

阴离子交换色谱法分离含钴溶液中锌、镉、铜等杂质

王艳, 周春山, 王歆燕

(中南工业大学化学化工学院, 湖南长沙 410083)

摘要: 采用阴离子交换色谱法, 研究了某锌厂冶炼废渣的硫酸化焙砂浸出液中钴与锌、镉、铜等杂质离子的分离工艺, 确定了最佳工艺参数: 将料液配制含 2 mol/L Cl^{-1} 和 $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_3$ 的溶液, 调节 pH 值为 4.5, 搅拌数分钟, 料液 pH 值降低至 4.0 后, 用 201×7 阴离子交换色谱柱进行分离, 柱后流出液中锌、镉、铜等杂质的含量达到钴冶金工艺要求, 钴的损失为 0.7% 左右。

关键词: 钴; 废渣; 阴离子交换色谱法; 锌; 镉; 铜

中图分类号: TQ02 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2001)04-0356-04

1 前言

含钴废渣中常含有锌、镉、铜、锰、铁、镍等元素, 从工业废渣中回收钴具有重要的经济意义. 从浸出液中分离锌、镉、铜的方法有溶剂萃取法^[1-5]、离子交换法^[6,7]和萃取色谱法^[8]等. 本文采用阴离子交换色谱法从含钴溶液中同时分离锌、镉、铜, 研究了分离工艺, 取得了令人满意的结果.

2 实验

2.1 实验原料

某锌厂的含钴废渣经酸洗、硫酸化焙烧、浸出、沉淀法除铁锰后得到的溶液为实验料液, 废渣和料液的主要成份见表 1.

表 1 实验原料的化学组成
Table 1 Chemical composition of the residue and stock solution

Element	Co	Zn	Cu	Cd	Fe	Mn	Ni
Composition of the residue (%)	0.68	9.43	0.26	0.04	1.40	0.28	0.006
Composition of the solution (g/L)	19.8900	7.1700	2.9000	0.0060	0.0010	0.0003	0.1200

2.2 仪器与试剂

WFX-110 型原子吸收光谱仪(南京分析仪器厂), 康氏电动振荡机(北京通县医疗器械厂). 201×7 强碱性阴离子交换树脂(上海树脂厂), 玻璃交换柱: $\phi 2.5 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$, $\phi 4.5 \text{ cm} \times 70 \text{ cm}$. 氯化钠、亚硫酸钠、氯酸钠、盐酸等均为分析纯.

2.3 实验方法

(1) 树脂预处理: 201×7 强碱性阴离子交换树脂用 1%~2% 的盐酸溶液浸泡 24 h, 用蒸馏水洗至中性, 沥干水份备用.

(2) 料液预处理: 将料液配制成一定 pH 值的含一定浓度氯化钠和亚硫酸钠的混合溶液, 搅拌一定时间至 pH 值稳定;

(3) 静态法: 称取 5 g 树脂置于 50 ml 具塞锥形瓶中, 加入 5 ml 料液和 15 ml 与料液同浓度及

同 pH 值的氯化钠和亚硫酸钠的混合溶液, 在康氏电动振荡机上振荡 15 min 后取清液检测;

(4) 动态法: 称取 20 g 树脂用湿法装柱, 取料液 15 ml 上柱, 以 2 ml/min 的流速通过交换柱, 然后用 10 ml 与料液同浓度和同 pH 值的氯化钠和亚硫酸钠混合溶液将柱间隙中的料液冲洗下来, 合并到流出液中, 取流出液检测。

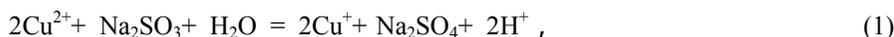
实验完毕, 用合适的洗脱液将树脂上吸附的锌、镉、铜等杂质离子淋洗下来, 同时树脂再生。

3 结果与讨论

3.1 铜(II)还原为铜(I)的条件选择

铜(II)较难被阴离子交换树脂吸附, 如果还原为铜(I)就比较容易吸附。通过实验筛选出一种价廉易得的还原剂亚硫酸钠。

(1) pH 值对铜还原的影响: 用静态法研究了初始 pH 值对铜分离的影响, 结果表明, 溶液 pH 值越高, 铜在阴离子交换树脂上的吸附率也就越高。亚硫酸钠还原铜(II)和亚硫酸钠的分解反应可分别表示如下:



由于式(1)生成氢离子, 降低氢离子的浓度, 即提高溶液 pH 值有利于反应向生成铜(I)的方向进行; 同时式(2)要消耗氢离子, 降低氢离子的浓度, 即提高溶液 pH 值, 则亚硫酸钠自动分解越少, 这样可以减少还原剂的损失。总之 pH 值越高, 对铜(II)的还原越有利, 所以分离效果就越好。为避免调节溶液 pH 值时金属离子发生水解, 初始 pH 值以 4.5 为宜。此还原反应进行得较快, 搅拌数分钟铜(II)就可还原完全, 此时溶液 pH 值降低为 4.0。

