

# 季铵萃取分离钴镍的研究<sup>①</sup>

周学玺 朱 屯

(中国科学院化工冶金研究所, 北京 100080)

**摘 要** 季铵氯化物是一种优良的钴镍分离萃取剂, 可从含 4~5 mol/L 氯离子的溶液中有效地萃取钴, 而几乎不萃取镍。负荷有机相可用水反萃, 适当条件下可获得高浓度的纯净氯化钴溶液, 反萃后的有机相不需再生即可返回萃取。萃取、反萃及分相速度较快, 可在常温下操作, 与叔胺相比具有许多优越性。

**关键词** 萃取 钴 镍 季铵氯化物

从工业合金边角废料, 废旧电子元器件及碎屑中回收镍、钴、钨、钼等有色金属, 一般常用火法处理, 但目前对湿法的兴趣日趋增加。可是常用的化学沉淀净化, 有色金属流失较多, 污染环境。若采用无渣操作的萃取技术, 可有效地回收有色金属又不造成二次污染。对于难分离的元素如钴、镍萃取分离尤为优越。季铵具有较高的萃取能力, 从氯化介质中萃取分离钴、镍要比常用的叔胺所需的氯离子浓度低得多<sup>[1]</sup>。本文研究了各种因素对三癸基甲基氯化铵萃取分离钴镍的影响。结果表明经除杂的镍、钴溶液只要适当调节氯离子浓度, 即可实现用季铵萃取分离钴镍。

## 1 实验条件与萃取剂选择

有机相(O)为 0.8 mol/L 的三癸基甲基氯化铵煤油溶液。除特别说明外, 水相(A)均为 AR 级试剂配制; 相比均为 1:1; 于康氏振荡器上混合 10 min。

季铵和叔胺均为阴离子交换型萃取剂, 水相中  $\text{Cl}^-$  的浓度是影响萃取的重要因素。利用  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{Cl}^-$  生成配合物的难易可实现钴镍萃取分离。目前国内外生产中多采用叔胺, 但相同负荷时叔胺所需  $[\text{Cl}^-]$  要比季铵高。换

句话说, 季铵萃取钴的能力比相同条件下的叔胺高<sup>[2, 3]</sup>。Good<sup>[4]</sup>等指出季铵在氯化物体系中萃取钴的能力强于叔胺(表 1)。

表 1 季铵与叔胺萃取钴的行为比较

| 水相总 $\text{Cl}^-$<br>/mol · L <sup>-1</sup> | 胺 类      | 溶 剂  | 萃 取 率<br>/% |
|---------------------------------------------|----------|------|-------------|
| 5                                           | 三 癸 胺    | 溴代甲烷 | 6.18        |
| 7                                           |          |      | 67.7        |
| 5                                           | 氯化三癸基甲基铵 | 溴代甲烷 | 82.6        |
| 7                                           |          |      | 99.8        |

注: 水相为 0.25 mol/L 的 HCl 和 LiCl, 含 0.025 mol/L 的  $\text{CoCl}_2$ 。

叔胺萃取时需要较高的  $[\text{Cl}^-]$ , 并要预先酸化转型, 洗镍需要较高的酸度。而季铵可在较低的  $[\text{Cl}^-]$  (4~5 mol/L) 和较高的 pH (2~5) 下操作, 可用低于饱和浓度的食盐维持料液  $[\text{Cl}^-]$  及作洗涤剂, 比叔胺通常采用  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$  及盐酸作添加剂易于实现。

综上, 本试验采用季铵做萃取剂。

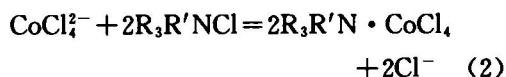
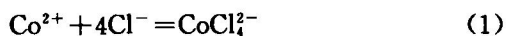
## 2 实验结果及讨论

