

[文章编号] 1004-0609(2000)04-0542-04

## 季铵盐对钴( II) 和锰( II) 的萃取分离<sup>①</sup>

周学玺, 许 新, 马驰骋, 朱 屯  
(中国科学院 化工冶金研究所, 北京 100080)

**[摘 要]** 研究了用季铵盐从含氯化钠接近饱和的溶液中萃取分离二价金属离子钴、铁、锰的方法。实验结果表明, 以含少量异辛醇改性剂的季铵氯化物的煤油溶液为萃取剂, 萃取时尽管有 15%~20% 的二价锰和钴一起被萃取, 但通过两级洗涤可将负荷有机相中的锰降低到 0.02 g/L 以下, 经三级洗涤除锰即可达到钴、锰分离。钴的回收率可达 98%, 负荷有机相中钴锰含量比大于 300。

**[关键词]** 萃取分离; 钴( II); 锰( II); 季铵氯化物

**[中图分类号]** TQ208.9

**[文献标识码]** A

钴、铁、锰分离是湿法冶金过程中经常遇到的问题, 生产过程中产生的含二价钴、铁、锰离子的废水中氯化钠接近饱和。以氧化沉淀除铁、锰, 硫化沉淀回收钴, 工艺流程长, 强度大, 化工原料及能耗高, 钴的回收率低(65%)。用萃取分离的方法回收钴, 综合效益高, 不造成新的污染。在氯化体系中, 采用季铵盐萃取过渡金属的研究多用于化学分析及净化镍电解液等方面<sup>[1~4]</sup>; 而其用于萃取分离二价钴、铁、锰离子的研究十分少见。实际上, 季铵盐是一种优良的钴萃取剂, 萃取钴所需要的氯离子浓度低, 反萃容易, 用纯水反萃即可获得浓度较高的氯化钴溶液<sup>[5]</sup>。在氯离子浓度较低时, 季铵对二价铁的萃取率极低, 受氯离子浓度影响也很小<sup>[6]</sup>。季铵盐从饱和氯化钠溶液中萃取钴时, 总有少量二价铁、锰随同钴一起被萃取。从二价钴、铁、锰离子的萃取等温线可知, 萃取分离有一定的难度, 特别是在氯离子浓度较高时<sup>[7]</sup>。实验发现被季铵氯化物萃取的锰可以用洗涤的方法除去, 而被萃取的二价铁不但很难洗涤, 且易于随钴一起被水反萃, 造成钴、铁分离上的困难。虽然三价铁更易于被季铵盐萃取, 但却和二价铁一样, 一旦被季铵盐萃取就既难洗涤又易于反萃, 很难用洗涤的方法把它和钴分离开来。所以预先氧化二价铁, 以酸性或中性萃取剂萃取除铁, 不失为一种有效的方法。

### 1 实验条件

实验用萃取剂为季铵氯化物(商品名为 7401,

以下简称 QAC), 稀释剂为煤油, 异辛醇作添加剂; 水相为接近饱和的氯化钠溶液, 含钴 1.5g/L 左右。萃取时有机相与水相比为 1:1。实验证实季铵盐萃取钴的速度很快, 1min 即接近平衡。为了保证数据的均一性与可靠性, 实验中震荡时间均为 10min。分相后有机相以 0.5 mol/L 的硫酸反萃之, 以 R-红盐比色法分析两相中的钴。

实验表明钴的萃取率随季铵盐浓度的增加而增加。当季铵盐浓度大于 0.3 mol/L 时, 钴的萃取率的增量趋于平缓。实验中季铵盐的浓度采用 0.3 mol/L。

相比小于 1 时, 钴的萃取率与相比成线性关系; 相比等于 1 时, 钴的萃取率接近 90%; 相比大于 1, 钴的萃取率的增加逐渐趋向平稳。实验中相比采用 1/2。

改性剂异辛醇能改善萃合物的溶解性, 从而改善有机相的流动性, 同时也能抑制钴的萃取。异辛醇添加量大于 7.5% 时, 钴的萃取率及分配比均成直线下降; 而小于 7.5% 时, 萃取率变化不大(如表 1 所示), 本体系异辛醇的添加量为 5%。