(2) 亚硫酸钠用量对铜分离的影响: 根据式(1), 理论上 2 mol 铜(II)需要 1 mol 亚硫酸钠进行还原, 即 1 g 铜(II)约需要 1 g 亚硫酸钠, 考虑到亚硫酸钠的分解反应, 需要过量的亚硫酸钠。用静态法研究了亚硫酸钠用量对铜吸附率的影响, 结果表明, 最佳亚硫酸钠用量为铜量的 2.7 倍左右, 多于或少于此最佳值都对铜的分离不利。

3.2 氯离子浓度对钴、锌、镉、铜吸附率的影响

氯离子与钴、锌、镉、铜(I)形成的配离子的稳定常数 β 分别为($I=0$): CoCl_n^{2-n} , $\beta_1 = -0.05$; ZnCl_n^{2-n} , $\beta_1=0.43$, $\beta_2=0.61$, $\beta_3=0.5$, $\beta_4=0.2$; CdCl_n^{2-n} , $\beta_1=1.98$, $\beta_2=2.6$, $\beta_3=2.4$, $\beta_4=1.7$; CuCl_n^{1-n} , $\beta_1=2.7$, $\beta_2=5.5$, $\beta_3=5.7$ 。可见, 钴的配离子很不稳定, 一般难以存在, 而锌、镉、铜(I)的配离子可稳定存在。实验证明在一定条件下它们的配阴离子与树脂的亲合力大于氯离子, 可与树脂上的交换基氯离子发生交换而被吸附。

图 1 为静态法研究氯离子浓度对锌、镉、铜、钴吸附率影响的结果。由图可见, 在实验的氯离子浓度范围内, 钴不被树脂吸附, 当氯离子浓度为 2 mol/L 时, 锌、镉、铜(I)在树脂上的吸附率最高。

树脂吸附离子主要靠静电引力, 所以能被树脂吸附的只能是配离子中带负电荷的配阴离子, 且带负电荷越多的配阴离子的吸附势越大。氯离子浓度是影响各配离子浓度分数的决定性因素, 当氯离子浓度较低时, 带负电荷的高配位的配离子形成的较少, 因此被树脂吸附比较少, 例如氯离子浓度为 1 mol/L 时, 锌的各级配离子存在率分别为: Zn 36%, ZnCl^+ 16%, ZnCl_2 22%, ZnCl_3^- 18%, ZnCl_4^{2-} 7%。随着氯离子浓度的增加, 带负电荷的高配位的配离子浓度增加, 所以吸附量大大提高, 例如氯离子浓度等于 2 mol/L 时, 锌的各级配离子存在率分别为: Zn 9%, ZnCl^+ 7%, ZnCl_2

21%, ZnCl_3^- 35%, ZnCl_4^{2-} 28%。对于镉和铜(I)也有类似的情况。但是树脂对离子的亲和力还受离子浓度的影响, 离子浓度的增加有可能使亲和力顺序发生逆转。当氯离子浓度增大到一定程度, 其对树脂的吸附势将超过各配阴离子, 所以氯离子浓度高于 2 mol/L 以后, 锌、镉、铜的吸附量反而下降。

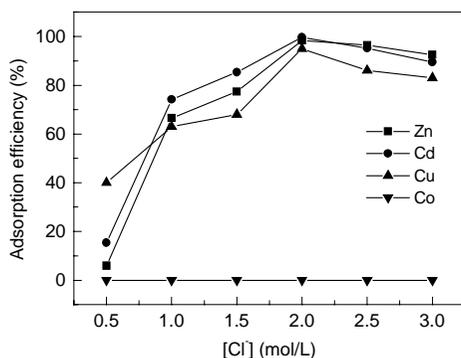


图1 氯离子浓度对钴、锌、镉、铜吸附率的影响
Fig.1 Effect of $[\text{Cl}^-]$ on the adsorption of Co, Zn, Cd and Cu

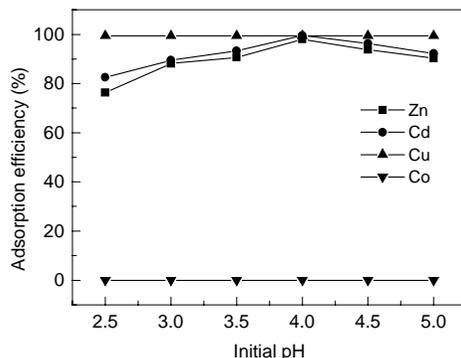


图2 初始 pH 值对钴、锌、镉、铜吸附率的影响
Fig.2 Effect of initial pH on the adsorption of Co, Zn, Cd and Cu

3.3 溶液 pH 值对钴、锌、镉、铜吸附率的影响

图 2 为静态法研究 pH 值对吸附率影响的结果。由图可见, 在含 2 mol/L 氯离子的溶液中, pH 值如何变化, 钴都不能为树脂所吸附; pH=4.0 时锌、镉的吸附率达到最大值; 而在实验的 pH 值范围内, 铜的吸附率受 pH 值变化的影响较小。

3.4 锌、镉、铜的洗脱条件

吸附在树脂上的锌、镉、铜等离子需要用适当的淋洗液洗脱下来, 以便树脂再生后循环使用。配制不同的淋洗液各 100 ml, 用动态法研究锌、镉、铜的洗脱情况列于表 2。

表 2 不同淋洗液对锌、镉、铜的洗脱
Table 2 The elution of Zn, Cd, Cu with different eluents (%)

Eluent	0.1 mol/L NaClO_3 +0.25 mol/L HCl	0.1 mol/L HCl	0.05 mol/L HCl	0.01 mol/L HCl	0.005 mol/L HCl	H_2O
Cu	99	0	0	0	0	0
Zn	5	25	47	98.5	98.5	98.5
Cd	3	7	15	70	89	98

Note: Resin 20 g, flow-rate 2 ml/min, Zn 107.5 mg, Cd 0.087 mg, Cu 43.5 mg.

