

[文章编号] 1004- 0609(2000)05- 0723- 05

## 用季铵盐萃取分离钴铁锰<sup>①</sup>

周学玺, 汪焕庆, 夏云龙, 朱 屯

(中国科学院 化工冶金研究所, 北京 100080)

**[摘 要]** 研究了改性剂对季铵盐萃取分离钴( II)、铁( II)、锰( II)的影响。实验结果表明, 有机酸 HB 改性剂在抑制钴( II)、铁( II)、锰( II)萃取的同时, 改变了铁的萃合物的性质, 使负荷有机相中的铁基本上不被纯水反萃, 但能被稀酸反萃完全, 因此采用洗涤和分步反萃的方法可以把钴( II)、铁( II)、锰( II)分离开。萃余液含钴小于 0.03 g/L, 钴的回收率大于 98%。反萃的氯化钴溶液杂质含量较低,  $c(\text{Co})/c(\text{Fe})$  和  $c(\text{Co})/c(\text{Mn})$  均大于 300, 符合优质工业氯化钴的质量要求。

**[关键词]** 季铵氯化物; 萃取分离; 钴( II); 铁( II); 锰( II)

**[中图分类号]** TQ 028.9

**[文献标识码]** A

用季铵盐从含二价钴、铁、锰的饱和氯化钠溶液中萃取钴, 总有少量铁、锰被共萃取。负荷有机相中的锰可以用洗涤的方法除去, 而铁却不能, 而造成分离上的困难<sup>[1]</sup>。尽管可以预先氧化沉淀除铁, 但钴的回收率较低。以酸性或中性磷萃取剂萃取除铁、锰等杂质元素的工艺虽已成熟<sup>[2, 3]</sup>, 但磷类萃取剂对料液的 pH 要求较严, 酸碱消耗大。叔胺类萃取剂多用于萃取分离镍、钴, 而用于分离二价钴、锰尚有一定的难度<sup>[4, 5]</sup>。用季铵盐从氯化物介质中萃取过渡金属的研究较多<sup>[6-8]</sup>, 用于分离二价钴、铁、锰的研究却不多见。所以选择一种不影响钴的萃取, 既对二价铁、锰有抑萃作用, 又易于用洗涤除去杂质元素的萃取体系, 或选择一种不影响钴的反萃而又能抑制铁、锰反萃的改性剂最为理想。本文作者对常用的改性剂如醇类、中性及酸性有机化合物进行了研究和筛选, 发现有机酸 HL 和 HB 具有上述优点, 且 HB 比 HL 更优越。本实验对季铵-HB 体系萃取分离二价钴、铁、锰的行为进行了研究, 最终确定了有机相为 0.3 mol/L 季铵氯化物和 5% HB 的煤油溶液可有效地萃取分离二价钴、铁、锰。

### 1 改性剂对铁( II) 萃取与反萃的影响

#### 1.1 实验条件

实验所用有机相为 0.3 mol/L 季铵氯化物的煤

油溶液, 并添加适当浓度的改性剂。料液的组成为 (g/L): Co 1.50, Fe 0.60, Mn 2.20, 料液的 pH 为 0.18。洗涤液为含氯化钴的饱和氯化钠溶液, 反萃剂为 0.5 mol/L 的稀硫酸。萃取、洗涤、反萃的相比为 1/1, 在 Hamato SA-31 型振荡器上振荡 10 min。用分光光度法测定微量钴、铁、锰的含量。

#### 1.2 有机改性剂的影响

实验表明添加适当的醇类(如正己醇、正辛醇、仲辛醇、异辛醇、月桂醇等)可改善有机相的流动性, 同时对钴( II)、铁( II)、锰( II)的萃取产生不同程度的抑制作用, 而且均随添加量的增加而增强。不同醇类的抑萃能力随碳链的加长而减弱; 辛醇的抑萃能力按正辛醇、仲辛醇、异辛醇的顺序减弱。添加醇类的负荷有机相虽然也可用洗涤的方法除锰, 但洗涤除铁的效果较差, 当醇类添加量大于 10% 时洗涤除铁几乎是无效的。用纯水反萃钴时, 铁基本上随钴一起被反萃, 所以被萃取的二价铁是既难洗涤又容易被水反萃, 造成钴、铁分离上的困难。

