



壳聚糖选择性吸附分离镍、钴新过程

邹小平^{1,2}, 王海北^{1,2}, 王宏岩^{3,4}, 黄 凯⁴, 李 平³

(1. 北京矿冶研究总院, 北京 100160;

2. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110006;

3. 中国科学院 过程工程研究所 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190;

4. 北京科技大学 冶金与生态制造工程学院, 北京 100083)

摘 要: 本文以成型壳聚糖为吸附剂进行溶液中 Ni-Co 的分离, 通过 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 与壳聚糖上氨基的络合能力差异达到 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 分离的目的。结果表明: 利用 NaOH 与壳聚糖醋酸溶液可制备出粒度约为 60 μm 的层状成型壳聚糖; 成型壳聚糖对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附符合拟二级动力学方程和 Freundlich 方程; 经吸附焓变计算发现成型壳聚糖对 Ni^{2+} 的吸附为吸热反应, 而对 Co^{2+} 的吸附为放热反应; 吸附机理表明, 壳聚糖上的氨基和羟基与 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 发生结合反应。以萃取分离后得到的高 Co^{2+} 低 Ni^{2+} 溶液为原料, 成型壳聚糖吸附后溶液中 Ni^{2+} 含量由 73×10^{-6} 降低至 30×10^{-6} , 实现杂质的深度脱除。

关键词: 镍; 钴; 吸附; 选择性分离; 壳聚糖; 改性

文章编号: 1004-0609(2019)-07-1497-12

中图分类号: TF815

文献标志码: A

镍(Ni)、钴(Co)作为重要的战略资源, 广泛用在电池、化工、钢铁等行业。Ni、Co 的物理和化学性质极其相近, 分离困难^[1-2]。分离 Ni、Co 的主要方法有化学沉淀法^[3-4]、溶剂萃取法^[5-6]等。化学沉淀分离是根据镍化合物与钴化合物的溶度积差异实现分离, 包括生成 CoOOH 的黑镍除钴法^[7]、生成 CoS 沉淀的硫化物沉淀法^[8]、生成 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 沉淀的氨水沉淀法^[9]。化学沉淀法对于 Ni、Co 分离有一定效果, 但 Ni、Co 选择性低, 操作复杂而漫长, 生产效率低下, 使其较难在工业上取得应用。目前湿法冶金工业上广泛应用的是溶剂萃取法, 其中膦酸类萃取剂 P204 常用于 Ni、Co 与 Mn、Fe 的分离^[10-11], P507 和 Cyanex 272 常用于硫酸、氯化体系 Ni、Co 的分离^[12-16], 如李凡等^[10]采用 P204-磺化煤油体系, 研究硫化镍精矿浸出液中杂质 Ca、Fe 的脱除, 结果表明, 在试验确定的最佳条件下, Ca、Fe 萃取率均达 97% 以上, 较好地实现了浸出液中 Ni 与杂质的分离。郭建辉等^[14]采用钠皂化的 P507-磺化煤油体系, 研究硫酸镍溶液中 Co、Zn、Cu 的萃取脱除, 经三级逆流萃取, 钴的萃取率可达 94.17%, 负载有机相用 1mol/L 硫酸反萃后, Co 反萃

率高达 99.86%, 很好地实现了 Ni、Co 的分离与富集。刘美荣等^[16]采用 P507-Cyanex272 协同萃取体系, 研究钴镍生物浸出液中 Ni、Co 的分离, 考察了初始 PH 值、油水相比 O/A 等影响因素, 实现了低 PH 值下 Ni、Co 的高效分离。其他研究的萃取剂还包括胺类^[17-18]和螯合型萃取剂^[19-20], 如陈松等^[21]采用 N235-异构醇-磺化煤油萃取体系, 研究镍精矿浸出除 Fe 后溶液中 Ni、Co 分离回收, 结果表明, 在高 Ni 浓度下(>200 g/L), Ni/Co 分配比大于 5000。李全明等^[22]采用丁二酮肟与 Co 生成螯合物, 此螯合物在硫酸铵存在下被乙醇萃取, 实现 Ni、Co 分离。溶剂萃取是 Ni、Co 分离的主要工艺方法, 具有选择性好、回收率高、操作简便的优点, 但其中仍存在一定问题, 如萃取法固有的溶剂挥发、萃取过程乳化现象、萃取剂损耗等问题导致了萃取过程费用较高, 推高了 Ni、Co 分离的成本。

在热力学上, Ni、Co 与 NH_3 络合能力不同, 例如 Co、Ni 与 NH_3 虽然均能结合形成 $\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ 、 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ ($n < 6$), 但是 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 与 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 的络合常数分别为 4.39 和 8.31, 络合能力相差较大^[22-23]。壳聚糖是一种价廉、安全、无毒的高分子聚合物, 其

分子中带有游离氨基,由自然界广泛存在的几丁质经过脱乙酰得到。壳聚糖具有吸附特性,已用于吸附 Cu、Au、Zn、Cr 和 Hg^[24-28]。这种独特的氨基特性,如能与 Ni、Co 作用,则有可能实现 Ni、Co 的选择性分离。而壳聚糖吸附分离 Ni、Co 研究迄今未见报道。

本文则以壳聚糖为原料,通过吸附方法分离溶液中的 Ni、Co,深入研究 Ni、Co 的吸附行为、动力学,探究壳聚糖吸附 Ni、Co 的最佳条件,并探究其吸附机理,对深度分离 Ni、Co 具有借鉴意义。

1 实验

1.1 实验试剂

本研究所用试剂如下:壳聚糖、氢氧化钠、六水合氯化钴、六水合氯化镍、盐酸,本研究所用试剂均为分析纯且所用水为超纯水。

1.2 成型壳聚糖制备

取 3 mL 冰醋酸溶于 97 mL 水中配置成 3% 醋酸溶液,准确称量 3.3 g 粉末壳聚糖放入醋酸溶液中,于磁力搅拌下溶解形成胶状溶液。配置 1 mol/L 300 mL 的 NaOH 溶液,在 200 r/min 搅拌转速下,将之前制备好的壳聚糖醋酸溶液缓慢滴加到 NaOH 溶液中,形成白色颗粒。

将滴加完成后的固液混合物进行过滤,以超纯水将固体洗至中性,再于 60 °C 下干燥 24 h,经研磨得到成型后壳聚糖吸附剂(CTS)。

1.3 壳聚糖吸附行为探究

1.3.1 吸附行为实验

准确称量 5 份 0.1 g 成型壳聚糖置于 10 mL Ni²⁺ 浓度分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 g/L 的溶液(pH=5.26, $\rho(\text{Co}^{2+})=1\text{ g/L}$)和 Co²⁺ 浓度分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 g/L 的溶液(pH=5.26, $\rho(\text{Ni}^{2+})=1\text{ g/L}$),分别准确称量 0.05、0.075、0.1、0.125、0.15 g 成型壳聚糖置于 10 mL 的 Ni²⁺、Co²⁺ 溶液($\rho_0=1\text{ g/L}$, pH=5.26)中,准确称量 5 份 0.1 g 成型壳聚糖置于 pH 分别为 1.32、2.24、3.26、4.42、5.26 的 Ni²⁺、Co²⁺ 溶液($\rho_0=1\text{ g/L}$)中,将上述不同条件下的溶液与成型壳聚糖混合后于 303 K 下反应 24 h,然后将溶液取出进行 Ni²⁺、Co²⁺ 的浓度检测,根据式(1)计算成型壳聚糖对 Ni²⁺、Co²⁺ 的吸附量;根据以上吸附量来探究成型壳聚糖的吸附行为。

$$Q = V(\rho_0 - \rho) / M \quad (1)$$

式中: ρ_0 和 ρ 分别是 Ni²⁺、Co²⁺ 的初始浓度和剩余浓度, g/L; V 是溶液体积, L; M 是成型壳聚糖添加量, g; Q 为成型壳聚糖对 Ni²⁺、Co²⁺ 的吸附量, mg/g。

