酸度、萃取剂 P204 用量及搅拌时间等对废水中 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的萃取率的影响. 结果表明, 当 $\text{pH} = 2.5$ 时, Cu^{2+} 萃取率几乎达到 100%, 远高于 Co^{2+} 和 Ni^{2+} ; 当 P204 用量为 0.05 mL 时, 水相中 Co^{2+} 不被萃取, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 萃取率不到 60%; 当搅拌时间为 3 min 时, Ni^{2+} 萃取达到平衡, 萃取完全, Cu^{2+} 和 Co^{2+} 萃取平衡时间需要 7 min. 用斜率法确定其萃取机理, 测定并计算出表观萃取平衡常数 K_{ex} 和相关热力学参数.

关键词 二-(2-乙基己基)磷酸, 熔融石蜡, 固液萃取, 铜, 钴, 镍.

Solid-liquid extraction of nickel, cobalt and copper waste water using P204 in molten paraffin wax

WAN Jianxin¹ REN Xuechang^{1**} JIANG Yufeng¹ GUO Xiaojun² PENG Bo^{2**}

(1. School of Environmental & Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou, 730070, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou, 730070, China)

Abstract: In this paper, solid-liquid extraction of nickel, cobalt and copper ions in waste water with di-2-ethylhexyl phosphoric acid (P204) in molten paraffin waxes was investigated. The effects of agitation time, P204 dosage, and pH on the extraction rate were evaluated. The results showed that the extraction rate of copper ion was up to 100% at pH 2.5, and it was much higher than that of cobalt and nickel ions in waste water. When P204 dosage was 0.05 mL, the extraction rate of copper and nickel ions was less than 60%. However, the cobalt ion could not be extracted under this condition. For extraction time, nickel ion was extracted completely with 3 minutes stirring, while copper and cobalt ions needed 7 minutes to reach extraction equilibrium. The stoichiometry of the extracted species was determined on the basis of slope analysis method. Extraction equilibrium constant and thermodynamic data were also calculated and discussed.

Keywords: P204, molten paraffin, solid-liquid extraction, copper, cobalt, nickel.

铜是一种用途非常广泛的贵重的有色金属,具有优良的导电、导热、化学稳定等性能,已成为电气工业、冶金工业及航天工业中不可缺少的重要材料^[1]. 钴是制造高温合金、磁性合金和含钴化合物的重要原料,被广泛地应用于国防、原子能和航天等高科技领域^[2]. 镍是镍-镉、镍-氢电池和硬质合金的重要原料,是奥氏体不锈钢、超高强度结构钢的重要组元,镍在合金中显著地增加材料的强度和抗蚀性,广泛地

2018 年 8 月 20 日收稿 (Received: August 20, 2018).

* 国家自然科学基金 (51268026, 51068016) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51268026, 51068016).

** 通讯联系人, Tel: 15002610235, E-mail: rxchang1698@mail.lzjtu.edu.cn; E-mail: pengbo@nwnu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 15002610235, E-mail: rxchang1698@mail.lzjtu.edu.cn; E-mail: pengbo@nwnu.edu.cn

用于航空、化工及通讯等方面^[3]。

含铜、钴、镍废水主要来源于石化、电子、电镀等企业生产过程中产生的水处理、电镀废液、废催化剂等,其中残留大量可回收的铜、钴、镍等金属成分,属于《国家危险废物名录》中 HW04、HW06、HW17、HW22、HW46 类危险废物,如不妥善处置极易对环境造成严重污染,并通过食物链给人类健康带来巨大的危害,促使人们对从各种废水中提取这些元素进行深入研究.目前,工业上主要应用肟类萃取剂^[4]和酸性磷类萃取剂^[5-6]等通过液液萃取法萃取铜、钴、镍,具有简便,快速,被萃取物浓度范围较广,在适宜条件下萃取的选择性好,萃取效率高等优点.但在实践中人们发现这种方法存在一些固有的缺点,如溶剂用量较大,平衡时间长,易出现乳化现象造成分相的困难.