### 2.1 钴镍的萃取行为及氯离子浓度的影响

在含一定  $[\text{Cl}^-]$  的钴镍溶液中,  $[\text{Cl}^-]$  对萃取  $\text{Co}^{2+}$  的影响比  $\text{Ni}^{2+}$  大得多, 特别是当  $[\text{Cl}^-]$

① 收稿日期: 1994-06-03; 修回日期: 1994-09-14

$>4 \text{ mol/L}$  时,  $\text{Co}^{2+}$  的萃取随  $[\text{Cl}^-]$  增加而急剧上升(图 1 曲线 1)。这是因为  $\text{Co}^{2+}$  易于形成被季铵氯化物(以下简称季铵)萃取的四面体结构的络阴离子  $\text{CoCl}_4^{2-}$ 。当水相与季铵接触时,  $\text{CoCl}_4^{2-}$  即被萃入有机相中:



由(1)式可见,  $\text{CoCl}_4^{2-}$  的形成受  $[\text{Cl}^-]^4$  的控制, 故  $[\text{Cl}^-]$  的影响是显著的。 $\lg D_{\text{Co}}$  与  $[\text{Cl}^-]$  之间成线性关系。而  $\text{Ni}^{2+}$  难于形成被季铵萃取的络阴离子, 所以  $\text{Ni}^{2+}$  几乎不被萃取。有机相中的镍随水相中的  $[\text{Cl}^-]$  变化甚微。其分配比也几乎不受  $[\text{Ni}^{2+}]$  的影响 ( $D_{\text{Ni}} = 0.03$ )。可以认为有机相中的镍主要是夹带所致。季铵可以从不同浓度的镍溶液中萃取分离钴镍, 而不受镍钴比的限制, 这是季铵萃取剂的优点之一。

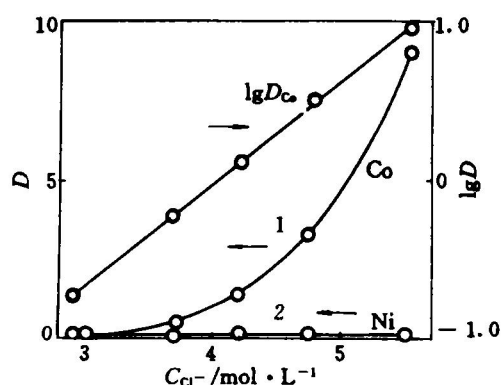


图1 氯离子浓度对萃取的影响

1— $C_{\text{Co}^{2+}} = 8.32 \text{ g/L}$ ; 2— $C_{\text{Ni}^{2+}} = 15.87 \text{ g/L}$

## 2.2 季铵浓度及添加剂的影响

$\text{Co}^{2+}$  的萃取随季铵浓度的增加而增加。实验条件下其分配比与  $[\text{R}_3\text{R}'\text{N} \cdot \text{Cl}]$  几乎成线性关系(图 2 曲线 1)。用真实料液得到大体类似的结果(图 2 曲线 2)。

实验考查了磷类添加剂的影响。大部分磷类萃取剂 ( $\text{P}_{350}$ 、 $\text{P}_{204}$ 、 $\text{TOPO}$  等) 作为添加剂 (5%), 往往由于负荷的增加而使有机相产生分层现象。而 TBP 不仅具有协萃作用, 且能改善季铵的粘度和萃合物的油溶性, 但对塑料有

腐蚀作用限制了它的应用。其它许多极性有机物亦可用作添加剂, 如醇类能提高萃合物在煤油中的溶解度, 抑制第三相的形成, 同时也使季铵的萃取能力有所降低<sup>[1]</sup>。实验证实  $\text{Co}^{2+}$  的分配比随有机相中醇类的增加而降低。用芳香族化合物(如二乙苯)作稀释剂时, 不加添加剂亦不形成第三相, 故含适量芳烃的煤油作稀释剂可减少第三相的形成, 有利于分相及萃取分离。