1.3.2 吸附动力学实验

准确称量 0.15 g 成型壳聚糖置于 150 mL Ni²⁺、Co²⁺ 溶液($\rho_0=1\text{ g/L}$, pH=5.3)中,于 303 K 下反应,分别在 5 min、10 min、20 min、35 min、90 min、4h、6h、11h、24 h 取样并测定 Ni²⁺、Co²⁺ 的浓度,根据式(1)得出不同时间下成型壳聚糖对 Ni²⁺、Co²⁺ 的吸附量,探究成型壳聚糖对 Ni²⁺、Co²⁺ 的吸附动力学。

1.3.3 吸附热力学实验

准确称量 5 份 0.01 g 成型壳聚糖置于 10 mL Ni²⁺、Co²⁺ 溶液($\rho_0=1\text{ g/L}$, pH=5.26)中,分别在 303、313、323、333、343 K 下恒温振荡反应 24 h,过滤后取清液测定 Ni²⁺、Co²⁺ 的浓度,根据式(1)得出不同温度下成型壳聚糖对 Ni²⁺、Co²⁺ 的吸附量,探索温度与成型壳聚糖对 Ni²⁺、Co²⁺ 吸附的关系。

2 结果与分析

2.1 壳聚糖 FT-IR 检测

图 1 所示为对壳聚糖成型前后的红外吸收光谱结果。由图 1 可知,在 3430 cm⁻¹ 出现的主峰来源于 O—H 和 N—H 的伸缩振动,而在 2919 cm⁻¹ 和 2872 cm⁻¹ 出现的峰来源于 C—H 的对称及非对称的伸缩振动, C=O 振动主要体现在图中 1655 cm⁻¹ 的峰, N—H 的弯曲振动是图中 1604 cm⁻¹ 的峰, 894 cm⁻¹ 的峰来自吡喃环^[29]。将两者对比发现,壳聚糖在成型前后红外

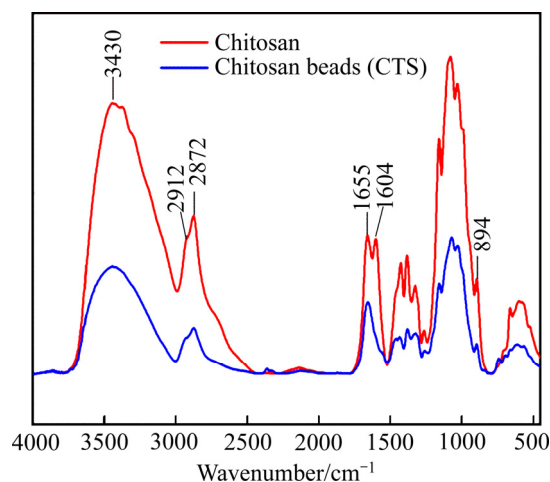


图 1 壳聚糖成型前后红外吸收谱图

Fig. 1 Infrared absorptionspectra of chitosan before and after formation

峰未有明显的变化, 说明壳聚糖在成型后保持原有的结构和官能团, 预示着成型后的壳聚糖仍能保持较好的吸附性能。

2.2 壳聚糖 SEM 检测

对壳聚糖成型前后进行了 SEM 检测, 以探究成型对壳聚糖在形貌上的影响, 图 2 所示为成型前后壳聚糖的 SEM 像。由图 2(a)和(b)可看出, 壳聚糖在成型前粒度约在 $20\ \mu\text{m}$ 左右, 表面比较疏松, 易破碎, 且表面有附着较多片层结构的壳聚糖, 易脱落。而从图 2(c)和(d)可发现, 经成型后, 壳聚糖由疏松的片层转变为完整的个体, 粒度约为 $60\ \mu\text{m}$ 左右, 表面也形成一个整体。成型后的壳聚糖不仅粒度得到增加, 而且强度得到较大提升, 有利于吸附后的壳聚糖分离和循环再生。

2.3 成型壳聚糖(CTS)吸附行为

图 3(a)所示为成型壳聚糖对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 吸附量与反应时间的关系。由图 3(a)可知, 成型壳聚糖对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附随着时间的延长而有所增加, 对两种离子的吸附速率在逐渐降低, 其中成型壳聚糖对 Co^{2+} 的吸附在达到平衡后开始缓慢降低, 对 Ni^{2+} 的吸附在达到平衡后开始缓慢增加。

成型壳聚糖对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附整体可分为三个

阶段: 初期阶段(0~1.5 h), 中期阶段(1.5~6 h), 后期阶段(>6 h)。在初期阶段, 成型壳聚糖对 Ni^{2+} 的吸附较快, 吸附量增长较大; 到了中期阶段, 成型壳聚糖对 Ni^{2+} 吸附速率减少, 吸附量增长较慢; 到了 6 h 后, 即进入到后期阶段, 此时吸附达到平衡, 但吸附量仍有增长的趋势。在吸附反应 24 h 后, 成型壳聚糖对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附量分别达到 $48.4\ \text{mg/g}$ 和 $9.36\ \text{mg/g}$ 。

与常规吸附行为不同的是, 成型壳聚糖对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 两种离子的吸附在达到平衡后, 对 Ni^{2+} 的吸附仍出现了增长的趋势, 而对 Co^{2+} 的吸附量在逐渐降低, 主要是由于 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的竞争性吸附所导致。

在成型壳聚糖吸附未达平衡时, 两种离子的吸附都处于上升阶段, 吸附官能团还未饱和, 而当吸附达到平衡时, 吸附官能团已达饱和, Ni^{2+} 、 Co^{2+} 在成型壳聚糖上的竞争性吸附开始影响吸附量。由于壳聚糖上的氨基对 Ni^{2+} 的结合能力较强, 导致 Co^{2+} 所占据的位点逐渐被 Ni^{2+} 所取代, 从而出现了成型壳聚糖对 Ni^{2+} 的吸附量在达到吸附平衡后仍然逐渐升高而 Co^{2+} 的吸附量逐渐降低的现象。

图 3(b)所示为成型壳聚糖加入量与其对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 吸附量的关系曲线。由图 3(b)可知, 当成型壳聚糖加入量逐渐增加时, 其对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附量逐渐降低。在成型壳聚糖加入量由 $0.05\ \text{g}$ 增加至 $0.15\ \text{g}$ 情况下, 成型壳聚糖对 Ni^{2+} 的吸附量由 $37.6\ \text{mg/g}$ 降低到