利用石蜡以及酸性磷类萃取剂萃取过渡和稀有金属离子的研究已有较全面的评述^[7],在镍镉电池中有价金属回收方面也有一定应用^[8],同时也设计了各种工艺流程和许多高效的萃取设备,加强了萃取化学和萃取工艺方面的基础研究,从而使萃取方法深入到分析化学、有机化学和无机化学等各个领域,也使固液萃取法的应用更加广泛.该法的主要优点在于:采用无挥发性石蜡作溶剂,不易乳化、无第三相、分相快速等优点,同时也能拓宽高温萃取热力学的研究范围.

本文研究了 P204-熔融石蜡对水中 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的固液萃取行为,实验发现在 $\text{pH}=2.0\text{—}4.5$ 范围内可以萃取 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} ,P204 与 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 形成萃合物的速率大大加快,推测了其萃取反应机理;升温对此吸热的萃取反应有利,测定了 P204 固液萃取 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的热力学参数.

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 仪器和试剂

PHS-3C 型精密 pH 计 (± 0.01 上海); AA-6200 原子吸收仪 (岛津), 原子吸收测定 3 种离子的检出限均为 $0.01 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 每个数据点平行 3 次测定求平均值, 测试条件见表 1; 501 超级恒温器 ($\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$, 上海); 85-2 型恒温磁力搅拌器 (常州).

表 1 原子吸收测定条件

Table 1 Operation conditions for the atomic absorption spectrophotometer

元素 Element	波长 Wavelength/nm	狭缝宽度 Slit width/mm	灯电流 Lamp current/mA	助燃气/燃气 Oxidant gas/Gas	
				空气 Air/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	乙炔 Ethyne/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)
Cu	324.8	0.2	8	10	1.9
Co	240.7	0.2	4	10	1.9
Ni	232.0	0.2	12	10	1.9

二-(2-乙基己基)磷酸 (P204) (A.R., 上海); 固体石蜡 (m.p. $52\text{—}54 \text{ }^\circ\text{C}$, 上海); 铜储备液: 准确称取 $12.484 \text{ g CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于 100 mL 烧杯中, 加水溶解, 加入几滴 1:1 硫酸定容至 250 mL 容量瓶中, 再转入到试剂瓶中备用. 钴储备液: 准确称取 $1.4085 \text{ g CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 于 100 mL 烧杯中, 加入适量的水, 再加入 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 4.0 mL 使完全溶解, 冷却至室温, 移至 500 mL 容量瓶中, 定容后转入到试剂瓶中备用. 镍储备液: 准确称取 $2.6285 \text{ g NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 水中, 取 50 mL , 加 $10\% \text{ NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 6 mL 及乙酸 (冰醋酸) 4.0 mL , 移至 500 mL 容量瓶中, 定容后转入到试剂瓶中备用. 根据实验需要配不同浓度的铜、钴、镍工作液. 邻苯二甲酸氢钾-盐酸系列缓冲液实验用水均为去离子蒸馏水, 其它试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

萃取过程: 分别移取 $2 \text{ mL } 1\times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 溶液于萃取槽. 分别加入不同 pH 值的 PHK-HCl 系列缓冲溶液 4 mL 调节 pH, 水相总体积控制为 10.0 mL . 分别加入 1.0 g 石蜡, 恒温到 $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 待固相完全熔化后, 加入 1 mL P204 萃取剂搅拌 8 min , 停止搅拌. 冷却, 待石蜡凝固后取出, 用 pH 计测定水相 pH 值, 用原子吸收仪测水相中 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的浓度, 有机相中 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的浓度用差减法计算, 计算萃取率 E (误差 $\leq \pm 3\%$).