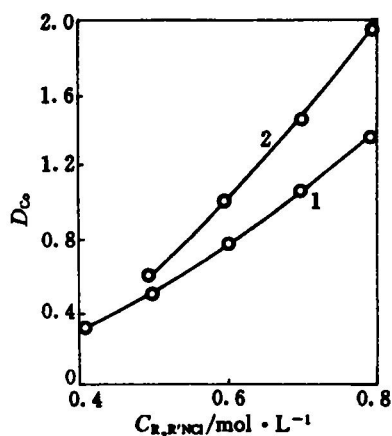


图2 季铵的浓度对萃取的影响

1— $C_{\text{Co}^{2+}} = 11.03 \text{ g/L}$ ,  $C_{\text{Cl}^-} = 153.0 \text{ g/L}$ ;

2— $C_{\text{Co}^{2+}} = 14.59 \text{ g/L}$ ,  $C_{\text{Ni}^{2+}} = 28.0 \text{ g/L}$ ,

$C_{\text{Cl}^-} = 160.0 \text{ g/L}$

## 2.3 酸度的影响

在有机相中, 季铵自身以盐的形式存在, 水相 pH 对金属萃取的影响不大。图 3 曲线 1、2、3 为不同条件下  $\text{Co}^{2+}$  的分配比随 pH 的变化曲线, 可见初始 pH 在 1~5 之间变化,  $\text{Co}^{2+}$  的分配比变化不大。说明此时  $\text{Co}^{2+}$  的萃取几乎不受 pH 值的影响, 萃取过程亦不消耗酸碱。这是季铵萃取剂的又一特点。而在较高的酸度下 ( $0.2 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ ),  $\text{Co}^{2+}$  的萃取几乎随水相的酸度升高而直线下降(曲线 4)。这是因为 HCl 被优先萃取, 降低了自由萃取剂的浓度所致<sup>[5, 6]</sup>。



随水相中  $[\text{Cl}^-]$  增加,  $\text{Co}^{2+}$  的萃取率上升的同时, 平衡 pH 随之有规律的降低。当水相

初始 pH 在 2~5 之间变化时, 尽管  $\text{Co}^{2+}$  的分配比有一定的波动, 但平衡 pH 均降到 1.32 左右。当初始 pH < 1 时, 平衡 pH 又有上升的趋势,  $\text{Co}^{2+}$  的分配比亦有所上升。此时季铵似乎起到缓冲剂的作用。用 pH = 4.48 的氯化铵溶液洗涤负荷有机相时, 平衡 pH = 1.60; 将纯水的 pH 调到 3.55, 用来洗涤无负荷有机相时, 平衡 pH = 1.80。说明平衡 pH 的降低是季铵本身的某种性质决定的。一种可能的反应是季铵水解, 不过尚待进一步证实。

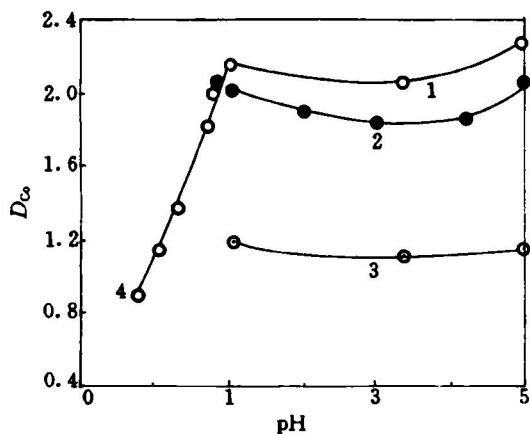


图3 酸度对萃取的影响

1, 4— $C_{\text{Co}^{2+}} = 9.05 \text{ g/L}$ ,  $C_{\text{Ni}^{2+}} = 14.93 \text{ g/L}$ ,  
 $C_{\text{Cl}^-} = 160.0 \text{ g/L}$ ; 2— $C_{\text{Co}^{2+}} = 8.32 \text{ g/L}$ ,  
 $C_{\text{Ni}^{2+}} = 15.90 \text{ g/L}$ ,  $C_{\text{Cl}^-} = 149.3 \text{ g/L}$ ;  
 3— $C_{\text{Co}^{2+}} = 18.10 \text{ g/L}$ ,  $C_{\text{Ni}^{2+}} = 29.86 \text{ g/L}$ ,  
 $C_{\text{Cl}^-} = 159.0 \text{ g/L}$