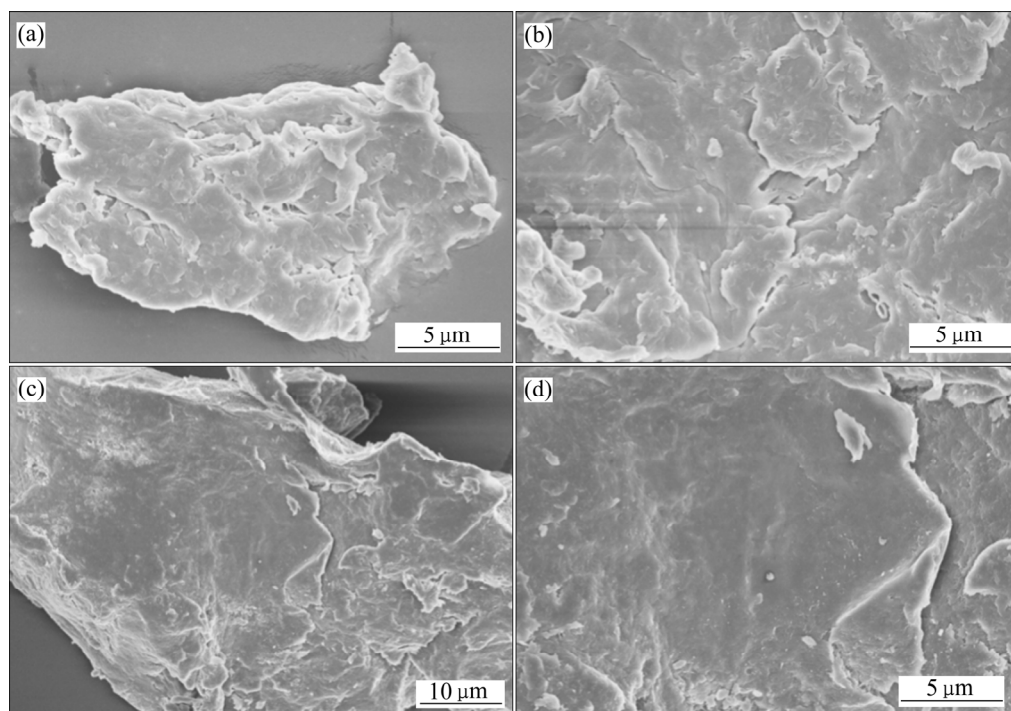


图 2 壳聚糖成型前后的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of chitosan before and after formation: (a) Overall image of chitosan before formation; (b) Surface image of chitosan before formation; (c) Overall image of chitosan after formation; (d) Surface image of chitosan after formation

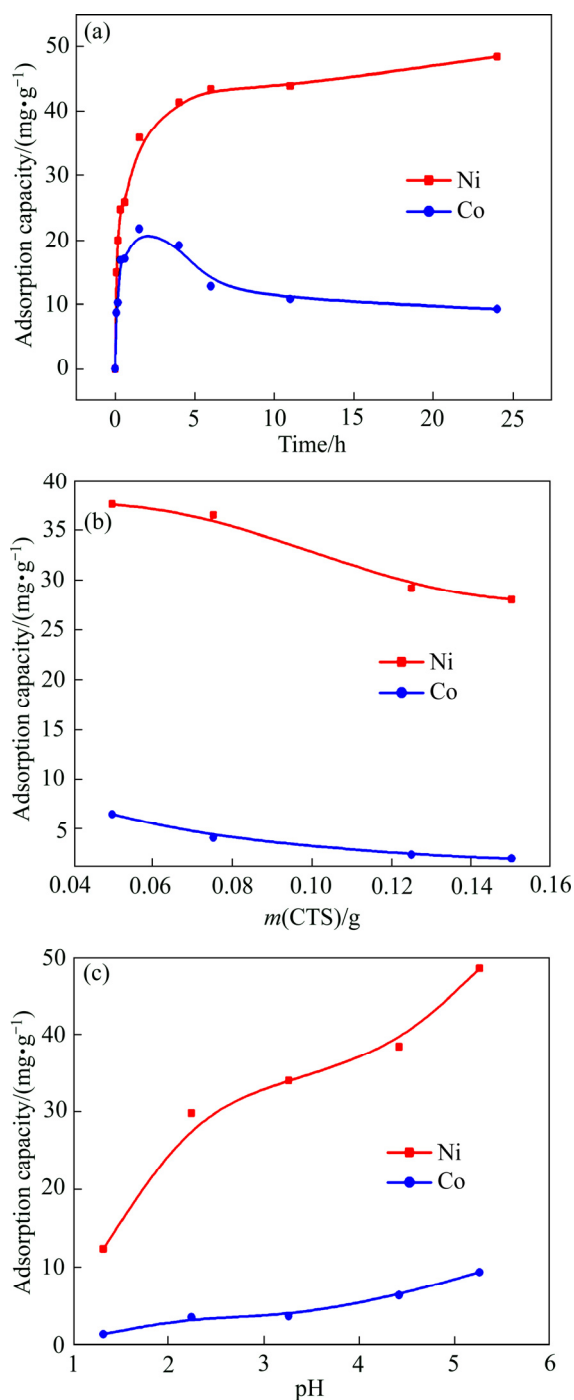


图3 成型壳聚糖对 Ni²⁺和 Co²⁺的吸附量与初始时间、成型壳聚糖加入量、溶液初始 pH 值的关系

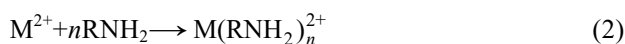
Fig. 3 Adsorption of Ni²⁺ and Co²⁺ ions onto CTS as function of time (a), amount of CTS (b) and initial pH (c)

28 mg/g, 对 Co²⁺的吸附量由 6.4 mg/g 降低到 2 mg/g。由于在加入适量成型壳聚糖时, 大部分 Ni²⁺和少量 Co²⁺均被吸附至壳聚糖上。而当成型壳聚糖量进一步增加时, 尽管未结合的官能团数量在增多, 但剩下的 Ni²⁺仍难以与成型壳聚糖的官能团结合; Co²⁺由于与

官能团的结合力远小于 Ni²⁺, 更难以被吸附至成型壳聚糖上, 从而出现增加成型壳聚糖量不利于其对 Ni²⁺、Co²⁺吸附的现象^[30]。

图 3(c)所示为溶液初始 pH 值与成型壳聚糖对 Ni²⁺、Co²⁺吸附量的关系曲线。由图 3(c)可见, 随着溶液初始 pH 增加, 成型壳聚糖对 Ni²⁺、Co²⁺的吸附量逐渐增加, 即提升溶液 pH 值有利于成型壳聚糖对 Ni²⁺、Co²⁺的吸附。当溶液 pH 值从 1.32 增加到 5.26 时, 成型壳聚糖对 Ni²⁺的吸附量由 12.4 mg/g 增加到 48.4 mg/g, 对 Co²⁺的吸附量由 1.4 mg/g 增加到 9.4 mg/g。

由于壳聚糖中含大量—NH₂, —NH₂在溶液中易与重金属络合, 也易与 H⁺结合形成—NH₃⁺, 主要反应如下:



在溶液 pH 值较低情况下, 溶液中 H⁺含量较高, 壳聚糖中的一NH₂更容易与 H⁺结合形成—NH₃⁺, 进而减少与重金属离子的螯合作用, 成型壳聚糖对 Ni²⁺和 Co²⁺的吸附量比较低; 在溶液 pH 值升高时, 溶液中的 H⁺含量逐渐减少, 越来越多的一NH₂与 Ni²⁺、Co²⁺结合, 成型壳聚糖对 Ni²⁺和 Co²⁺的吸附量逐渐升高。在 pH 值降到一定程度后, 壳聚糖中的一NH₂与 Ni²⁺、Co²⁺结合达到饱和, 此时成型壳聚糖对 Ni²⁺和 Co²⁺的吸附量达到平衡。

2.4 成型壳聚糖(CTS)吸附动力学

本研究采用拟一级动力学方程和拟二级动力学方程^[31-33]来对成型壳聚糖吸附 Ni²⁺、Co²⁺两种离子的吸附动力学数据进行拟合, 探究镍钴溶液中成型壳聚糖对两种离子的吸附规律。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (5)$$

式中: q_e 和 q_t 分别是平衡和 t 时间内的吸附量, mg/g; k_1 是拟一级动力学方程的速率常数, min⁻¹; k_2 是拟二级动力学方程的速率常数, g/(mg·min); t 为吸附时间, min。

表 1 和图 4 所示为拟一级动力学方程和拟二级动力学方程的拟合结果。如表 1 所示, 拟二级动力学方程对成型壳聚糖吸附 Ni²⁺、Co²⁺两种离子的拟合相关系数均高于 0.98, 而且拟合得到 Ni²⁺、Co²⁺两种离子的平衡吸附量与成型壳聚糖吸附 Ni²⁺、Co²⁺两种离子

