**螯合树脂Monophos去除硫酸钴溶液中痕量铁的热力学分析**

**doi**：10.3969/j.issn.1007-7545.2018.08.002

杨斌，王广欣，赵云超，杜更新

（河南科技大学 材料科学与工程学院，高纯材料研究中心，河南 洛阳 471023）

**摘要**：研究不同吸附条件下新型螯合树脂Monophos对硫酸钴溶液中痕量铁的吸附效果，从热力学角度分析了树脂的吸附机理。结果表明，Monophos吸附除铁后，初始料液中痕量铁的浓度分别从1.1~2.1 mg/L降至0.4~0.9 mg/L，铁脱除率可达57%~63%。Monophos对料液中铁的吸附为自发的物理吸附，更符合Langmiur等温吸附模型，随着吸附温度的升高，Monophos对料液中杂质铁的吸附更充分。

**关键词**：离子交换；痕量铁；吸附热力学；钴电解精炼

**中图分类号：TF804.3 文献标志码：A 文章编号：1007-7545（2018）08-0000-00**

**Thermodynamic Analysis of Removal of Trace Iron in Cobalt Sulfate Solution with Chelating Resin Monophos**

YANG Bin, WANG Guang-xin, ZHAO Yun-chao, DU Geng-xin

(Research Center for High Purity Materials, Materials Science and Engineering College, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, Henan, China)

**Abstract：**Adsorption effect of new chelating resin Monophos on trace iron in cobalt sulfate solution was studied under different adsorption conditions. Adsorption mechanism of resin was analyzed from thermodynamics. The results show that after iron adsorption with Monophos, concentration of trace iron in initial material drops from 1.1~2.1 mg/L to 0.4~0.9 mg/L with iron removal rate of 57%~63%. Adsorption process of Monophos on solution of Fe is closely consistent with Langmiur adsorption isotherm model. Adsorption process of Fe impurities in liquid is a spontaneous and endothermic physical adsorption. Adsorption of Monophos on iron impurities in liquid is more effective with rise of adsorption temperature.

**Key words：**ion exchange; trace iron; adsorption thermodynamics; cobalt electro-refining

高纯钴具有优良的磁性能及导电性，纯度在5N以上的高纯钴主要作为集成电路接触层的关键材料使用[1-4]。目前生产5N以上高纯钴的方法主要以电解精炼为主，而如何有效降低电解钴盐料液中杂质铁的含量是目前制备5N以上高纯钴的技术关键之一[5]。化学沉淀法和溶剂萃取法是目前常用的从钴盐溶液中去除铁的方法[6-8]。但是，化学沉淀法除杂过程需要高温高压条件，且产生的含铁沉淀相较难与溶液分离，而采用溶剂萃取法则容易发生料液的乳化导致萃取剂及料液的损失[9-11]。此外，上述两种方法对钴盐料液中痕量铁的去除效果均不够理想，无法满足制备纯度5N以上电解钴所需的料液纯度要求。

研究表明，采用离子交换法并选择合适的离子交换树脂可有效去除钴盐料液中的痕量铁。钟晓亮等[12]采用Diphonix树脂对硫酸钴电解液中杂质铁进行吸附，并结合电解精炼工艺成功制备出了5N高纯钴。而赵云超等[13]采用Monophos新型螯合树脂的除铁效果更好，在最佳工艺条件下，可使硫酸钴料液中杂质铁的含量从2 mg/L降至0.4 mg/L，可完全满足制备5N以上电解钴所需的料液纯度要求，但对Monophos吸附去除料液中痕量铁的深层机理尚不明确。

基于此，本试验采用新型螯合树脂Monophos，采用离子交换法去除硫酸钴电解液中的痕量铁，系统研究不同吸附条件下树脂对硫酸钴溶液中痕量铁的吸附效果，并通过吸附热力学计算与分析，确定Monophos的吸附机理，为进一步优化电解钴盐料液中痕量铁的除杂工艺提供依据。

**1 试验**

**1.1 电解钴料液的配置及预处理**

将电子级硫酸钴（CoSO4·7H2O，Co≥20.5%）溶于超纯水中，制备得到钴浓度分别为30~70 g/L的硫酸钴溶液，控制溶液的pH约为4.5。采用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）检测料液中杂质铁的含量。不同浓度初始料液中杂质铁的含量见表1所示。