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 搅拌时间对萃取铜、钴、镍的影响

保持 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 浓度均为 $0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、石蜡用量、温度、萃取剂用量不变的条件下,改变搅拌时间,研究其对铜、钴、镍萃取平衡的影响,得到了萃取率与搅拌时间的关系(图 1)。

实验发现,由于采用较高温度,萃取平衡时间很快, Cu^{2+} 、 Co^{2+} 在 7 min 可达平衡;而 Ni^{2+} 在 3 min 可达平衡.萃取率随时间的变化始终 $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.在综合其它条件的基础上,最终确定的萃取平衡时间是 8 min.在后续实验中,为了使 3 种金属离子萃取完全,都采取了 8 min 的搅拌时间。

2.2 酸度对萃取铜、钴、镍的影响

保持 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 浓度均为 $0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、石蜡用量、温度、搅拌时间、萃取剂用量不变条件下,改变水相的 pH 值,研究酸度对铜、钴、镍萃取平衡的影响,得到了萃取率与酸度的关系(图 2)。

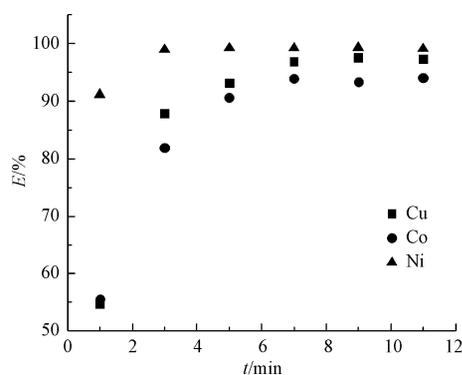


图 1 萃取率与搅拌时间的关系

Fig.1 Effect of extraction time on the extraction rate

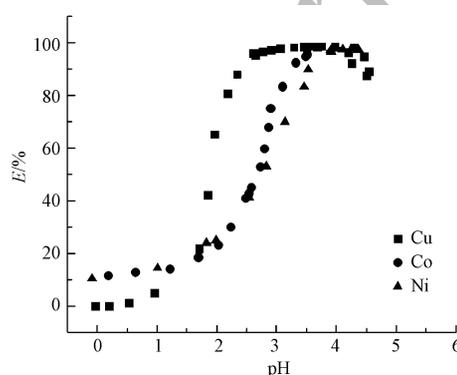


图 2 萃取率与酸度的关系

Fig.2 Effect of pH on the extraction rate

由图 2 可见, $\text{pH} < 1$ 时, Cu^{2+} 萃取率很低,几乎不被萃取;而 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的萃取率能达到 15% 左右.这是由于水相的酸度较高, P204 离解出少量的 H^+ , 使其与 3 种金属离子交换, 导致萃取率较低. 当 $\text{pH} = 2.5\text{—}4.5$ 时, Cu^{2+} 的萃取率达到 100%; $\text{pH} = 3.5\text{—}4.5$ 时, Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的萃取率达到 100%. $\text{pH} = 2.0\text{—}3.5$ 时, 萃取率 $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. 在 $\text{pH} > 4.5$ 后, 三者的萃取率都逐渐减小. $\text{pH} > 5$ 之后, 萃取体系出现乳化现象, 萃取率下降, 推测其可能是随着体系碱性的增强, P204 在弱酸性或碱性环境中溶解增大所致^[9-11]. 在 P204 常温液液萃取体系中^[12], 当水相 $\text{pH} > 2.0$, Cu^{2+} 的萃取率逐渐增大, 当 $\text{pH} = 5.2$ 达到萃取最大值 (85%); 而 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 随着水相 pH 增加, 萃取率变化很小, 当 $\text{pH} = 5.4$ 左右, Co^{2+} 萃取率达到 15%, Ni^{2+} 萃取率达到 10%, 钴和镍半萃 $\text{pH}(\text{pH}_{1/2})$ 相差 0.1, 说明常温液液萃取条件下 P204 对钴镍分离能力低。

2.3 P204 用量对萃取铜、钴、镍的影响

保持 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 浓度均为 $0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、石蜡用量、温度、搅拌时间不变条件下, 改变萃取剂 P204 的用量, 研究萃取剂用量对铜、钴、镍萃取平衡的影响, 得到了萃取率与 P204 用量的关系(图 3)。