表 1 不同离子吸附的拟一级动力学方程和拟二级动力学方程的动力学参数

Ion	$q_e(\text{exp.})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		k_1/min^{-1}	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
Ni ²⁺	43.4	0.97	32.1	0.90	0.13	39.4	0.98
Co ²⁺	21.8	2.65	17.6	0.85	1.43	18.3	0.98

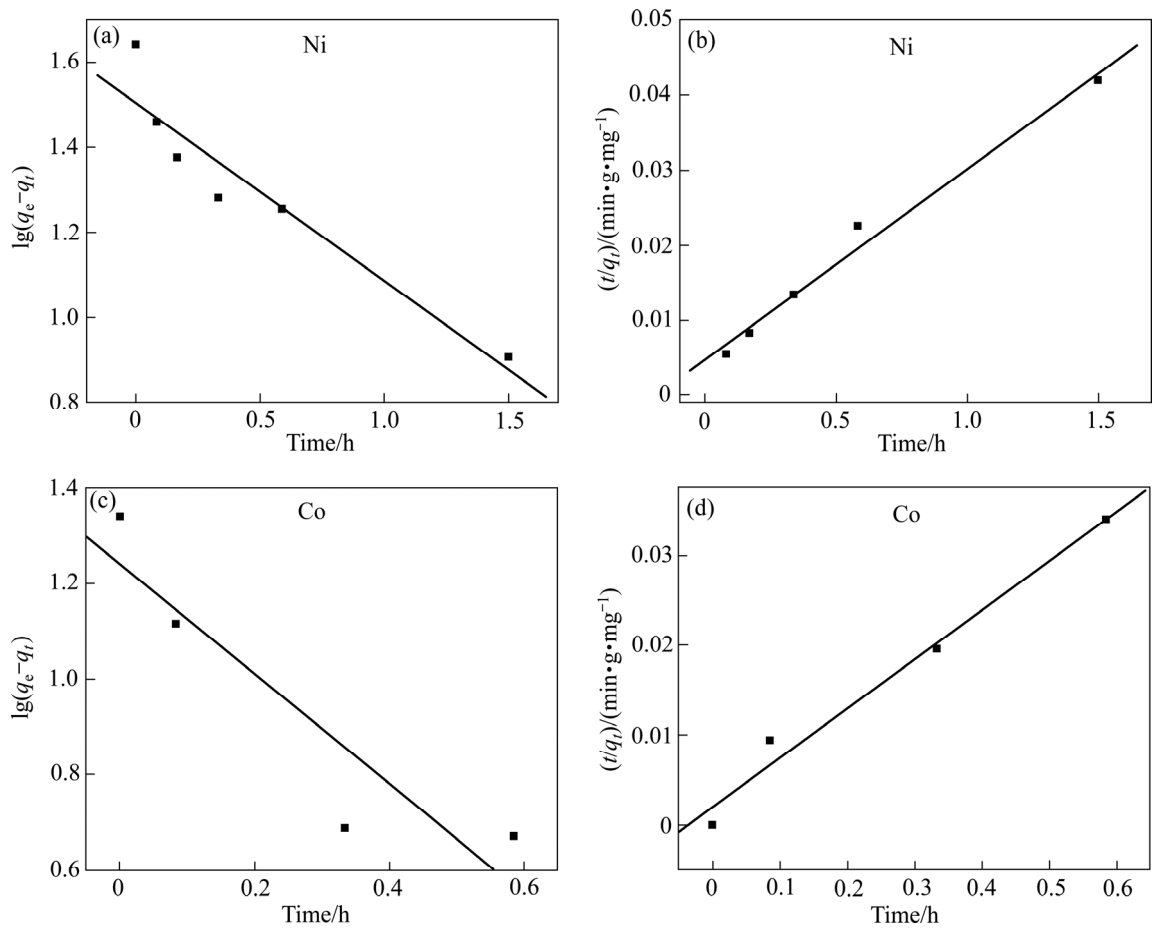


图 4 不同离子吸附的拟一级动力学方程和拟二级动力学方程拟合图

Fig. 4 Pseudo-first-order((a), (c)) and pseudo-second-order ((b), (d)) kinetic plots for different ions adsorption

的实验吸附量相一致。由于拟一级动力学方程拟合实验数据的相关系数较低, 拟合效果不如拟二级动力学方程, 而且拟合得到两种离子的平衡吸附量均与实验所得数据相差较大, 所以可采用拟二级动力学方程来模拟 Ni-Co 溶液中成型壳聚糖对 Ni²⁺、Co²⁺两种离子的吸附过程。

2.5 成型壳聚糖(CTS)吸附等温线

图 5 所示为不同 Ni²⁺、Co²⁺浓度下, 成型壳聚糖对 Ni²⁺、Co²⁺的吸附量。由图 5 可知, 在 Co²⁺浓度保持不变情况下, 随着 Ni²⁺浓度升高, 成型壳聚糖对 Ni²⁺的吸附量在逐渐升高, 从 8.72 mg/g 升至 31.05 mg/g, 而对 Co²⁺的吸附量在下降, 从 14.02 mg/g 降到 12.40

mg/g。同样, 在 Ni²⁺浓度保持不变情况下, 随着 Co²⁺浓度升高, 成型壳聚糖对 Co²⁺的吸附量在逐渐升高, 从 3.3 mg/g 升到 16.98 mg/g, 而成型壳聚糖对 Ni 的吸附量有所降低, 从 31.05 mg/g 降低至 28.50 mg/g。

本研究采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程^[34-36]来对成型壳聚糖吸附 Ni²⁺、Co²⁺两种离子的吸附等温线数据进行拟合, 探究镍钴溶液中成型壳聚糖对两种离子的吸附规律, 拟合的结果如表 2 和图 6 所示, 其中 ρ_e 代表离子的平衡吸附浓度。。由表 2 和图 6 可知, 将 Langmuir 和 Freundlich 两种方程拟合得到的参数比较发现, 成型壳聚糖吸附 Ni²⁺和 Co²⁺过程更符合 Freundlich 方程。经 Langmuir 模型拟合得到的最大吸附量与实验所得数据相差较大, 且相关系数较低(<

0.9), 表明成型壳聚糖吸附 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 过程不符合 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的竞争性吸附过程, 而经 Freundlich 模型拟合的相关系数均为 0.99, 表明成型壳聚糖吸附 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 过程更符合 Freundlich 方程, 也说明成型壳聚糖对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附为多层吸附, 这也在 SEM 检测中成型壳聚糖的多层结构中证实。

2.6 成型壳聚糖(CTS)吸附焓变

图 7 所示为成型壳聚糖对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附量与

表 2 成型壳聚糖吸附 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的 Langmuir 和 Freundlich 参数

Table 2 Langmuir and Freundlich parameters for Ni^{2+} and Co^{2+} ions adsorption onto CTS

Ion	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K_L/$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	n	$K_F/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
Ni^{2+}	72.57	0.0009	0.84	0.72	6.96	0.99
Co^{2+}	284.90	0.00006	0.29	0.57	58.53	0.99

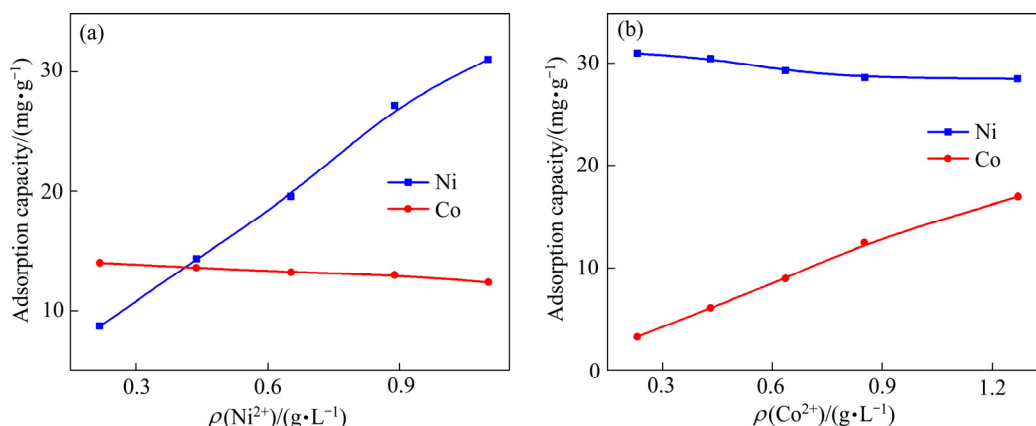


图 5 成型壳聚糖对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附与 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 浓度的关系