以有机酸(如 HL、HB)为改性剂与用醇类一样, 既对钴( II)、铁( II)、锰( II)的萃取有一定的抑制作用, 又可用洗涤负荷有机相的方法除锰。不同之处在于负荷有机相中铁的反萃难易程度不同。添加了有机酸 HB 的负荷有机相中铁反萃较难, 几乎不被纯水反萃, 用极稀的硫酸(0.5 mol/L)又可将其完全地反萃; 而添加有机酸 HL 和添加醇类一

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(29836130)

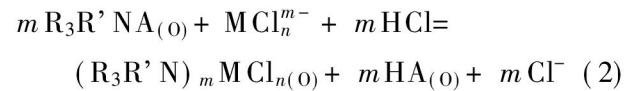
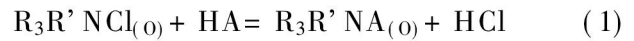
[收稿日期] 1999- 11- 05; [修订日期] 2000- 02- 29

[作者简介] 周学玺(1942-), 男, 副研究员。

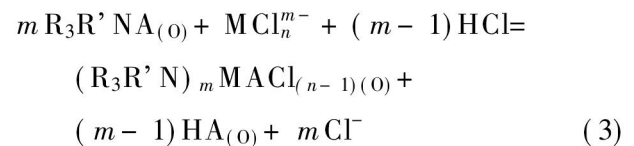
样,用纯水反萃钴时有少许铁被一起反萃,影响到反萃产物氯化钴的纯度。用 0.25 mol/L 硫酸反萃时,以 HL 为改性剂有 70% 的铁被反萃,而以 HB 为改性剂仅有 7% 的铁被反萃,但用 0.5 mol/L 硫酸又将其完全反萃(表 1 所示)。以有机酸 HB 为改性剂时的负荷有机相先洗涤除锰,再以纯水反萃可得到比较纯净的氯化钴溶液。用稀硫酸可将有机相中的残铁比较完全地反萃,不致造成积累而影响循环使用。故以 HB 作改性剂时用季铵氯化物萃取分离钴(II)、铁(II)、锰(II)具有实际应用价值。

表 2 比较了有机酸改性剂的浓度对钴(II)、铁(II)的萃取、洗涤及反萃的影响。季铵盐浓度相同时,随着 HB, HL 添加量的增加,钴(II)、铁(II)的萃取率逐渐降低。添加 HB 的负荷有机相经洗涤除去部分铁后,有机相中的残铁基本上不被纯水所反萃,反萃的氯化钴溶液含铁很少,而且不受添加量的影响。反萃后有机相中的残铁可用稀硫酸将其反萃完全,铁基本上都进入酸性反萃液(表 1 所示)。以 HL 作改性剂时,钴(II)的萃取率略低而铁(II)的萃取率略高。换句话说,添加有机酸 HL 对钴的抑萃能力和对铁的萃取能力都比 HB 高。负荷有机相中的铁容易随钴一起被纯水反萃,反萃的氯化钴溶液中含铁量较高,足以影响氯化钴的质量。故以 HB 为改性剂时,可用分步反萃的方法将钴铁分离开来,因此有机酸改性剂 HB 比 HL 更有实用价值。

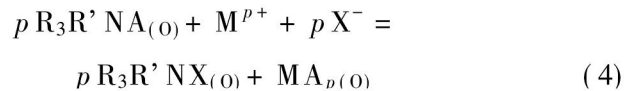
季铵盐是较强的有机碱,萃取有机酸的能力较强。当有机相中添加有机酸类改性剂时易生成较稳定的季铵有机酸盐(R<sub>3</sub>R'NA),削弱了季铵氯化物阴离子(R<sub>3</sub>R'NCl)的交换能力,从而对某些金属离子的萃取起了抑萃作用。虽然季铵盐与有机酸生成的酸碱偶合萃取剂已有很广泛的研究<sup>[9, 10]</sup>,但其用于萃取分离二价钴、铁、锰的报道尚未见到。它的萃取反应常为



可能还有



pH 适当时也可能发生下列反应:



在有机相中加入有机酸 HB 后降低了氯化季铵盐的有效浓度,削弱了其萃取能力。由于 R<sub>3</sub>R'NB 稳定性高于 R<sub>3</sub>R'NCl,致使总的萃取能力随有机酸的增加而下降。R<sub>3</sub>R'NB 与 FeCl<sub>2</sub><sup>+</sup> 萃合物的稳定性较高,用纯水反萃负荷有机相中的钴时,铁基本不被反萃,故用分步反萃的方法可使钴、铁分离开