### 2 结果与讨论

实验用料液是含二价钴、铁、锰离子的饱和氯化钠溶液, 其中 Co, Fe, Mn 的质量浓度分别为 1.18, 0.31, 2.20 g/L, pH=0.18。

#### 2.1 氯离子浓度对萃取的影响

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(29836130)

[收稿日期] 1999-09-27; [修订日期] 1999-11-04

[作者简介] 周学玺(1942-), 男, 副研究员。

表 1 异辛醇含量对钴萃取的影响

Table 1 Effect of isoctyl alcohol concentration on extraction of cobalt

Isroctanol concentration / %	Extraction of cobalt / %	Distribution ratio of cobalt
2.5	90.5	9.51
5.0	90.5	9.52
7.5	90.4	9.38
10	89.0	8.11
15	87.3	6.85

Co concentration of aqueous phase: 1.64 g/L

由图 1 可知, 钴的萃取率和分配比均随水相氯离子浓度的增加而增加。氯离子浓度大于 4 mol/L 时, 钴的萃取率几乎直线上升, 分配比随氯离子浓度变化尤为明显。因此废水中高含量的氯化钠有利于钴的萃取。水相氯离子浓度对二价铁、锰萃取的影响较小, 实验中锰的萃取率小于 20%。

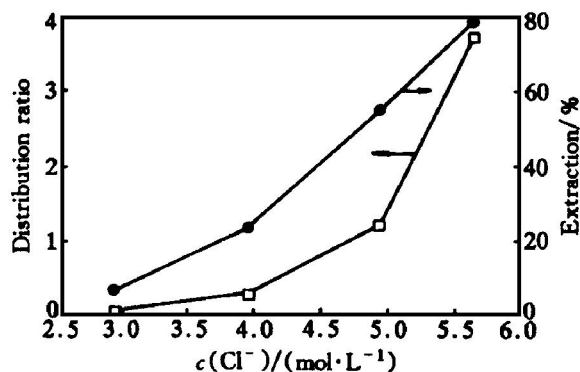


图 1 氯离子浓度对二价钴萃取的影响

Fig. 1 Effect of chloride ion concentration on extraction of Co<sup>2+</sup>

### 2.2 季铵盐浓度对萃取的影响

对于高酸度的实际料液, 二价钴、铁、锰金属离子的萃取率随季铵盐浓度的增加几乎呈线性增加, 其斜率差别不大, 如图 2 所示。

### 2.3 料液的酸度对萃取的影响

当料液的酸度较低时, 由于季铵盐优先萃取酸而影响其浓度, 从而影响钴的萃取。pH < 1 时, 钴的萃取率及分配比随料液酸度的降低几乎成直线增加<sup>[8, 9]</sup>; pH > 1 时, 钴的萃取率及分配比均随 pH 增加略为下降, 而 pH 约为 1 时, 有一个极大值, 如图 3 所示。

当料液的初始 pH 在 1~ 4 之间变化时, 用季铵盐萃取二价钴、铁、锰离子, 使得料液的平衡 pH 产生较大的变化, 但对二价钴、铁、锰离子的萃取几乎没有影响。所以在不影响主产品产率情况下, 可适当降低酸化工艺的酸度。废水的酸度也从目前工

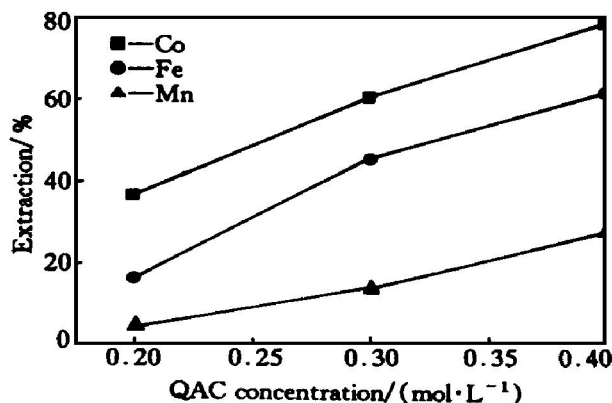


图 2 季铵盐浓度对二价钴、铁、锰萃取的影响

Fig. 2 Effect of QAC concentration on extraction of Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup>