Fig. 5 Adsorption of Ni^{2+} and Co^{2+} onto CTS as function of Ni^{2+} (a) and Co^{2+} (b) concentrations

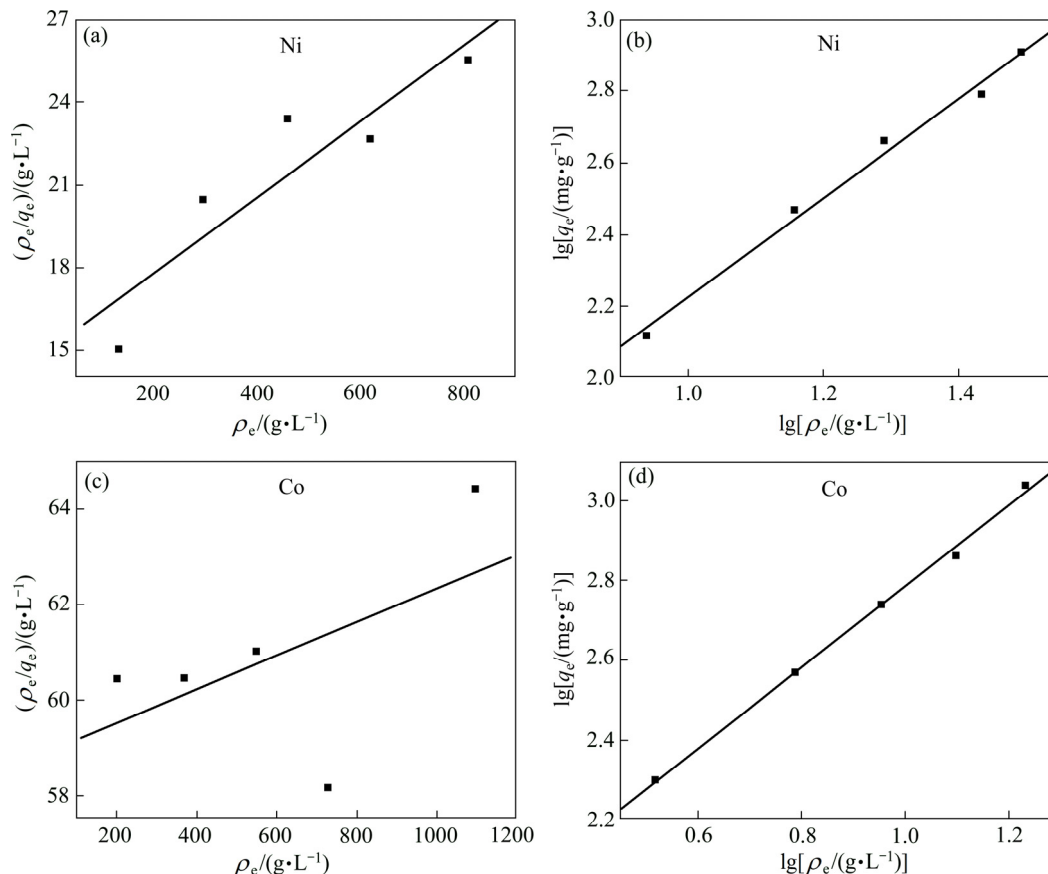


图 6 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对成型壳聚糖吸附 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的拟合曲线

Fig. 6 Langmuir adsorption isotherm((a), (c)) and Freundlich adsorption isotherm((b), (d)) for Ni^{2+} and Co^{2+} ions adsorption onto CTS

温度的关系。由图 7 可知, 随着温度的升高, 成型壳聚糖对 Ni^{2+} 的吸附量在逐渐升高, 而对 Co^{2+} 的吸附量在逐渐降低, 即成型壳聚糖对 Ni^{2+} 的吸附量从 31.00 mg/g 升至 42.90 mg/g, 而对 Co^{2+} 的吸附量从 9.80 mg/g 降低至 5.56 mg/g, 表明升温有利于成型壳聚糖对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的竞争性吸附, 高温有利于成型壳聚糖对 Ni^{2+} 的选择性。

采用 Clausius-Clapeyron 方程(5)计算成型壳聚糖对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附焓变 (ΔH , kJ/mol), 探究成型壳聚糖对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附热力学规律^[37]。

$$\ln K = \Delta H / (RT) + \ln K_0 \quad (6)$$

式中: K 和 K_0 为常数; T 为吸附温度, K; R 为摩尔气体常数, 数值为 8.314, J/(K·mol)。

结果显示, Clausius-Clapeyron 模型可较好地拟合成型壳聚糖吸附 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附, 由图 8 和表 3 可见, 成型壳聚糖对 Ni^{2+} 的吸附焓变为正值, 吸附反应为吸热反应, 而成型壳聚糖对 Co^{2+} 的吸附焓变是负值, 这或许与 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 之间的竞争性吸附有关, 高温下成型壳聚糖对 Ni^{2+} 的选择性较强, 从而导致 Co^{2+} 吸附量的下降。

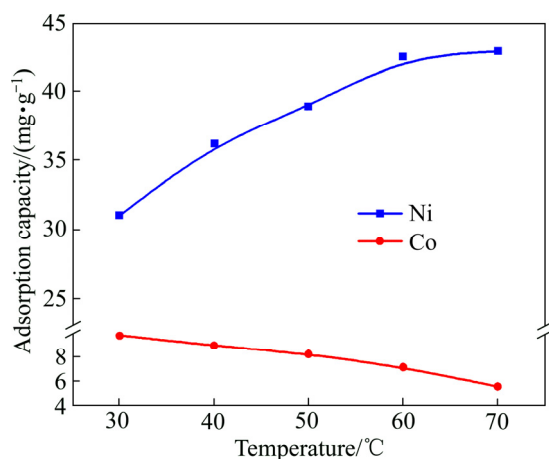


图 7 成型壳聚糖对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附量与温度的关系图

Fig. 7 Adsorption of Ni^{2+} and Co^{2+} onto CTS as a function of temperature

表 3 Clausius-Clapeyron 方程对成型壳聚糖吸附 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的拟合参数

Table 3 Adsorption thermodynamic parameters obtained from Clausius-Clapeyron equation of Ni^{2+} and Co^{2+} ions onto CTS

Ion	Fitting equation	R^2	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Ni^{2+}	$\ln K = 435.94/T - 1.72$	0.95	3.62
Co^{2+}	$\ln K = -112.26/T + 0.26$	0.97	-0.93

2.7 成型壳聚糖在高钴低镍溶液中的应用

基于上述探索结果, 本研究针对 Ni-Co 传统萃取工艺所得的高钴低镍溶液进行 Ni^{2+} 的深度除杂应用进行探究, 将 2 g 成型壳聚糖与 20 mL 高钴低镍溶液 ($\rho(\text{Co}^{2+})=4408 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Ni}^{2+})=73 \text{ mg/L}$) 进行混合吸附, 反应 24 h 后取清液分析除杂效果, 结果如表 4 所示。从表 4 中可以发现, 成型壳聚糖在高钴低镍溶液中可较好地降低 Ni^{2+} 的含量, 在损失 8.8% Co^{2+} 的情况下, 可将溶液中的 Ni^{2+} 降低 58.9%, 从而降低 Ni^{2+} 对溶液指标的影响。成型壳聚糖吸附将高钴低镍溶液的镍钴比由萃取工艺的 60:1 提高到 121:1, 使钴溶液进一步纯化。

