

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.05.005

P204-TBP 协萃体系从高浓度硫酸钴溶液中萃取分离 Mn 和 Ca

徐靖宸,肖超,罗进爱,高立刚

(桂林理工大学材料科学与工程学院,广西桂林 541004)

摘要:针对从高浓度硫酸钴料液中分离钴锰相关研究较少的问题,采用 P204 与 TBP 形成的混合萃取体系从工业高浓度硫酸钴溶液中萃取分离 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} ,考察了萃取平衡 pH、TBP 体积分数、萃取相比、有机相皂化度对 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 萃取率的影响,并通过对有机相的洗涤来分离 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 。结果表明,以 25% P204+10% TBP 为萃取剂,65%煤油为稀释剂,在水相平衡 pH 为 3.7,皂化率为 45%和相比 O/A 为 1:2 的条件下, Ca^{2+} 、 Co^{2+} 及 Mn^{2+} 的萃取率分别为 88.1%、69.8%和 19.3%;再以 30 g/L 硫酸锰溶液为洗涤液,在水相平衡 pH 为 3.5、相比 O/A 为 20:1、洗涤级数为 4 的洗涤条件下,负载有机相中 Mn^{2+} 浓度为 7.14 g/L, Ca^{2+} 和 Co^{2+} 浓度分别仅为 0.05 g/L 和 0.14 g/L。该工艺有效实现了高浓度硫酸钴溶液中钴、锰、钙的分离。

关键词:硫酸钴溶液;P204;TBP;萃取;分离;Mn;Ca

中图分类号:TF816;TF804.2

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)05-0025-06

Extraction and Separation of Mn and Ca from High Concentration Cobalt Sulfate Solution with P204-TBP Co-extraction System

XU Jing-chen, XIAO Chao, LUO Jin-ai, GAO Li-gang

(School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: To address relatively few research issues related to separation of cobalt and manganese from high-concentration cobalt sulfate feed solution, process to extract and separate Ca^{2+} , Co^{2+} and Mn^{2+} from industrial high-concentration cobalt sulfate solution with mixed extraction system formed by P204 and TBP was studied. Effects of extraction equilibrium pH value, volume fraction of TBP, extraction phase ratio, and degree of saponification of organic phase on extraction rate of Ca^{2+} , Co^{2+} and Mn^{2+} were investigated. Ca^{2+} , Co^{2+} and Mn^{2+} were separated via washing organic phase. The results show that extraction rate of Ca^{2+} , Co^{2+} and Mn^{2+} is 88.1%, 69.8% and 19.3%, respectively under the conditions including 25% P204+10% TBP as extractant, 65% kerosene as diluent, equilibrium pH value of water phase of 3.7, saponification rate of 45%, and O/A=1:2. With 30 g/L manganese sulfate solution as washing solution, and under washing conditions including equilibrium pH value of water phase of 3.5, O/A=20:1, and washing series of 4, concentration of Mn^{2+} in loaded organic phase is 7.14 g/L, concentration of Ca^{2+} and Co^{2+} is only 0.05 g/L and 0.14 g/L. This process effectively realizes separation of cobalt, manganese and calcium in high-concentration cobalt sulfate solution.

Key words: cobalt sulfate solution; P204; TBP; extraction; separation; Mn; Ca

收稿日期:2020-12-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51741403)

作者简介:徐靖宸(1994-),男,山西大同人,硕士研究生;通信作者:肖超(1984-),男,湖南衡阳人,博士,工程师

近年来,随着新能源产业的不断发展与进步,越来越多种类的电池被研发并应用于人们的生产生活中,其中锂电池因为具备电压高、安全性能好、循环使用寿命长等特点而被广泛应用,但随之而来的废旧锂电池数量也急剧增加。废旧锂电池的正极材料中含有大量的镍、钴、锰等有色金属,具有较高的回收价值。因此从废旧电池材料中回收这些有色金属,实现资源合理化应用,将产生显著的经济效益和环境效益,意义重大^[1]。

现在对废旧三元电池正极材料中有价金属的回收方式可以分为湿法和干法(火法),湿法中钴锰回收的主要途径有混合沉淀和溶剂萃取^[2]。其中混合沉淀法是将金属元素形成氢氧化物混合沉淀来实现分离^[3],但存在分离不彻底、分离后的氢氧化物需要二次分离等缺点。而溶剂萃取法直接可以得到纯的单化合物^[4]。由于溶剂萃取法具有流程短(不需要二次分离)的优势,被广泛应用于工业生产。