## 2.4 温度的影响

一般来说, 为了使萃取操作流动顺畅, 提高金属离子的萃取分离效果, 需要较高的操作温度。虽然温度从 10℃ 升到 50℃ 时,  $\text{Co}^{2+}$  的分配比呈直线上升, 但低温时分相亦较快。由于季铵的粘度较大, 过低的温度不仅影响正常操作, 而且往往由于负荷有机相的粘度增大而增加镍的夹带量, 影响萃取分离效果及洗涤效率。15~30℃ 操作较适宜。

## 2.5 萃取反应速度

以除杂后的实际料液考查萃取反应速度。

$\text{Co}^{2+}$  的萃取率随时间变化不大。萃取 3、5、60 min, 萃取率分别为 69.1%、69.4%、72.1%, 可见季铵对  $\text{Co}^{2+}$  的萃取速度极快, 3 min 基本上趋于平衡。

## 2.6 平衡等温线

图 4 所示的萃取平衡等温线包括两部分, 平衡等温线 1 是 0.8 mol/L 有机相与含  $\text{Co}^{2+}$  18.10 g/L、 $\text{Ni}^{2+}$  29.86 g/L、 $\text{Cl}^-$  159.0 g/L 的水相按相比法做出的等温线。上述水相经三级逆流萃取后, 大部分  $\text{Co}^{2+}$  被萃取,  $[\text{Cl}^-]$  亦相应降低, 假定此时水相的组成为:  $\text{Co}^{2+}$  0.72 g/L,  $\text{Ni}^{2+}$  29.34 g/L,  $\text{Cl}^-$  140.5 g/L, 再按相比法做萃取平衡等温线 2, 可算作平衡等温线 1 的细(下)部放大图。按 McCabe-Thiele 图解法求出理论级数为 6, 即含  $\text{Co}^{2+}$  15 g/L,  $\text{Ni}^{2+}$  30 g/L,  $\text{Cl}^-$  160 g/L 的料液, 用 0.8 mol/L 季铵经 6 级逆流萃取,  $\text{Co}^{2+}$  可降到 0.02 g/L 以下, 而  $\text{Ni}^{2+}$  基本上不变。在萃余液中镍钴比可达 1000 以上, 完全满足生产优级工业硫酸镍、氧化镍的工艺要求。

## 2.7 洗镍

虽然镍在萃取过程中基本上不被萃取, 负

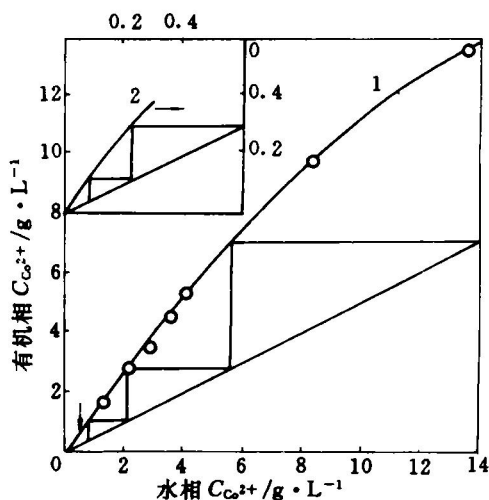


图4 萃取平衡等温线

1— $C_{\text{Co}^{2+}} = 18.10 \text{ g/L}$ ,  $C_{\text{Ni}^{2+}} = 29.86 \text{ g/L}$ ,  
 $C_{\text{Cl}^-} = 159.0 \text{ g/L}$ ; 2— $C_{\text{Co}^{2+}} = 0.72 \text{ g/L}$ ,  
 $C_{\text{Ni}^{2+}} = 29.34 \text{ g/L}$ ,  $C_{\text{Cl}^-} = 140.5 \text{ g/L}$