表 4 吸附前后溶液中 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 成分变化

Table 4 Concentration variations of Ni^{2+} and Co^{2+} before and after adsorption

Ion	Concentration before adsorption / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Concentration after adsorption / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Adsorption efficiency / %
Ni^{2+}	73	33	58.9
Co^{2+}	4408	4018	8.8

2.8 成型壳聚糖对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附机理探究

采用 XPS 分析成型壳聚糖吸附前后的样品的表面价态和表面结构, 探究成型壳聚糖对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的选择性吸附机理。图 8 所示为成型壳聚糖吸附前后的扫描结果。由图 8 可知, 成型壳聚糖吸附前后都能存在着出现在 284.7、399.2 和 532.5 eV 的特征峰, 这些峰可分别归结为 C 1s、N 1s 和 O 1s。在吸附后的成型壳聚糖检测结果中, 可观察到有少量 Ni 和 Co 的特征峰, 经比较发现 Ni 的特征峰要强于 Co 的特征峰, 表明 Ni^{2+} - Co^{2+} 溶液中成型壳聚糖对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附存在竞争性和选择性, 且 Ni^{2+} 的竞争性强于 Co^{2+} 的。为了进一步探究 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附机理, 本研究对吸附后的成型壳聚糖中 N 1s、O 1s、Co 2p_{1/2}、Co 2p_{3/2}、Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2} 进行了检测, 其结果如图 9 和表 5 所示。在 399.2 和 400.2 eV 出现的特征峰与—NH₂ 和—N 相对应。这两个特征峰在吸附后, 成分有了明显的变化, 表明吸附过程中 N 中的孤对电子与 Ni^{2+} 或 Co^{2+} 结合, 即—NH₂ 和—NH 与 Ni^{2+} 或 Co^{2+} 进行结合。而且成型壳聚糖中与 C—OH 和结合水相对应的 532.5 eV 的特征峰强度有所增加而 533.4 eV 的有所降低, 表明成型壳聚糖中的 O 与 Ni^{2+} 或 Co^{2+} 进行了反应^[38]。

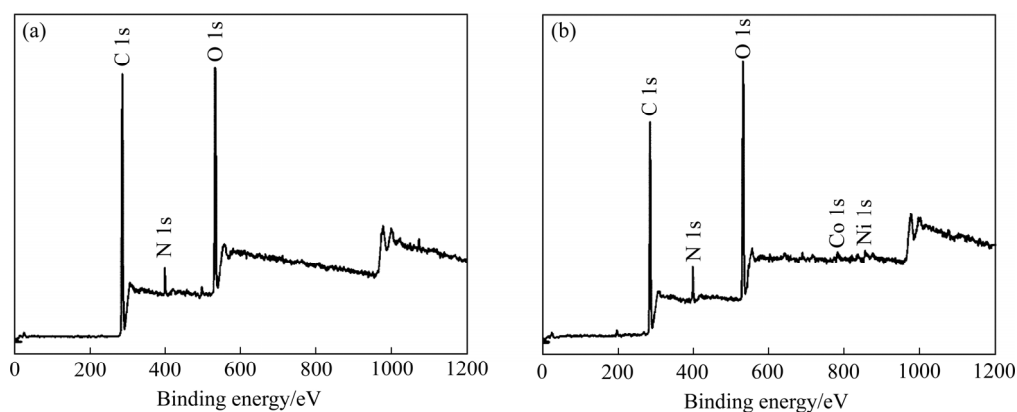


图8 CTS 吸附 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 前后的 XPS 宽扫描图

Fig. 8 XPS wide scanning maps of CTS before(a) and after(b) adsorption

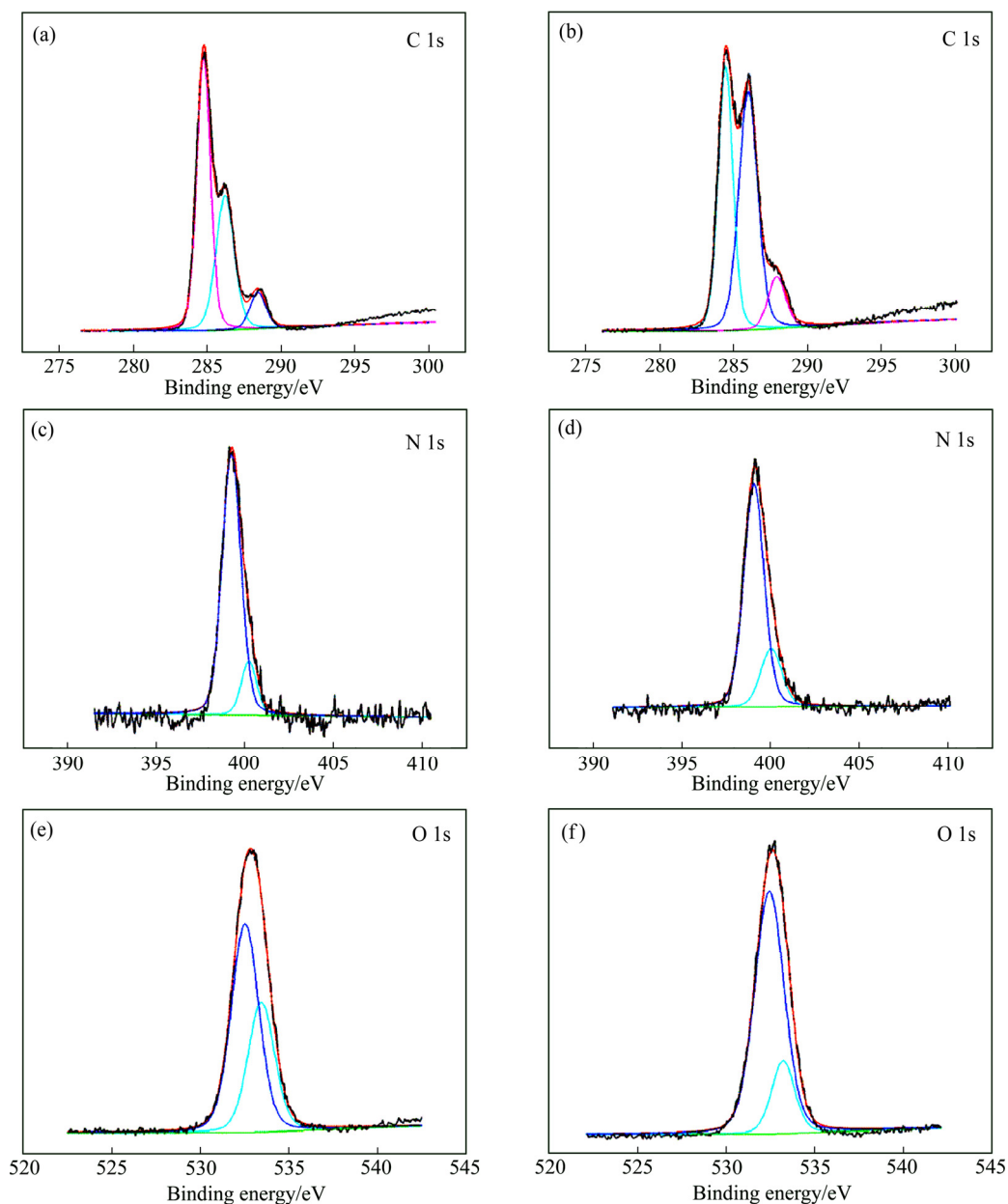


图9 成型壳聚糖吸附前后 C 1s、O 1s 和 N 1s 的能谱

Fig. 9 Energy spectra of C 1s, O 1s and N 1s of CTS before((a), (c), (e)) and after((b), (d), (f)) adsorption