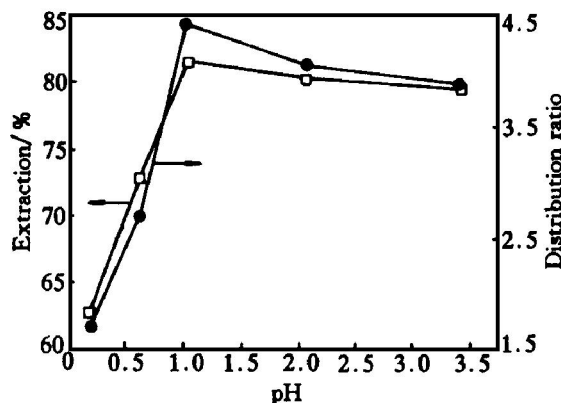


图 3 pH 对二价钴萃取的影响

Fig. 3 Effect of pH on extraction of Co (ρ(Co<sup>2+</sup>) = 1.44 g/L)

艺的 0.2 mol/L 降低到 0.01~ 0.001 mol/L。

### 2.4 杂质元素铁和锰的洗涤

洗涤液中氯离子浓度变化时, 钴在洗涤液与负荷有机相之间也重新分配。当洗涤液中钴浓度高时, 钴被萃取到有机相中, 反之有机相中的钴被反萃到洗涤液中, 直到新的平衡。为了不影响钴的直收率, 洗涤液的氯离子浓度要与料液相当。用接近饱和的氯化钠溶液洗涤负荷有机相中与钴共萃的杂质元素铁、锰时, 虽然不降低钴的直收率, 较高的氯离子浓度势必影响铁、锰的洗涤效果, 特别是对铁的影响较为明显, 如表 3 所示。

负荷有机相与洗涤液之比为 1 时, 经二级错流洗涤, 可将负荷有机相中的锰降到 0.02 g/L 以下, 钴锰之比为 126, 因而三级洗涤完全能达到要求。当洗涤液中锰的浓度足以影响反萃之氯化钴溶液的质量时, 可从系统中取出部分洗涤液进行除锰处理, 然后洗涤液返回系统循环使用。从而达到钴、

表3 含钴 1.64 g/L 的氯化钠饱和溶液错流洗涤铁、锰

Table 3 Co-current scrubbing results of iron and manganese in loaded organic phase with NaCl saturation solution containing 1.64 g/L Co

Concentration of QAC/(mol·L <sup>-1</sup> )	Ion	Loaded organic phase/(g·L <sup>-1</sup> )	One stage scrubbing/(g·L <sup>-1</sup> )	Two stage scrubbing/(g·L <sup>-1</sup> )	Three stage scrubbing/(g·L <sup>-1</sup> )	Stripping solution/(g·L <sup>-1</sup> )
0.3	Co	0.71				2.52
	Fe	0.14	0.008	0.001		0.13
	Mn	0.266	0.217	0.056		0.02
0.4	Co	0.91				3.67
	Fe	0.19	0.018	0.008	0.003	0.19
	Mn	0.540	0.280	0.102	0.035	0.025

锰分离目的。

对于二价铁，洗涤液中过高的氯离子浓度使铁的洗涤效果变差。即使多级洗涤，负荷有机相中仍含相当数量的铁，这部分铁几乎全部随钴一起被水反萃，因而影响到产品钴的质量。三价铁的情形和二价铁一样。所以用季铵盐萃取分离钴、铁、锰的关键是如何除铁。比较成熟的工艺是预先将二价铁氧化成三价铁，以沉淀除铁或以 P204 萃取除铁，或把料液稀释后用叔胺或季铵萃取除铁。