**收稿日期：**2018-03-27

**基金项目：**国家科技重大专项02专项项目（2017ZX02408003）

**作者简介**：杨斌（1986-），男，河南洛阳人，博士，讲师.

**表1 不同浓度初始料液中杂质铁的含量**

**Table 1 Concentration of iron impurities in different initial concentration of liquid**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | Co含量/(g·L-1) | Fe含量/(mg·L-1) |
| 1 | 30 | 1.107 |
| 2 | 40 | 1.462 |
| 3 | 50 | 1.751 |
| 4 | 60 | 1.903 |
| 5 | 70 | 2.108 |

**1.2 树脂预处理**

将Monophos采用超纯去离子水浸泡24 h进行预处理，然后用6 mol/L的盐酸溶液浸泡6 h进行活化处理，活化处理后的树脂经去离子水冲洗后采用pH为2的硫酸溶液进行再生处理，再生完毕后放入去离子水中备用。

**1.3 树脂的吸附热力学试验**

将表1所示不同钴含量的初始硫酸钴料液分别按脂液比1︰6与经过预处理的Monophos混合，采用加热硫酸钴料液的方式控制静态吸附试验温度分别为40、50、60 ℃，静态吸附时长6 h。采用ICP-OES测定吸附完毕后溶液中杂质铁的含量。

**2 结果与讨论**

**2.1 吸附等温曲线**

图1为不同吸附温度下，不同钴含量的初始硫酸钴料液中杂质铁的浓度以及不同吸附温度下达到吸附平衡时料液中杂质铁的浓度示意图。从图1中可以看出，当对初始料液分别在不同吸附温度下进行静态吸附并达到吸附平衡后，各初始料液中杂质铁的浓度均有了明显的下降，当吸附温度为60 ℃时，不同钴含量初始料液中杂质铁的脱除效果最佳，脱除率分别达到57%~63%。上述结果表明，采用Monophos可有效去除硫酸钴溶液中的痕量铁。



**图1 不同吸附温度下不同钴含量硫酸钴料液中吸附前及吸附平衡时杂质铁的浓度**

**Fig.1 Initial Fe concentration before adoption and at equilibrium under different cobalt concentrations and adoption temperatures**

吸附等温线是指在一定的温度下，树脂达到吸附平衡时杂质元素在树脂及料液中浓度的关系曲线[14]。达到吸附平衡时，杂质元素在树脂中的含量即为树脂的平衡吸附量。其计算公式如下：

 （1）

式中，*C*0为硫酸钴料液中杂质铁的初始浓度（mg/L）；*C*e为料液达到吸附平衡时杂质铁的浓度（mg/L）；*V*为溶液体积（mL）；*V*R为树脂体积（mL）。

基于图1中的结果，根据公式（1）可计算得到树脂的平衡吸附量*Qe*，结合*Ce*值可做出不同吸附温度下Monophos对硫酸钴料液中杂质铁的吸附等温曲线。如图2所示，吸附温度一定时，随着*Ce*的增加，当达到吸附平衡时，*Qe*也逐渐增大。同时，较高的吸附温度下，*Qe*总体呈增大趋势，说明吸附温度的升高对树脂吸附杂质铁是有利的，可初步认为Monophos对料液中杂质铁离子的吸附过程为吸热反应。从图2还可以看出，同一温度下经6 h静态吸附后树脂并没有达到吸附饱和状态，其*Qe*仍有上升的趋势。



**图2 Monophos树脂对硫酸钴料液中杂质铁的吸附等温曲线**

**Fig.2 Adsorption isotherm of Monophos on iron ion**

**2.2 等温吸附模型拟合**

Langmuir等温吸附模型是目前最经典的等温吸附模型[15-17]，目前该模型的应用范围已由最初的气固吸附逐渐推广至液固吸附过程，其表达式如下：

(2)

式中，*Qe*为平衡吸附量（mg/L）；*Qm*为单分子层最大吸附量（mg/L）；*K*L为吸附Langmuir平衡常数；*Ce*为吸附平衡时硫酸镍溶液中Fe3+浓度（mg/L）。