表 5 成型壳聚糖吸附前后主光谱的结合能和摩尔分数

Table 5 Assignments of main spectral bands based on their binding energies (E_B) and mole fraction (x) for chitosan before and after adsorption

Element	Before adsorption		After adsorption	
	E_B/eV	$x/\%$	E_B/eV	$x/\%$
C 1s	284.7	40.12	284.5	28.35
C 1s	286.2	26.67	286.0	32.51
C 1s	288.4	6.27	288.0	6.60
Total C		73.06		67.46
N 1s	399.2	3.11	399.1	4.36
N 1s	400.2	0.53	400.1	1.19
Total N		3.64		5.55
O 1s	532.5	14.42	532.4	21.10
O 1s	533.4	8.64	533.2	4.91
Total O		23.06		26.01

3 结论

1) 利用 NaOH 与壳聚糖的醋酸溶液可制备出多层成型壳聚糖固体, 粒度约为 60 μm , 且成型前后的官能团结构未发生变化。

2) 通过对成型壳聚糖在 Ni-Co 溶液中的吸附行为探索, 发现溶液 pH、 Ni^{2+} 浓度和温度升高有利于成型壳聚糖对 Ni^{2+} 的吸附, 而降低对 Co^{2+} 的吸附; 在 Co^{2+} 浓度升高情况下, 成型壳聚糖对 Co^{2+} 吸附量上升, 而对 Ni^{2+} 的吸附量下降; 增加成型壳聚糖加入量不利于其对两种离子的吸附。

3) 成型壳聚糖对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附符合拟二级动力学方程和 Freundlich 方程, 且通过焓变计算发现成型壳聚糖对 Ni^{2+} 的吸附焓变为正值, 而对 Co^{2+} 的吸附焓变为负值, 表明成型壳聚糖对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附为多层吸附, 而且成型壳聚糖对 Ni^{2+} 的吸附为吸热反应, 对 Co^{2+} 的吸附为放热反应。

4) 通过采用 XPS 手段探究成型壳聚糖吸附 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的选择性机理, 发现成型壳聚糖中的一 NH_2 和一 OH 含量发生变化, 表明吸附反应是成型壳聚糖中的一 NH_2 和一 OH 和 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 结合的过程。

5) 最后将成型壳聚糖用于萃取后 Co^{2+} 溶液中 Ni^{2+} 的深度除杂, 发现高钴低镍溶液($\rho(\text{Co}^{2+})=4408 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Ni}^{2+})=73 \text{ mg/L}$)中在损失 8.8% Co^{2+} 的情况下, 可降低 58.9%的 Ni^{2+} , 即在高钴低镍溶液中成型壳聚糖可对 Ni^{2+} 进行吸附除杂。

REFERENCES

[1] 马立文, 聂祚仁, 席晓丽, 韩新罡. Co-Ni-Fe-Mn 配合-沉淀体系的平衡热力学[J]. 中国有色金属学报, 2013(2): 516-527.

MA Li-wen, NIE Zuo-ren, XI Xiao-li, HAN Xin-gang. Thermodynamic equilibrium in Co-Ni-Fe-Mn complexation-precipitation system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013(2): 516-527.

[2] 韩新罡, 席晓丽, 马立文, 聂祚仁, 周志理. 配合-沉淀体系中铁与钴、镍的分离性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(11): 3218-3224.

HAN Xi-gang, XI Xiao-li, MA Li-wen, NIE Zuo-ren, ZHOU Zhi-li. Separation properties of iron to cobalt and nickel in complexation-precipitation system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(11): 3218-3224.

[3] 王明欣, 孙润超, 张建国, 韩花琪, 程 丽. 化学沉淀中和法处理人造金刚石含镍酸性废水[J]. 广州化工, 2013, 41(13): 192-193.

WANG Ming-xin, SUN Run-chao, ZHANG Jiang-guo, HAN Hua-qi, CHENG Li. Chemical precipitation neutralization treatment of artificial diamond acid wastewater containing nickel[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(13): 192-193.

[4] SHIH Y J, LIN C P, HUANG Y H. Application of Fered-Fenton and chemical precipitation process for the treatment of electroless nickel plating wastewater[J]. Separation & Purification Technology, 2013, 104(4): 100-105.

[5] LIU Y, LEE M. Separation of cobalt and nickel from aqueous solution[J]. Journal of Molecular & Cellular Cardiology, 2013, 22(1): 415-437.

[6] NADIMI H, FATMEHSARI D H, FIROOZI S. Separation of Ni and Co by D2EHPA in the presence of citrate ion[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2017, 48(5): 2751-2758.

[7] 贾战江. 连续净化黑镍除钴浅谈[J]. 现代经济信息, 2012(10): 255.

JIA Zhan-jiang. Continuous purification of cobalt in black nickel[J]. Modern Economical Information, 2012(10): 255.

[8] 徐彦宾, 谢燕婷, 闫 兰, 杨汝栋. 硫化物沉淀法从氧化镍矿酸浸液中富集有价金属[J]. 有色金属(冶炼部分), 2006(3): 8-10.

XU Yan-bin, XIE Yan-ting, YAN Lan, YANG Ru-dong.

- Enriching Ni, Cu, Co from acid-leaching solution of NiO ore with sulfide precipitation process[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2006(3): 8–10.
- [9] WANG R C, LIN Y C, WU S H. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 99(3/4): 194–201.
- [10] 李 凡, 朱 军, 白苗苗, 赵兴红, 赵 奇, 朱明明, 余娟. 用溶剂萃取法从硫酸镍溶液中去钙、铁[J]. *湿法冶金*, 2016, 35(2): 132–135.
- LI Fan, ZHU Jun, BAI Miao-miao, ZHAO Xing-hong, ZHAO Qi, ZHU Ming-ming, YU Juan. Removal of calcium and iron from nickel sulfate solution by solvent extraction[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2016, 35(2): 132–135.
- [11] 胡 威, 黄兴远, 李小明. 低浓度钴溶液除铁、钙、镁和 P204 深度除杂工艺研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2011, 39(3): 10–12.
- HU Wei, HUANG Xing-yuan, LI Xiao-li. Process Study of Fe, Ca and Mg removal and deep impurity removal with P204 from low-concentration cobalt solution[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2011, 39(3): 10–12.
- [12] KANG J G, SENANAYAKE G, SOHN J S, SHIN S M. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 100(3/4): 168–171.
- [13] MISHRA R K, ROUT P C, SARANGI K, NATHSARMA K C. Solvent extraction of zinc, manganese, cobalt and nickel from nickel laterite bacterial leach liquor using sodium salts of TOPS-99 and Cyanex 272[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(1): 301–309.
- [14] 郭建辉, 董 波, 张献鹏, 叶逢春, 王红军, 纪宏巍, 郭方颖, 邱士伟, 刘志东. 用 P507 从硫酸镍溶液中萃取分离铜、锌、钴[J]. *有色金属科学与工程*, 2018(2): 19–24.
- WU Jiang-hui, DONG Bo, ZHANG Xian-peng, YE Feng-chun, WANG Hong-jun, JI Hong-wei, GUO Fang-ying, QIU Shi-wei, LIU Zhi-jun. Solvent extraction of Cu, Zn, Co from nickel sulphate solution applying P507[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2018(2): 19–24.
- [15] VIROLAINEN S, FINI M F, LAITINEN A, SAINIO T. Solvent extraction fractionation of Li-ion battery leachate containing Li, Ni, and Co[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 179: 274–282.
- [16] 刘美荣, 周桂英, 温建康. P507 与 Cyanex272 协同萃取分离溶液中钴镍离子[J]. *过程工程学报*, 2012, 12(3): 415–419.
- LIU Mei-rong, ZHOU Gui-ying, WEN Jiang-kang. Separation of divalent cobalt and nickel ions using a synergistic solvent extraction system with P507 and Cyanex272[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2012, 12(3): 415–419.
- [17] SHEN Y, XUE W Y, NIU W Y. Recovery of Co(II) and Ni(II) from hydrochloric acid solution of alloy scrap[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(5): 1262–1268.
- [18] ONGHENA B, VALGAEREN S, HOOGERSTRAETE T V, BINNEMANS K. Cobalt(II)/nickel(II) separation from sulfate media by solvent extraction with an undiluted quaternary phosphonium ionic liquid[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(57): 35992–35999.
- [19] SUN X Q, JI Y, ZHANG L N, CHEN J, LI D Q. Separation of cobalt and nickel using inner synergistic extraction from bifunctional ionic liquid extractant (Bif-ILE)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182: 447–452.
- [20] SRIDHAR V, VERMA J K. Extraction of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of manganese-bearing sea nodules using LIX 984N and ACORGA M5640[J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(8): 959–962.
- [21] 陈 松, 王瑞忠, 王文祥, 李启厚, 刘志宏, 张多默. N235 萃取净化氯化镍溶液的有机相组成及其工艺的研究[J]. *矿冶工程*, 2001, 21(1): 56–58.
- CHEN Song, WANG Rui-zhong, WANG Wen-xiang, LI Qi-hou, LIU Zhi-hong, ZHANG Duo-mo. Study on organic phase composition and extractive process for purifying nickel chloride solution with N235[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2001, 21(1): 56–58.
- [22] 李全民, 申义阳, 张青芬, 刘 奇. 硫酸铵–丁二酮肟–乙醇体系萃取分离钴的研究[J]. *冶金分析*, 1999, 19(4): 8–10.
- LI Q M, SHEN Y Y, ZHANG Q F, LIU Qi. Study on extraction of cobalt with (NH₄)₂SO₄-biacetyl dioxime-ethanol system[J]. *Metallurgical Analysis*, 1999, 19(4): 8–10.
- [23] YANG Y, XU S M, XIE M, HE Y H, HUANG G Y, YANG Y C. Growth mechanisms for spherical mixed hydroxide agglomerates prepared by co-precipitation method: A case of Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)₂[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 619: 846–853.
- [24] VIJAYALAKSHMI K, GOMATHI T, LATHA S, HAJEETH T, SUDHA P N. Removal of copper(II) from aqueous solution using nanochitosan/sodium alginate/microcrystalline cellulose beads[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 82(7): 440–452.