2.5 萃取及反萃平衡等温线

以相比法作钴的萃取等温线如图 4 所示，并以图解法求得理论级数。当操作相比为 1/1 时，2 级萃取可以将萃余液中的钴降到 0.05 g/L 以下；操作相比为 1/1.5 时，3 级萃取可将萃余液中的钴降到 0.03 g/L 以下；操作相比为 1/2 时，4 级萃取可将萃余液中的钴降到 0.02 g/L 以下。相比的变化对锰、铁的萃取略有影响，但并不影响钴的萃取及洗锰效果。实际料液的萃取平衡等温线与纯钴的等温线极其相似，进一步说明了这点。综合考虑钴的富集、回收率、投资及经济效益，有机相与水相之比选用 1/2。

以纯水反萃含钴为 2.78 g/L 的负荷有机相，

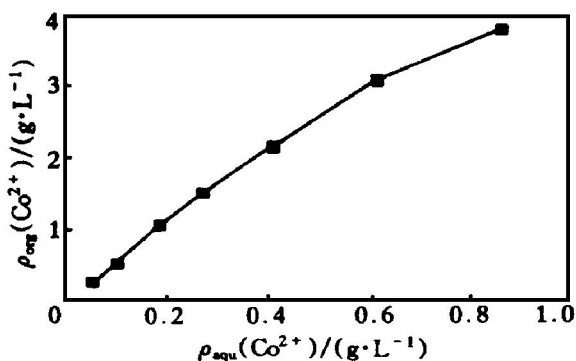


图 4 钴的萃取平衡等温线

Fig. 4 Extraction isotherm of cobalt

当相比(O/A)为 1/1 时，钴的反萃率为 99.8%。以 0.5 mol/L 硫酸溶液反萃时，钴的反萃率为 99.9%。可见反萃钴是很容易的。图 5 是以相比法所作的钴反萃等温线。用 10/1 的大相比反萃时，三级逆流反萃几乎可将有机相中负荷钴完全反萃。以氯化钴作反萃剂时，当其浓度小于 10 g/L 时，能比较完全地反萃负荷有机相中的钴(> 99.9%)；随着氯化钴浓度的增加反萃率缓慢下降，氯化钴的浓度为 30 g/L 时，钴的反萃率仍大于 95%；然后随氯化钴浓度的增加钴的反萃率直线下降，当氯化钴的浓度大于 50 g/L 时，钴的反萃率仍大于 50%。

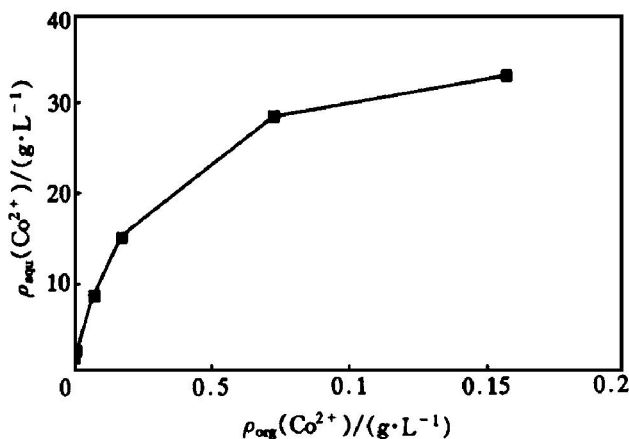


图 5 钴的反萃等温线

Fig. 5 Stripping isotherm of cobalt

2.6 循环有机相对萃取的影响

由表 4 可见，循环有机相与原始有机相的主要差别是铁的萃取大幅度下降，而锰的萃取率基本上不变。同时可以看出，随有机相循环使用次数的增加，钴的萃取率明显下降。造成这种现象的原因可能是料液中含有的极微量的有机酸(HA)被萃入有机相中，生成较稳定的季铵有机酸萃合物(R<sub>3</sub>R' NA)，削弱了季铵氯化物阴离子(R<sub>3</sub>R' NCl)的交换能力，从而对钴、锰、铁的萃取起抑萃作用，为此料液要进行预处理。首先萃取回收有机酸，再

表 4 循环有机相对萃取  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  的影响Table 4 Effect of recycling organic phase on extraction of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ 

No. of cycling	Co		Fe		Mn	
	$\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	E/%	$\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	E/%	$\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	E/%
1	0.71	60.2	0.19	61.3	0.27	13.5
2	0.61	52.4	0.05	16.1	0.32	16.0
3	0.59	50.0	0.03	9.7	0.21	10.5
4	0.59	40.4	0.04	12.9	0.22	10.0
10	0.54	37.2	0.02	6.5	0.23	10.5