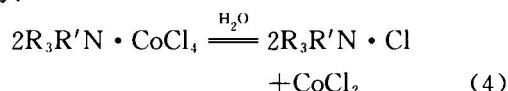
荷有机相中仍含少许镍( $<0.5 \text{ g/L}$ )。这主要是有机相夹带所致,因此洗涤是很容易的。为了减少洗镍时钴的损失,洗涤剂中需要含一定浓度的 $\text{Cl}^-$ 。当洗涤剂中的 $[\text{Cl}^-]$ 增加时,有机相中钴的洗脱率明显下降,而对镍的洗涤效率影响却不大。例如 $[\text{Cl}^-]$ 分别为0、3.74、5.34 mol/L时,镍洗涤效率分别为100%、94.3%、90.7%,钴洗脱率分别为99.8%、53.4%、12.9%。 $[\text{Cl}^-]$ 对洗涤的影响和萃取一样,都是 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 形式络阴离子的差异引起的。

对一定的负荷有机相而言,只要洗涤液中的 $[\text{Cl}^-]$ 固定不变,洗涤液中的 $\text{Co}^{2+}$ 总有一个平衡浓度。若洗涤液中的 $[\text{Co}^{2+}]$ 低于该平衡浓度,负荷有机相中的钴就要被洗脱。反之,洗涤液中的 $\text{Co}^{2+}$ 被有机相萃取,直到达到新的平衡为止。而洗涤液中的 $[\text{Co}^{2+}]$ 对镍的洗涤效率影响不大,当洗涤液中的 $[\text{Co}^{2+}]$ 高达10 g/L时,镍的洗涤效率仍达90%以上。在简单逆流萃取流程中,洗涤液中的 $\text{Co}^{2+}$ 应维持在平衡浓度,循环使用以提高钴的回收率。

洗涤液中 $[\text{Ni}^{2+}]$ 高达一定程度,会影响洗镍效率,而不影响钴的洗脱率,主要是有机相夹带含镍高的洗涤液所致,因此洗涤液的循环使用受到洗涤液中 $[\text{Ni}^{2+}]$ 的限制,在工艺流程中需要定期除去洗涤液中的镍。换句话说,在流程设计上应有排镍工序,根据产品的不同要求,定期排出部分循环洗涤液,以降低洗涤液中的 $[\text{Ni}^{2+}]$ ,保证较高的洗镍效率。

## 2.8 反萃取

季铵萃取钴主要受水相中的 $[\text{Cl}^-]$ 的控制,只要降低水相的 $[\text{Cl}^-]$ ,即可促使(2)式向左进行将 $\text{CoCl}_2$ 反萃下来。用纯水反萃,一级反萃率大于98%。负荷有机相是按下式被水反萃的:



反萃比较容易是季铵萃取分离钴、镍的第三个特点,可不消耗酸、碱而获得纯净的氯化钴溶液。

以相比法做反萃平衡等温线(图5),用作

图法求其理论级数为2。当负荷有机相含钴为7 g/L,反萃相比 $A/O=(7\sim 8)/1$ ,2级逆流反萃,负荷有机相中的钴可降到0.2 g/L以下,水相中的钴可富集到50~60 g/L。