由图 3 可见, 当 P204 用量为 0.02 mL 时, Co^{2+} 萃取率达到 98%, 萃取率 $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$; 当 P204 用量为 0.05 mL 时 Co^{2+} 萃取率几乎达到 100%, 萃取完全, 此时 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 萃取率不到 60%, 这是由于 P204 用量太少, 只能与水相中的部分 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 发生萃取反应; 随着 P204 用量的增大反应更加完全, 3 种离子萃取率逐渐提高. 当 P204 用量为 0.3 mL 时萃取率均

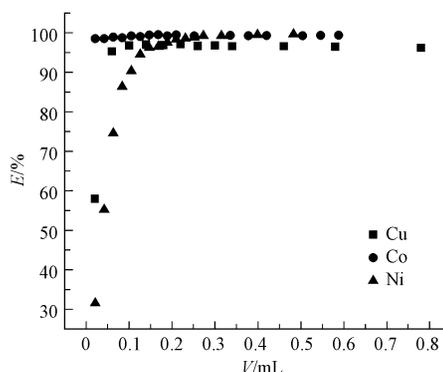


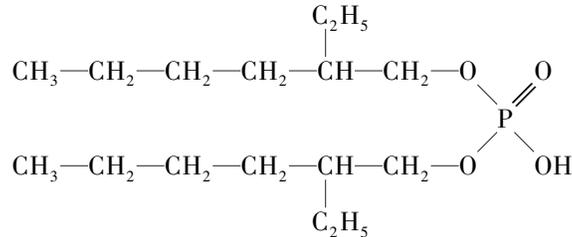
图 3 萃取率与 P204 用量的关系

Fig.3 Effect of amount of P204 on the extraction rate

达 95% 以上. 当 P204 用量超过 0.7 mL 后, 并未见到萃取率增大. 因此在以后实验中, 都取 P204 用量为 0.5 mL, 在石蜡中浓度约为 $0.72 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.4 萃取机理

P204 作为酸性含磷萃取剂, 具有较强的酸性, 结构如下:



P204 水溶性小, 化学稳定性好, 具有合适的结构, 和被萃金属形成的萃合物在有机相中有较大的溶解度. P204 萃取金属离子时, 分子中羟基 ($-\text{OH}$) 上的氢 (H) 与金属阳离子发生交换作用, 生成易溶于有机相的萃合物, 磷酰基 ($-\text{P}=\text{O}$) 也能和金属离子配位, 萃取过程一般可用下式表示^[13-15]:



式中, M^{n+} 为 n 价金属离子, HA 为 P204.

对于 Cu^{2+} 、 Co^{2+} , 依据实验条件, 上式又写为:



式中, M^{2+} 为 Cu^{2+} 或者 Co^{2+} , PH^- 为邻苯二甲酸氢根离子.

由式(2)得表观萃取平衡常数 K_{ex} 与分配比 D 的关系:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{M}(\text{A})_n\text{PH}_{(2-n)}] \cdot [\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{2+}][\text{HA}]^n[\text{PH}^-]^{(2-n)}} = \frac{D \cdot [\text{H}^+]^n}{[\text{HA}]^n[\text{PH}^-]^{(2-n)}} \quad (3)$$

$$\lg D = \lg K_{\text{ex}} + n\text{pH} + n\lg(\text{HA}) + (2-n)\lg(\text{PH}^-) \quad (4)$$

以 $\lg D$ 对 pH 和 $\lg[\text{P204}]$ 作图 (图 4), 拟合直线的斜率均可归整为 1, 则证明 $n=1$, 即 1 个 HA 与 1 个 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 进行反应之后释放出 1 个 H^+ , 则萃取反应表示为:

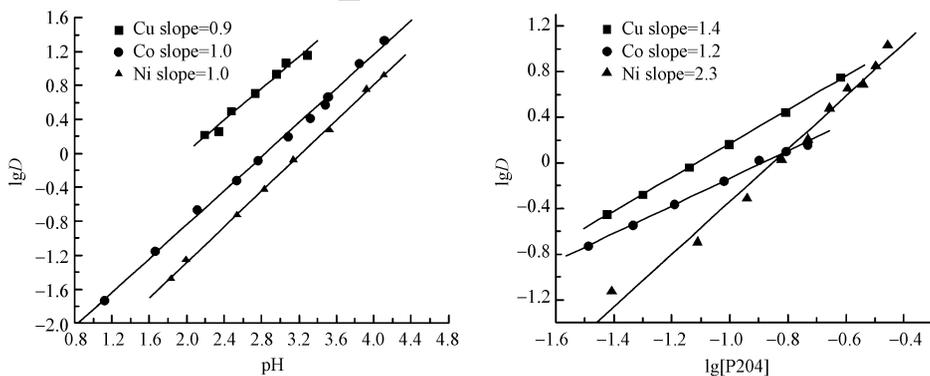


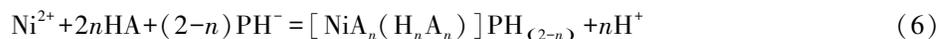
图 4 $\lg D$ 与 pH (a) 和 $\lg[\text{P204}]$ (b) 的关系

Fig.4 Logarithm of distribution ratio for Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} as a function of pH (a) and $\lg[\text{P204}]$ (b)

对于 Ni^{2+} , 一般, 萃取过程可用下式表示:



依据实验条件, 式(5)又写为:

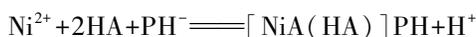


由式(6)得表观萃取平衡常数 K_{ex} 与分配比 D 的关系:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{NiA}_n(\text{H}_n\text{A}_n)\text{PH}_{(2-n)}] \cdot [\text{H}^+]^n}{[\text{Ni}^{2+}][\text{HA}]^{2n}[\text{PH}^-]^{(2-n)}} = \frac{D \cdot [\text{H}^+]^n}{[\text{HA}]^{2n}[\text{PH}^-]^{(2-n)}} \quad (7)$$

$$\lg D = \lg K_{\text{ex}} + n\text{pH} + 2n\lg(\text{HA}) + (2-n)\lg(\text{PH}^-) \quad (8)$$

由实验得出 $\lg D$ 对 pH 及 $\lg D$ 对 $\lg[\text{P204}]$ (图 4) 直线的斜率, 分别可归整为 1 和 2, 则证明 $n=1$, 即 2 个 HA 与 1 个 Ni^{2+} 进行反应之后释放出 1 个 H^+ , 则萃取反应表示为:



在通常液液萃取中, P204 以氢键二聚体的形式存在, 在低酸度下萃取主要以—OH 上的 H 与金属离子进行阳离子交换来实现的, 反应时置换出 2 个 H^+ , 其萃取能力主要决定于其酸性强弱, 萃取能力会随溶液的酸度增加而减小. 但在高温石蜡固液萃取体系中, 推测由于反应温度较高, 分子碰撞加剧, H^+ 更容易离解, 而氢键导致的二聚体不易形成, P204 不易聚合, 这有利于 P204 增强酸性, 从而提高萃取性能. 以分子形式与金属离子络合反应, 相当于一元酸, 直接与 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 络合配位后, 交换出 1 个 H^+ .

2.5 萃取热力学

保持其它条件不变, 改变温度 (60—80 °C) 考察了温度对萃取率的影响, 根据上述式 (4) 和式 (8) 可以计算出不同温度下的萃取平衡常数 K_{ex} 值. 根据范德霍夫方程得到式 (9), 以 $\lg K_{\text{ex}}$ 对 T^{-1} 作图 (图 6).