表 1 改性剂对钴(II)、铁(II)萃取、洗涤、反萃的影响

Table 1 Effects of modifier on extraction, scrubbing and stripping of Co(II) and Fe(II)

Modifier	Modifier content/ %	Extraction ratio of cobalt/ %	ρ(Fe)/(g·L <sup>-1</sup> )			Stripping ratio of Fe/ %	
			Loaded organic	Scrubbed solution	Stripped solution	With 0.25 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	With 0.5 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
HL	5.0	64.6	0.167	0.042	0.020	7.3	92.7
HB	5.0	66.8	0.160	0.044	0.005	71.5	28.5
HB*	5.0	69.8	0.130	0.051	0.003	-	~ 100
HB	12.5	62.8	0.137	0.047	0.002	-	~ 100

Composition of feed solution(g/L): Co 1.45, Fe 0.60, Mn 2.20, pH= 0.99

\* Only pH of feed solution and experiment temperature is slightly lower.

表 2 有机酸改性剂 HB(HL) 浓度对钴(II)、铁(II)萃取的影响

Table 2 Effects of HB (HL) concentration of on extraction of Co(II) and Fe(II)

φ(HB or HL) / %	Extraction ratio/ %		ρ(Fe)/(g·L <sup>-1</sup> )		
	Cobalt(II)	Iron(II)	Scrubbed solution	Water stripping solution	Sulfuric acid stripping solution
2.5 (2.5)	76.1 (71.7)	18.7 (31.1)	(0.051)	0.086 (0.062)	0.143 (0.188)
5.0 (5.0)	72.4 (66.8)	16.7 (28.1)	(0.047)	0.072 (0.036)	0.138 (0.203)
7.5 (7.5)	70.5 (63.9)	15.3 (26.5)	(0.043)	0.063 (0.027)	0.122 (0.222)
10.0 (10.0)	71.3 (59.4)	14.2 (23.8)	(0.036)	0.047 (0.024)	0.104 (0.194)

Feed solution composition(g/L): Co 1.45, Fe 0.60, Mn 2.20, pH= 1; data in brackets are that using organic acid HL

\* Uir scrubbing loaded organic phase.

来。实验表明, 0.3 mol/L 的季铵盐与 5% 的有机酸 HB 是最佳配比。

### 1.3 混合改性剂的影响

添加不同比例的有机酸 HB 与 HL 的混合物, 比单独添加有机酸 HB 或 HL 时, 钴(II)的萃取率略高。而负荷有机相的洗铁效果和反萃效果与添加 HB 时差不多, 但比添加 HL 时的效果要好得多。用纯水反萃所得的氯化钴溶液中含铁很少, 绝大部分铁都进入酸性反萃液中(如表 3 所示)。

以有机酸 HB 与 HL 的混合物为改性剂时, 负荷有机相中铁的洗涤与反萃效果不受二者添加比例的影响, 前者始终起主导作用。二者是分子量相近而结构不同的一元酸, 且  $pK_{HB} > pK_{HL}$ , 理论上后者与铁的结合应当更牢固一些, 有机相中负荷铁的反萃更难一些, 实际却恰恰相反。进一步说明起主导作用的不是有机酸添加剂本身, 而是季铵有机酸盐, 季铵有机酸盐  $R_3R'NB$  和  $FeCl_4^-$  萃合物的稳定性起关键作用。

有机相负荷过高时, 会因萃合物溶解性较差而出现分层现象, 此时只要补加适量的异辛醇即可使之改善。但改善萃合物溶解性的同时, 钴的萃取率也有所降低。以有机酸 HB 或 HL 与异辛醇的混合物为改性剂时虽然洗涤效果差不多, 但前者类似于添加有机酸 HB, 纯水反萃所得的氯化钴溶液中含铁较低。而后者如同单独添加醇类或有机酸 HL 时一样, 有机相中的铁易于随钴一起被水反萃, 从而影响氯化钴产品的质量。改性剂总量相同, 洗涤效果和反萃效果大体相似时, 钴的萃取率按下述顺序降低: HB+HL > HB > HB+isooctanol。