以1/*Qe*对1/*Ce*作图，由拟合直线的斜率和截距求得*Qm*和*K*L。

对于固体表面的吸附作用相当均匀且吸附限于单分子层时，Langnuir分子吸附模型有较好的代表性。但由于它的假设[17]具有一定的局限性，因此使用时也有一定的局限性。

除Langmuir等温吸附模型外，目前较为常用的描述吸附平衡行为的模型还包括Freundlich吸附等温模型，该模型是基于吸附剂在多相表面上的吸附而建立的经验公式[18-19]，其表达式为：

（3）

式中，*Qe*为平衡吸附量（mg/L）；*Ce*为吸附平衡时溶液中Fe3+浓度（mg/L）；*K*f、*n*为Freundlich吸附常数。*n*值表明溶液浓度与吸附过程之间的非线性程度，*n*=1为线性，*n*＜1为化学吸附过程，*n*＞1为物理吸附过程。

将图2中的数据分别带入上述2种等温吸附模型中，并获得了如图3所示的拟合曲线。表2列出了2种模型的拟合参数。

 

**图3 Monophos树脂等温吸附Langmuir模型(a)和Freundlich模型(b)拟合曲线**

**Fig.3 Plots of isotherm adsorption model for Langmuir (a) and Freundlic (b)**

**表2 Monophos树脂等温吸附模型的拟合参数**

**Table 2 Correlated parameters of isotherm adsorption model**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *T*/℃ | Langmuir拟合 | | | | Freundlich拟合 | | | |
| 方程 | *K*L | *Q*m | *R*2 | 方程 | *K*f | *n* | *R*2 |
| 40 | 1/*Qe*=0.48834/*Ce*+0.64461 | 1.32 | 4.84 | 0.923 5 | ln *Qe*=1.53772ln *Ce*+1.27563 | 3.58 | 0.65 | 0.922 3 |
| 50 | 1/*Qe*=0.19866/*Ce*+0.43507 | 2.19 | 93.89 | 0.924 4 | ln *Qe*=0.89318ln *Ce*+1.55076 | 4.72 | 1.12 | 0.909 5 |
| 60 | 1/*Qe*=0.12250/*Ce*+0.35892 | 2.93 | 43.91 | 0.877 4 | ln *Qe*=0.81680ln *Ce*+1.90497 | 6.72 | 1.22 | 0.857 9 |

由图3及表2可以看出，在不同的吸附温度下，采用Langmuir等温吸附模型获得的拟合相关系数*R*2均大于Freundlich等温吸附模型，说明Langmuir等温吸附模型更适合描述Monophos对硫酸钴溶液中的杂质铁离子的吸附。此外，随着吸附温度的升高，Freundlich等温吸附模型中*n*值由0.65升至1.22，表明树脂的吸附过程随吸附温度的升高逐渐由化学吸附转为物理吸附。这可能是由于温度的升高导致树脂表面活性位点的增加，从而引起吸附剂—吸附质的相互作用减少。

**2.3 热力学函数计算**

由范特霍夫方程[20]知：

（4）

（5）

方程中*K*L为Langmuir平衡常数，*△H*为标准反应焓(kJ/mol)；*△S*为标准反应熵(kJ·mol-1·K-1)；*△G*为标准反应吉布斯自由能(kJ/mol)；R为气体常数，8.314 J/(mol·K)；*T*为温度(K)。

根据表2中不同温度下的Langmuir常数*K*L，可得ln *K*L~1/*T*曲线，如图4所示。基于公式（4）和（5），经计算可得热力学参数如表3所示。



**图4 ln *KL*~1/*T*曲线**

**Fig.4 Plot of ln *KL*~1/*T***

**表3 Monophos吸附铁离子的热力学参数**

**Table 3 Thermodynamic parameters of adsorption of iron ions by Monophos**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *T*/K | *△H*/(kJ·mol-1) | *△S*/(kJ·mol-1·K-1) | *△G*/(kJ·mol-1) | *R*2 |
| 313 | 34.61 | 0.113 | -0.722 5 | 0.963 0 |
| 323 | -2.105 1 |
| 333 | -2.976 2 |