$$\lg K_{\text{ex}} = -\Delta H / 2.303RT + \Delta S / 2.303R \quad (9)$$

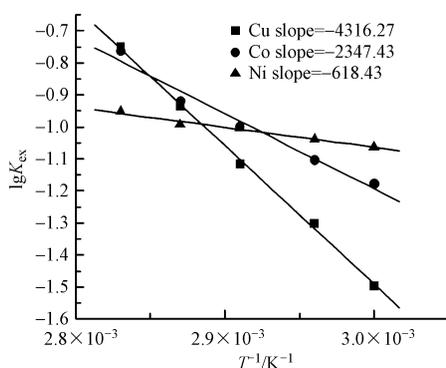


图 5 $\lg K_{\text{ex}}$ 与 T^{-1} 的关系

Fig.5 $\lg K_{\text{ex}}$ as a function of inverse temperature (T^{-1}) for the extraction of Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} with P204

根据直线的斜率 $-\Delta H / 2.303R$ 分别求出每个萃取反应的焓变 ΔH ; 再由式 (10) 和式 (11), 可以分别计算出 ΔG 和 ΔS 于列表 2、表 3 和表 4.

$$\lg K_{\text{ex}} = -\Delta G / 2.303RT \quad (10)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T \quad (11)$$

表 2 萃取 Cu^{2+} 反应平衡常数 K_{ex} 及其热力学参数的计算

Table 2 Equilibrium extraction constant and thermodynamic data of Cu^{2+}

$t/^\circ\text{C}$	T/K	$\lg K_{\text{ex}}$	$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
60	333.1	-1.4957	598.46	82644	-116701
65	338.1	-1.3002	598.46	82644	-119694
70	343.1	-1.1144	598.46	82644	-122686
75	348.1	-0.9355	598.46	82644	-125678
80	353.1	-0.7486	598.46	82644	-128670

表 3 萃取 Co^{2+} 反应平衡常数 K_{ex} 及其热力学参数的计算

Table 3 Equilibrium extraction constant and thermodynamic data of Co^{2+}

$T/^\circ\text{C}$	T/K	$\lg K_{\text{ex}}$	$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
60	333.1	-1.1764	305.49	44946	-56811
65	338.1	-1.1022	305.49	44946	-58339
70	343.1	-0.9969	305.49	44946	-59866
75	348.1	-0.9186	305.49	44946	-61393
80	353.1	-0.7618	305.49	44946	-62921

表 4 萃取 Ni^{2+} 反应平衡常数 K_{ex} 及其热力学参数的计算Table 4 Equilibrium extraction constant and thermodynamic data of Ni^{2+}

$T/^\circ\text{C}$	T/K	$\lg K_{\text{ex}}$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
60	333.1	-1.0623	41.38	11841	-1941
65	338.1	-1.0388	41.38	11841	-2148
70	343.1	-1.0041	41.38	11841	-2354
75	348.1	-0.9924	41.38	11841	-2561
80	353.1	-0.9522	41.38	11841	-2768

从表 2、表 3 和表 4 中可以看出, $\Delta H > 0$, 3 个反应均为吸热反应, $\Delta G < 0$ 是自发反应, 萃取反应的 ΔG 负值较大, 即有较大的自发倾向, 说明升高温度对反应是有利的, 升高温度可以提高萃取效率. $\Delta S > 0$, 同时随着温度的升高 $\lg K_{\text{ex}}$ 也是逐渐增大的, 此萃取反应更加完全.

3 结论 (Conclusion)

本文以 P204 为萃取剂, 以石蜡为溶剂对金属铜、钴、镍进行了高温固液萃取研究. 实验研究了 P204 在高温下以单分子形式与 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 发生萃取反应. 实验表明此反应是吸热反应, 升高温度对反应是有利的, 升高温度可以增大萃取效率. 从萃取曲线来看, 3 种离子 $\text{pH}_{1/2}$ 都比较接近, 利用 pH 无法有效进行单个分离, 但在 $\text{pH}=3.5\text{—}4.5$ 范围内可以考虑 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 作为组分富集分离, 可以用于含铜、钴、镍水样的净化处理.