综上所述, 有机酸 HB 是一种优良的改性剂, 它既具有改性作用, 又具有改变铁的萃合物的稳定性的特点, 用 0.5 mol/L 的稀硫酸就能将负荷有机相中的残铁反萃完全, 反萃铁后的有机相略加澄清即可循环使用。

## 2 实际料液的萃取、洗涤及反萃

### 2.1 以 HB 为改性剂时实际料液的萃取

以相同浓度的有机酸 HB 为改性剂时, 随季铵盐浓度的增加, 钴、铁的萃取率也随之增加。本文中未加特别说明都采用有机相的组成为 0.3 mol/L 的季铵盐, 添加 5% 的 HB。

由图 1 可见, 料液的 pH 为 0.35~4.20 时, 对二价钴、铁、锰的萃取影响不大。3 个二价金属共存时的萃取顺序是  $Co > Mn > Fe$ 。钴(II)的萃取率随氯离子浓度的增加而提高, 当氯离子浓度大于 4 mol/L 时, 钴的萃取率几乎成直线增加, 氯离子浓度大于 5 mol/L 时尤为明显。锰(II)的萃取率比钴(II)低, 而铁(II)的萃取率更低, 且受氯离子浓度影响很小(如图 2 所示)。实际料液含氯化钠接近饱和, 有利于钴(II)的萃取及钴(II)与铁(II)、锰(II)的分离。

以含钴、铁、锰分别为 1.50, 0.6, 2.4 g/L 的实际料液与上述有机相按相比法做钴的萃取等温线, 以作图法求其理论级数为 3, 即 3 级逆流萃取可将含钴(1.5 g/L)料液中的钴降到 0.03 g/L 以下, 钴的回收率大于 98%。

### 2.2 洗涤效果

负荷有机相以氯化钠为洗涤剂洗涤除锰, 氯化钠含量应与料液的浓度相当。否则, 洗涤过程中钴将在负荷有机相与洗涤液之间重新分配, 而有机相中负荷钴波动较大会影响工艺的稳定性及钴的直收率。洗锰的同时除去少量铁, 洗涤后有机相中剩余的铁难以被纯水反萃, 因此用纯水反萃时, 可以得到质量较高的氯化钴, 而有机相中的残铁用稀硫酸可将其完全反萃。负荷有机相经一级洗涤后, 用纯水反萃所得氯化钴溶液的铁含量小于 10 mg/L,  $c(Co^{2+})/c(Fe^{2+}) > 300$ 。三级错流洗涤除锰合格

表 3 混合添加物对钴(II)、铁(II)萃取的影响

Table 3 Effect of mixed modifiers on extraction of Co(II) and Fe(II)

$\varphi / \%$			Extraction ratio of Co(II) / %	$\rho(Fe)^* / (g \cdot L^{-1})$		
HL	HB	Isooctanol		Scrubbed solution	Water stripped solution	Sulfuric acid stripping
5.0	0	0	73.1	0.002	0.044	0.616
3.75	1.25	0	77.2	0.008	0.013	0.592
2.50	2.50	0	77.2	0.008	0.018	0.570
1.25	3.75	0	77.2	0.010	0.011	0.571
0	5.0	0	75.7	0.007	0.010	0.579
0	5.0	2.5	63.6	0.010	0.012	0.615
5.0	0	2.5	56.5	0.008	0.068	0.602

Feed solution composition(g/L): Co 1.49, Fe 0.67, Mn 2.40; scrubbing solution: Co 3.41 g/L

\* Part of  $Fe^{2+}$  is oxidized.

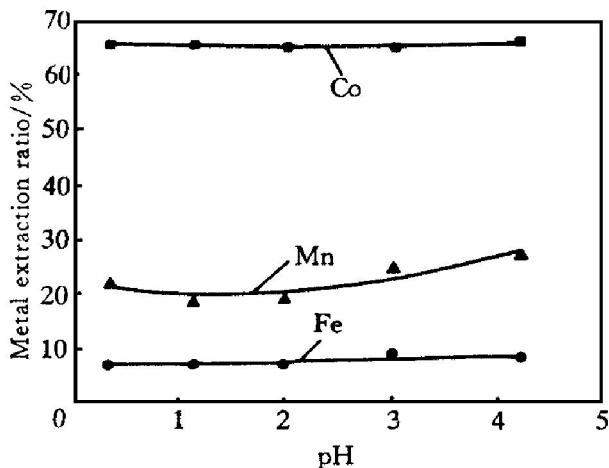


图1 水相 PH 对钴铁锰萃取的影响

Fig. 1 Effects of pH on extraction of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$