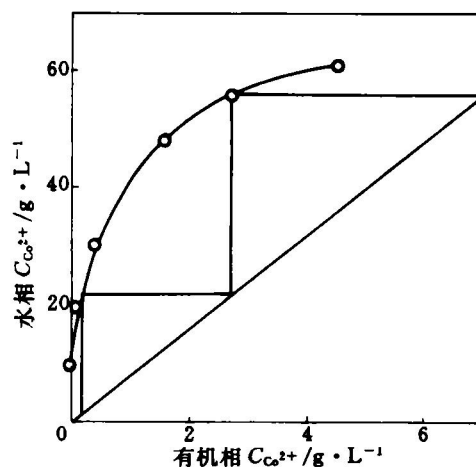


图5 反萃平衡等温线

(有机相:  $C_{\text{Co}^{2+}} = 10.15 \text{ g/L}$ ;  $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0.34 \text{ g/L}$ )

表2列出以不同浓度的氯化钴溶液为反萃剂时的反萃结果。随反萃剂中 $[\text{Co}^{2+}]$ 的增加,反萃率明显下降。当 $[\text{Co}^{2+}] > 75 \text{ g/L}$ 时,钴的反萃率仅为1%左右;当 $[\text{Co}^{2+}] \approx 30 \text{ g/L}$ 时,钴的反萃率 $> 85\%$ 。流程中可采用适当浓度的氯化钴溶液为反萃剂,经4~5级逆流反萃,采用大相比( $A/O=10$ ),水相中的钴可富集到70~80 g/L。利用氯化钴结晶的部分母液作反萃剂,这既可保证钴的回收率,又可降低蒸发时的能耗。

表2 氯化钴浓度对反萃的影响

| 反萃前液<br>$\text{Co}^{2+} / \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | 反萃后液<br>$\text{Co}^{2+} / \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | 有机相中残<br>$\text{Co}^{2+} / \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | 反萃率<br>/% |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------|
| 0                                                       | 7.04                                                    | 0.15                                                     | 98.0      |
| 30.28                                                   | 36.50                                                   | 0.98                                                     | 86.4      |
| 45.42                                                   | 50.40                                                   | 2.17                                                     | 69.8      |
| 75.70                                                   | 77.30                                                   | 7.11                                                     | 1.1       |

注:负荷有机相中含钴7.19 g/L。

## 3 结论

季铵萃取分离钴镍,几乎只萃钴而不萃

镍, 不受料液中镍钴比的限制; 也不受料液 pH 值的制约; 萃取及分相速度较快, 在常温下可正常运转; 对两相流比的控制要求不高, 易于操作; 在较低的 $[\text{Cl}^-]$ 即可有效的分离钴镍。特别适合处理低钴高镍的溶液。

由于钴的萃取率是水相 $[\text{Cl}^-]$ 的函数, 只要使洗涤剂维持较高的 $[\text{Cl}^-]$ , 既可达到洗镍的目的, 又使钴保持较高的回收率。相反, 降低反萃剂中的 $[\text{Cl}^-]$ , 负荷有机相中的钴很容易被反萃, 用纯水一级反萃, 钴的反萃率 $>98\%$ 。在适当条件下可使钴富集到 70 g/L 以上, 且为不含 HCl 的纯氯化钴溶液。反萃后的有机相不必再生即可返回萃取。

季铵萃取时不必加碱制皂, 反萃时也无需

耗酸, 对环境温度要求亦不高。整个萃取过程酸碱消耗少, 能耗低, 操作费用低。

### 参考文献

- 1 包尔巴特 В Ф, 列什 И Ю(著). 东北工学院有色金属冶炼教研室(译), 镍、钴冶金新方法. 北京: 冶金工业出版社, 1981: 288—312.
- 2 朱 屯. 有色金属, 1986, 4: 28.
- 3 Seeley F, Crouse D. J Chem Engng Data, 1966, 11(3): 426.
- 4 Good M L *et al.* J Inorg Nucl Chem, 1962, 24: 1183.
- 5 Sato T *et al.* J Appl Chem Biotechnol, 1975, 25(1): 63.
- 6 Sato T *et al.* Anal chim Acta, 1970, 49: 463.