参考文献 (References)

- [1] 谌可颂. 从废弃炉渣中回收钴、镍、铜的研究[J]. 湖南有色金属, 2006, 22(6): 24-28.
CHEN K S. Study on separating and recovering cobalt, nickel and copper from waste slag[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2006, 22(6): 24-28 (in Chinese).
- [2] HUANG Y, ZHOU C S. Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue[J]. Hydrometallurgy, 2002, 63(3): 225-234.
- [3] 唐娜娜, 马少健. 废弃物中钴、镍的回收[J]. 有色矿冶, 2005, 21(s1): 119-120.
TANG N N, MA S J. Recovering cobalt and nickel from waste materials[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2005, 21(s1): 119-120 (in Chinese).
- [4] 蒙延双, 朱福良, 张峰, 等. 镍电解液用 P204 萃取除铜[J]. 有色金属(冶炼部分), 2007(6): 7-9.
MENG Y S, ZHU F L, ZHANG F, et al. Copper extracting from nickel electrolyte with P204[J]. Nonferrous Metals, 2007(6): 7-9 (in Chinese).
- [5] 王正达, 马鲁铭, 朱萍, 等. 新铜萃取剂萃取盐酸介质中铜的实验研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(6): 944-947.
WANG Z D, MA L M, ZHU P, et al. Solvent extraction of copper from hydrochloric acid media using new extractant[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2005, 29(6): 944-947 (in Chinese).
- [6] JOHNSTON B E. Commercial application of phosphorus-based solvent extraction[J]. Chem Ind, 1988, 20: 656-660.
- [7] PENG B, FAN H Y, GAO J Z. Solid-liquid solvent extraction of metal ions[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2003, 10(1): 1-7.
- [8] PENG B, WAN J X, LI X M, et al. Separation and recovery of cadmium from acidic leach liquors of Spent Ni-Cd batteries using molten paraffin wax solvent extraction[J]. Separation Science and Technology, 2012, 47(8): 1259-1260.
- [9] 万益群, 郭岚, 戴超. 石蜡相光度法测定痕量钯[J]. 分析化学, 2000, 28(5): 606-608.
WAN Y Q, GUO L, DAI C. Determination of trace palladium by paraffin phase spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2000, 28(5): 606-608 (in Chinese).
- [10] 陆九芳, 李总成, 包铁竹. 分离过程化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993: 85-87.
LU J F, LI Z C, BAO T Z. Separation process chemistry[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1993: 85-87 (in Chinese).
- [11] 万益群, 龚涛. 石蜡相光度法测定矿石中的痕量金[J]. 分析化学, 2000, 28(12): 1563-1565.
WAN Y Q, GONG T. Determination of trace gold in ores by paraffin phase spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2000, 28: 1563-1565 (in Chinese).
- [12] 喻正军. 从镍转炉渣中回收钴镍铜的理论与技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007.
YU Z J. The study of theory and technology of recovery of Co, Ni and Cu from nickel converter slag[D]. Changsha: Central South University, 2007 (in Chinese).
- [13] 高锦章, 郭效军, 王碧, 等. 高温熔融固液萃取在分离与富集中的应用[J]. 稀有金属, 1999, 23(4): 304-308.
GAO J Z, GUO X J, WANG B, et al. Application of high-temperature molten solid-liquid extraction in separation and concentration[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1999, 23(4): 304-308 (in Chinese).
- [14] 王艳芝, 韩树民, 李德谦. 仲辛基苯氧乙酸萃取铜(II)、钴(II)、镍(II)的机理[J]. 有色金属(冶炼部分), 2002(3): 16-18.
WANG Y Z, HAN S M, LI D Q. Study on the extraction mechanisms of Cu(II), Co(II), Ni(II) with sec-octylphenoxy acetic acid[J]. Nonferrous Metals, 2002(3): 16-18 (in Chinese).
- [15] PENG B, GUO X J, MAO X F, et al. Molten solvent extraction behavior of palladium with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone at 60°C[J]. Central European Journal of Chemistry, 2007, 5(3): 916-921.