E—Extraction efficiency; Concentration of feed solution/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ : Co 1.46, Fe 0.31, Mn 2.20 for cycling No. 4, 10; and Co 1.18, Fe 0.31, Mn 2.20 for cycling No. 1, 2, 3 respectively

以活性炭吸附除去残余的微量有机酸等有机物。实验证实经上述处理后的料液对钴、铁的萃取基本上不产生影响。并进一步证实, 实际料液中的微量有机酸对萃取产生了影响。

### [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Maeck W J, Booman G L, Kussy M E, et al. Extraction of the elements as quaternary (propyl, butyl and hexyl) amine complexes [ J ]. Anal Chem, 1961, 33 ( 12 ): 1775.
- [ 2 ] Seeley F and Crouse D. Extraction of metals from chloride solution with amines [ J ]. J Chemical Engineering Data, 1966, 11(3): 426– 429.
- [ 3 ] Ivanov I M, Nikolaev A V, Gindin A V, et al. Solvent extraction removal of cobalt and impurity elements from

nickel electrolytes [ J ]. Hydrometallurgy, 1979, 4(4): 377– 387.

- [ 4 ] Sato T, Nakamura T and Fujimatsu T. Extraction of bivalent manganese, cobalt, copper, zinc and cadmium from hydrochloric acid solution by long chain alkyl quaternary ammonium chloride in various organic solution [ J ]. Bull Chem Soc Jpn, 1981, 54(9): 2656– 2661.
- [ 5 ] Good M L and Holland F F. Anomalous solvent effects in the extraction of Co( II) from aqueous chloride solution by long chain alkyl amines [ J ]. J Inorg Nucl Chem, 1962, 24: 1683.
- [ 6 ] ZHOU Xue-xi(周学玺), SUO Quan-ling(索全伶), ZHU Tun(朱 屯), et al. 用季铵盐从含氯离子的镍钴溶液中萃取分离 Cu( II) 和 Fe( II) [ J ]. Engineering Chemistry & Metallurgy(化工冶金), 1987, 8(4): 15– 23.
- [ 7 ] Verhaege M, Leysen F and Peteghem A. Extraction and separation of cobalt and manganese from chloride solution with a TIOA-perchloroethylene solvent mixture in a column extractor [ A ]. Proc International Solvent Extraction Conference [ C ]. America: Colorado, 1983. 228– 229.
- [ 8 ] ZHOU Xue-xi(周学玺) and ZHU Tun(朱 屯). 季铵盐萃取分离钴镍的研究 [ J ]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1995, 5(3): 34– 38.
- [ 9 ] Sato T. Extraction of mineral acid by high molecular weight quaternary ammonium chloride [ J ]. J Appl Chem Biotechnol, 1975, 25(1): 63– 72.

## Extractive separation of cobalt( II) and manganese( II) with quaternary ammonium chloride

ZHOU Xue-xi, XU xin, MA Chi-cheng, ZHU Tun

( Institute of Chemical Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China)

[ Abstract ] The solvent extraction separation of cobalt( II) and manganese( II) from a waste solution containing saturation sodium chloride was investigated. The experimental results showed that quaternary ammonium chloride(QAC) with iso-octanol as modifier and kerosene as diluent is suitable to separate cobalt( II) and manganese( II). Although 15% ~ 20% divalent manganese( II) was co-extracted with cobalt, manganese in loading organic phase could be reduced from 0.4 g/L to 0.02 g/L in one stage scrubbing with a saturated sodium chloride solution. A feed solution containing 0.6 g/L of Mn( II), 1.5 g/L of Co( II) extracted with a 0.3 mol/L of QAC and 5% of iso-octanol in a four stage counter current extraction and a three stage scrubbing, and then stripped with pure water, a recovery of 98% cobalt and a ratio of  $\text{Co}/\text{Mn} > 300$  were achieved.

[ Key words ] extractive separation; cobalt( II); manganese( II); quaternary ammonium chloride

(编辑 龙怀中)