由表 2 可见, 用 0.1 mol/L 氯酸钠同 0.25 mol/L 盐酸的混合溶液淋洗时, 由于铜(I)被氧化为铜(II), 吸附的铜被淋洗下来, 而在此氯离子浓度下锌和镉几乎不被洗脱, 因此, 在淋洗时铜与锌、镉可以分离。锌在氯离子浓度小于 0.01 mol/L 之后基本上完全解吸, 镉要用水才能解吸完全。

配阴离子的形成是可逆的, 淋洗过程主要是通过减少氯离子的浓度, 使平衡向配阴离子分解为金属阳离子的方向移动, 破坏配阴离子, 使其从树脂上被洗脱。

3.5 分离实验结果

在实验室于最佳分离条件下连续进行了 5 次分离实验, 每次处理料液 100 ml, 树脂 100 g, 流速 5 ml/min, 柱后流出液中各金属离子平均含量见表 3, 杂质离子的含量达到钴冶金工艺要求, 钴的损失约为 0.7%。

表 3 分离实验结果
Table 3 Analytical results after separation (5 replicates)

Element	Co	Zn	Cu	Cd	Fe	Mn	Ni
Concentration (g/L)	19.75	0.001	0.0016	0.00021	0.0010	0.00031	0.12

4 结 论

阴离子交换色谱法可用于含钴溶液中锌、镉、铜等杂质离子的分离去除,且铜与锌、镉可以通过淋洗相互分离.针对某锌厂含钴废渣,其分离条件如下:

- (1) 溶液中加入氯化物和亚硫酸钠,配制成含氯离子 2 mol/L 和亚硫酸根离子 0.1 mol/L 的料液,调节 pH 为 4.5,搅拌数分钟,待料液 pH 值降低为 4.0.
- (2) 色谱柱用与处理后的料液同浓度和同 pH 值的氯化钠和亚硫酸钠的混合溶液预平衡.
- (3) 料液上柱分离,收集柱后流出液.
- (4) 负载树脂先用 0.1 mol/L 氯酸钠同 0.25 mol/L 盐酸混合溶液淋洗铜,再用水洗脱锌和镉.

参考文献:

- [1] Cho E H. Separation of Zinc, Cobalt and Nickel by Solvent Extraction [J]. Miner. Metall. Process., 1994, 11(4): 185-187.
- [2] 秦玉楠. 含钴废渣提取氧化钴新工艺 [J]. 精细化工, 1988, 5(3): 57-61.
- [3] Queensland Nickel PTY Ltd. The Preparation of High-purity Cobalt [P]. EP: 651062, 1995-05-03.
- [4] 肖金娥. 氧化钴生产中的质量控制 [J]. 有色冶炼, 1994, (2): 26-29.
- [5] 钴渣制取氧化钴工艺研究小组. 金川钴渣制取氧化钴工艺研究 [J]. 有色冶炼, 1981, (3): 1-6.
- [6] 包尔巴特 B Ф. 镍钴冶金新方法 [M]. 东北工学院有色重金属教研室译. 北京: 冶金工业出版社, 1981. 245.
- [7] Kraus K A. Anion Exchange Studies — . The Divalent Transition Elements Manganese to Zinc in Hydrochloric Acid [J]. J. Am. Chem. Soc., 1953, 75(6): 1460.
- [8] 王艳, 周春山. P204 萃取色谱法对 Co^{2+} 的分离研究 [J]. 色谱, 1998, 17(1): 55-57.

Separation of Cobalt from Zinc, Cadmium and Copper by Anion-exchange Chromatography

WANG Yan, ZHOU Chun-shan, WANG Yin-yan

(Col. Chem. and Chem. Eng., Central South University of Technology, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract: A new anion-exchange chromatographic method was developed for the separation of cobalt from zinc, cadmium and copper. Experimental results showed that, in a 2 mol/L sodium chloride, 0.1 mol/L sodium sulphite and initial pH 4.5 solution, copper(II) was reduced to copper(I) and pH was decreased to 4.0. As the solution was driven through a 201×7 anion-exchange chromatographic column, zinc, cadmium and copper were effectively separated and the loss of cobalt was about 0.7%. This method is simple, rapid and effective, and has been successfully applied to the separation of cobalt in leach liquor of a zinc plant residue after sulphated calcination.

Key words: cobalt; residue; anion-exchange chromatography; zinc; cadmium; copper