Composition of solution (g/L):  
Co 1.64, Fe 0.67, Mn 2.40

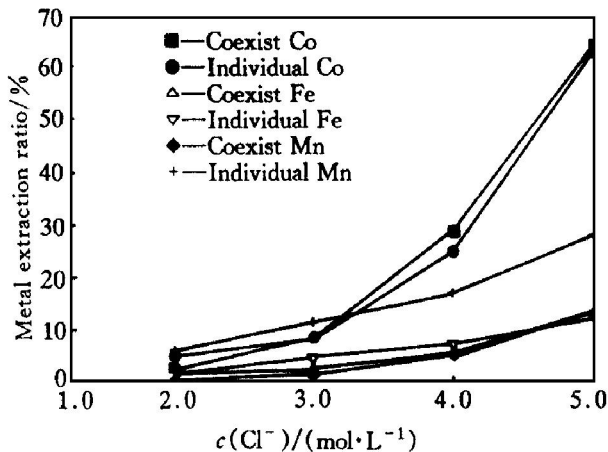


图2 氯离子浓度对钴、铁、锰萃取的影响

Fig. 2 Effects of  $\text{Cl}^-$  concentration on extraction of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$

Composition of solution (g/L):  
Co 1.64, Fe 0.65 (0.68), Mn 2.4

的同时,也达到了洗铁的目的,反萃所得氯化钴溶液铁含量完全达到生产优质工业氯化钴的要求(如表4所示)。

### 2.3 钴的反萃取

由方程(2)可见负荷有机相中钴的反萃非常容易。当相比(O/A)为1/1, 1/5, 1/10时,负荷钴为3.46g/L的有机相经纯水一级反萃,钴反萃率分别为99.6%, 97.8%和93.8%。以纯水为反萃剂按相比法作反萃等温线,用图解法求相比为1/10时反萃的理论级数为2级,即两级逆流反萃可将负荷钴为3.46g/L的有机相几乎完全反萃。

氯化钴水溶液亦可将负荷有机相中的钴反萃下来。相比为1/1时,反萃剂氯化钴溶液的浓度为10, 30和50g/L时,反萃率分别为98%, 90%和70%(如图3所示)。由此可见,以纯水为反萃剂,适当补充氯化钴结晶母液,采用大相比多级逆流反萃,可将钴富集到50g/L以上。

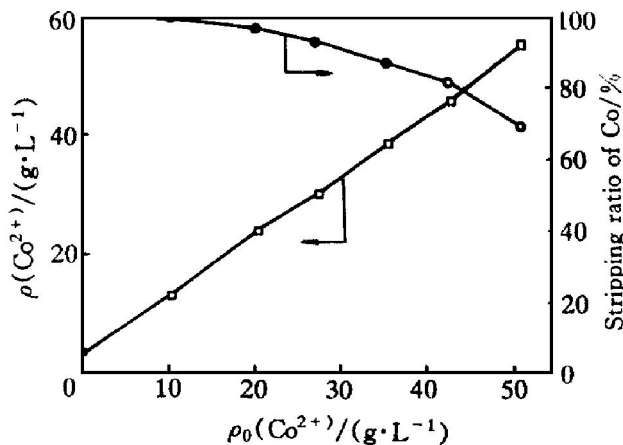


图3 氯化钴的浓度对钴反萃的影响

Fig. 3 Effect of  $\text{CoCl}_2$  concentration on stripping of cobalt

Loaded organic phase: Co 3.46 g/L

### 3 结论

1) 季铵盐是一种分离二价钴、铁、锰离子的优良萃取剂,由于洗涤可以除锰而不能除铁,当用纯水反萃钴时,铁和钴一起被反萃造成分离上的困难。以有机酸HB为改性剂,可以改变铁萃合物的

表4 错流洗铁效果及铁的走向

Table 4 Scrubbing results and distribution of iron ( II)

Solutions	Scrubbed solution			Organic phase	Water stripping solution		Acid stripping solution	
	$\rho(\text{Fe}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Co}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$E/\%$		$\rho(\text{Co}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Fe}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Co}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Fe}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
One stage scrubbing	0.035	1.93	39.4	1.74	—	—	—	—
Two stage scrubbing	0.008	2.46	22.5	2.45	—	—	—	—
Three stage scrubbing	0.009	2.61	17.4	3.01	—	—	—	—
Stripping with water	—	—	—	—	3.09	0.009	—	—
Stripping with sulfuric acid	—	—	—	—	—	—	0.001	0.076