- [25] ZENG M, ZHANG T A, LÜ G Z, DOU Z H, LIU Y, ZHANG Y. Adsorption of Au(III) ions on xanthated crosslinked chitosan resin in hydrochloric acid medium[J]. *Rare Metals*, 2014: 1–6.
- [26] KYZAS G Z, SIAFAKA P I, PAVLIDOU E G, CHRISAFIS K J, BIKIARIS D N. Synthesis and adsorption application of succinyl-grafted chitosan for the simultaneous removal of zinc and cationic dye from binary hazardous mixtures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 438–448.
- [27] DEMARCHI C A, DEBRASSI A, MAGRO J D, NEDELKO N, ŚLAWSKA-WANIEWSKA A, DŁUŻEWSKI P, GRENECHE J M, RODRIGUES C A. Adsorption of Cr(VI) on crosslinked chitosan–Fe(III) complex in fixed-bed systems[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2015, 7: 141–152.
- [28] SOBHANARDAKANI S, ZANDIPAK R, JAVANSHIR-KHOEI A, HOSSEINI S M, MOSLEMI M, DELFIEH P. Removal of Hg(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using chitosan: Kinetics and equilibrium studies[J]. *Iranian Journal of Health Sciences*, 2015, 3(2): 21–30.
- [29] LIAO B, SUN W, GUO N, DING S L, SU S J. Equilibriums and kinetics studies for adsorption of Ni(II) ion on chitosan and its triethylenetetramine derivative[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 501: 32–41.
- [30] REN Y, ABOOD H A, HE F B, PENG H, HUANG K X. Magnetic EDTA-modified chitosan/SiO₂/Fe₃O₄ adsorbent: preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 226: 300–311.
- [31] HO Y S, MCKAY G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents[J]. *Trans IChemE B*, 1998, 76(4): 332–340.
- [32] SHU J X, WANG Z H, HUANG Y J, HUANG N, REN C G, ZHANG W. Adsorption removal of Congo red from aqueous solution by polyhedral Cu₂O nanoparticles: Kinetics, isotherms, thermodynamics and mechanism analysis[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 633(5): 338–346.
- [33] ZHOU L M, WANG Y P, LIU Z R, HUANG Q W. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 995–1002.
- [34] OLADOJA N A, ABOLUWOYE C O, OLOLADE I A, ADEBAYO O L, OLASENI S E, ADELAGUN R O A. Intercalation of gastropod shell derived calcium oxide in clay and application in phosphate removal from aqua medium[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(45): 14637–14645.
- [35] LIU Y, BAI Q, LOU S, DI D L, LI J T, GUO M. Adsorption characteristics of (–)-epigallocatechin gallate and caffeine in the extract of waste tea on macroporous adsorption resins functionalized with chloromethyl, amino, and phenylamino groups[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(6): 1555–1566.
- [36] KIM Y H, KIM C M, CHOI I H, RENGARAJ S, YI J H. Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(3): 924–931.
- [37] 李凯斌, 沈一丁, 费贵强, 李仲谨. 阴离子 β -环糊精/Fe₃O₄ 磁性微球对 Cu²⁺ 的吸附[J]. *化工学报*, 2014, 65(6): 2148–2155.
- LI Kai-bin, SHEN Yi-ding, FEI Gui-qiang, LI Zhong-jin. Adsorption of Cu²⁺ by anionic β -cyclodextrin/Fe₃O₄ magnetic microspheres[J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(6): 2148–2155.
- [38] LIAO B, GUO N, SU S J, DING S L, SUN W Y. Efficient separation and high selectivity for cobalt and nickel from manganese solution by a chitosan derivative: Competitive behavior and interaction mechanisms[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56: 3418–3428.

Selective adsorption separation of Ni and Co by modified chitosan

ZOU Xiao-ping^{1,2}, WANG Hai-bei^{1,2}, WANG Hong-yan^{3,4}, HUANG Kai⁴, LI Ping³

(1. Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 100160, China;

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, China;

3. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology,

Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

4. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China)

Abstract: Ni and Co are difficult from separation due to their similar physicochemical properties. Based on the difference in complexation ability between ammonia and Ni/Co, selective separation of Ni^{2+} and Co^{2+} was conducted by using modified chitosan as adsorbent with amino group. The results show that the modified chitosan with the size of 60 μm can be prepared by mixing chitosan-acetic acid solution with NaOH. The adsorption behavior of Ni^{2+} and Co^{2+} onto modified chitosan, including adsorption isotherm and kinetics, is fitted well by Freundlich model and pseudo-second-order model, respectively. Adsorption enthalpy results indicate that the Ni^{2+} uptake onto modified chitosan is endothermic while the Co^{2+} uptake is exothermic. The adsorption mechanism shows that the Ni^{2+} and Co^{2+} are chelated with amino and hydroxyl groups of modified chitosan. In the specific application, Ni^{2+} content of high concentrated Co^{2+} solutions decreases from 73×10^{-6} to 30×10^{-6} , realizing the selective separation of Ni.

Key words: nickel and cobalt; adsorption; selective separation; chitosan; modification

Foundation item: Projects(51574212, U1403195) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2018-07-03; **Accepted date:** 2018-12-18

Corresponding author: LI Ping; Tel: +86-10-82544856; E-mail: lipinggnipil@home.ipe.ac.cn

(编辑 何学锋)