从表3得出，Monophos在对硫酸钴溶液中杂质铁离子的吸附过程中，其吸附自由能能变*△G*<0，故可判定该树脂对杂质铁离子吸附过程是自发的，溶液中的杂质铁离子会主动和Monophos上的氢离子发生交换反应；Monophos吸附过程中△*H*>0，可以判定该吸附过程为吸热过程，吸附温度的升高可有效促进吸附过程的进行，这与吸附试验中吸附温度对树脂吸附铁离子的影响规律是一致的；通过热力学函数计算得到系统的吸附熵变*△S*>0，表明Monophos对硫酸钴溶液中杂质铁离子吸附过程是混乱度增加的过程。

**3 结论**

1）Monophos吸附硫酸钴溶液中杂质铁的过程为物理吸附过程且具有很好的吸附效果，更适宜采用Langmiur等温吸附模型描述。

2）Monophos树脂对杂质铁离子的吸附是自发的、吸热、熵增的过程，温度的升高会促进吸附反应的进行。

**参考文献**

[1] 郎书玲，张力，陈松，等. 高纯钴制备工艺研究[J]. 稀有金属，2010，34(6)：911-918.

[2] 罗岁斌，张力，陈松，等. 高纯钴的制备[J]. 稀有金属快报，2006(12)：8-13.

[3] 邵玲，王广欣，赵学义. 一种高纯钴靶材的制备方法：CN103898459A[P]. 2014-07-02.

[4] CAO Y，YANG B，YANG X. Controlled morphologies and intrinsic magnetic properties of chemically synthesized large-grain FeCo particles[J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism，2015，28(6)：1863-1869.

[5] WANG G X，HYDOCK D M，LEHMAN J. Method for processing metals：US6818119[P]. 2004-11-16.

[6] 李英，张利华，郭胜惠，等. P507微乳液膜萃取分离钴镍研究[J]. 有色金属工程，2016，6(6)：40-44.

[7] 翟秀静. 重金属冶金学[M]. 北京：冶金工业出版社，2011：352-362.

[8] 汪菊香. 双萃取剂浸渍树脂分离硫酸体系中镍钴的研究[D]. 北京：北京有色金属研究总院，2016.

[9] 刘军深，蔡伟民. 萃淋树脂技术分离稀散金属的研究现状及展望[J]. 稀有金属与硬质合金，2003，31(4)：36-39.

[10] 刘训兵. 用含钴废料直接生产高纯度电子级硫酸钴的方法：CN102061390A[P]. 2011-05-18.

[11] 杨仁武，陈红星. 一种萃取净化钴溶液中镉制取高纯钴溶液的方法：CN101629240[P]. 2010-01-20.

[12] 钟小亮，王广欣. 一种生产高纯钴的方法：CN102206761[P]. 2011-10-05.

[13] 赵云超，杨斌，王广欣，等. 用螯合树脂Monophos去除硫酸钴溶液中痕量铁试验研究[J]. 湿法冶金，2017，36(5)：401-404.

[14] 苏会东，黄维华. D113大孔树脂吸附Ni2+的动力学与热力学研究[J]. 环境科学与技术，2009，32(10)：49-52.

[15] 段晓玲，王为国，王存文，等. D001树脂吸附铁离子后的脱附研究[J]. 工业用水与废水，2011，42(3)：64-67.

[16] 赵美姿. 树脂吸附H酸的吸附机理及应用研究[D]. 天津：南开大学，2007.

[17] 赵云超. 高纯钴制备工艺研究[D]. 河南洛阳：河南科技大学，2017.

[18] 相波，李义久. 吸附等温式在重金属吸附性能研究中的应用[J]. 有色金属，2007，59(1)：77-80.

[19] 王宜辰. Freundlich吸附等温式的理论推导[J]. 鲁东大学学报(自然科学版)，1993(4)：76-78.

[20] PAN B，CHEN X. Preparation of an aminated macroreticular resin adsorbent and its adsorption of p-nitrophenol from water[J]. Journal of Hazardous Materials，2006，137(2)：1236-40.