Feed solution composition(g/L): Co 1.49, Fe 0.67, Mn 2.40; Co content scrubbing solution 3.17 g/L

稳定性, 使铁萃合物不能被纯水反萃, 而易于被稀硫酸反萃。因此用纯水反萃时得到比较纯净的氯化钴, 用 0.5 mol/L 的稀硫酸可将负荷有机相中的残铁反萃完全。用洗涤、分步反萃的方法将二价钴、铁、锰 3 个元素分离开。

2) 从含 1.5 g/L 钴的料液中, 经三级萃取, 三级洗涤, 五级反萃可将钴富集到 50g/L 以上。萃余液含钴小于 0.03 g/L, 钴的回收率大于 98%。

### [ REFERENCES ]

- [ 1 ] ZHOU Xue-xi(周学玺), XU Xin(许新), MA Chir-cheng(马驰骋), et al. 季铵盐对钴(II)和锰(II)的萃取分离 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 2000, 10(4): 542- 545.
- [ 2 ] Cook L F and Semokaluk W W. Refining of cobalt and nickel sulfate solution by solvent extraction using Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid [A]. *Proc International Solvent Extraction Conference [C]*, Netherlands, 1971, 1: 451- 462.
- [ 3 ] MENG Xian-xuan(孟宪宣). 金川公司钴冶炼生产技术进展 [J]. *Hydrometallurgy of Nonferrous Metals*(有色冶炼), 1997(4): 1- 6.
- [ 4 ] Fletcher A W. Solvent extraction in processes for metal recovery from scrap and waste [J]. *Chemistry and Industry*, 1973, 9: 414- 419.
- [ 5 ] Verhaege M, Leysen F and Peteghem A. Extraction and separation of cobalt and manganese from chloride solution with a tri- $\alpha$ -perchloro-ethylene solvent mixture in a column extractor [A]. *Proceeding of International Solvent Extraction Conference [C]*. Colorado, Denver, 1983. 228- 229.
- [ 6 ] Seeley F and Crouse D. Extraction of metals from chloride solution with amines [J]. *J Chem Engng Data*, 1966, 11(3): 424- 429.
- [ 7 ] Aly H F, El-Garhy M and El-Reefy S. Extraction of cobalt, iron and manganese from hydrochloric acid with quaternary amine, aliquat 336 [J]. *Microchem J*, 1972, 17(4): 431- 435.
- [ 8 ] Sato T. Liquid-liquid extraction of divalent manganese, cobalt, copper, zinc and cadmium from hydrochloric acid solution by high-molecular weight amine [J]. *Solvent Extr Res Dev Jpn*, 1994(1): 78- 87.
- [ 9 ] Kuz'min V I, Protosova N V and Khol'kin A T. Effect of hydrogen bonding on the binary extraction of acids [J]. *Zh Neorg Khim*, (in Russian), 1990, 35(7): 1886 - 1891.
- [ 10 ] Khol'kin A T, Kuz'min V I and Protosova N V. Binary extraction of acids [J]. *Zh Neorg Khim*, (in Russian), 1986, 31(5): 1245- 1249.

## Solvent extractive separation of cobalt, iron and manganese with quaternary ammonium chloride

ZHOU Xue-xi, WANG Huan-qing, XIA Yun-long, ZHU Tun

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

**[ Abstract ]** The effects of modifiers on the extraction of Co(II), Fe(II) and Mn(II) with quaternary ammonium chloride(QAC) were investigated. It was found that modifier HB reduced the extraction of the three metals and also changed the property of the iron extract. The loading iron(II) can not be stripped by water but dilute acidic solution. Co(II), Fe(II) and Mn(II) could be separated by using scrubbing and stripping. The concentration of cobalt is less than 0.03 g/L in the raffinate, and the recovery of cobalt is higher than 98%. Both the mass ratios of Co to Fe and Co to Mn are higher than 300 in the produced cobalt chloride, which meets the standard for high quality cobalt chloride.

**[ Key words ]** quaternary ammonium chloride; extraction separation; cobalt(II); iron(II); manganese(II)

(编辑 龙怀中)