目前,我国常用的萃取剂分为四类:磷(膦)酸类萃取剂(P204, P507, Cyanex272, DDPA, OPPA)^[5-9]、胺类萃取剂(N235^[10], Aliquat336^[11])、酮肟类萃取剂(LIX984N^[12])和混合萃剂(协同萃取)。这些萃取剂中大部分对钴都有很强的亲和力,可用于从料液中萃取钴,实现钴与锰的分离^[13]。其中P204分离铁、铝、锰、铜等离子的效果比较理想^[14]。李强等^[15]研究了P204萃取酸浸液中锌、镉、铁等杂质。王成彦等^[16]研究了各因素对P204萃取分离Ca²⁺、Co²⁺、Mn²⁺的影响。关于从钴锰浓度相接近的溶液中分离钴锰的萃取工艺已经成熟,但对于从高浓度含钴溶液中萃取除去少量锰的研究却鲜有报道。

本研究通过对萃取平衡pH、P204、TBP体积分数、萃取相比、有机相皂化率等对Ca²⁺、Co²⁺、Mn²⁺萃取率的影响,研究发现P204-TBP萃取剂在萃取分离钴锰的效果优于单一P204萃取剂,通过对负载有机相的洗涤实现了Mn-Co的深度分离。本研究为萃取法实现高浓度硫酸钴溶液中分离钴锰提供了新方法。

1 试验部分

1.1 原料、试剂与仪器

试验所用的萃取剂为P204+TBP;稀释剂为磺

化煤油;氢氧化钠、硫酸、盐酸均为分析纯。

硫酸钴锰料液由某新能源企业提供。主要成分(g/L):Co²⁺ 60.00、Mn²⁺ 1.81、Ca²⁺ 0.50。

试验及分析仪器:分液漏斗(250、500 mL)、电位pH计、电感耦合等离子光谱发生仪(Optima 8000)。

1.2 试验方法

取一定体积的P204和TBP混合,再与磺化煤油混合均匀得到有机相,用氢氧化钠对有机相进行皂化。取一定体积皂化后的有机相与一定体积的硫酸钴锰料液倒入分液漏斗中,摇晃一定时间后,静置分相。将萃取后的负载有机相再用洗涤液进行洗涤。实现进一步分离。

采用原子吸收光谱仪和电感耦合等离子光谱发生仪分析负载有机相中Ca²⁺、Co²⁺、Mn²⁺的质量浓度,并计算出各元素的萃取率。

1.3 数据的分析与处理

杂质元素的洗涤率为水相中金属离子的质量占有机相中金属离子的质量的百分比;萃取率为萃取后有机相中金属离子的质量与水相中金属离子质量的百分比;元素的分配比 D_A 为被萃金属A在有机相中的浓度占水相中浓度的百分比;A和B两种金属的分离系数 $\beta_{(A/B)} = D_A/D_B$ 。

2 试验结果与讨论

2.1 TBP含量对各元素萃取率的影响

在25%P204-TBP为复合萃取剂,煤油为稀释剂,皂化率为10%,水相平衡pH=3.7,TBP体积分数为0~20%,相比O/A=1:3,搅拌时间10 min的条件下,不同TBP含量与萃取率及萃取分离系数的关系如图1所示。随着TBP体积分数的增大,复合萃取剂对钴、锰、钙的萃取率均有不同的变化。钙的波动最大,在TBP体积浓度为10%达到最大值94.6%,这是因为,TBP与P204协同萃取与钙离子反应,使Ca²⁺几乎完全被萃取。TBP体积分数对锰和钴的萃取率影响不大,在TBP体积浓度为10%时,锰的萃取率为36.6%,钴的萃取率为14.6%。在试验范围内,Ca²⁺、Co²⁺、Mn²⁺的分离系数随着TBP体积分数的变化规律与萃取的规律相似, $\beta_{(Ca/Co)} > \beta_{(Mn/Co)}$,在TBP体积分数为10%时, $\beta_{(Ca/Co)} = 87.06$, $\beta_{(Mn/Co)} = 3.1$,综合考虑,TBP浓度选择10%。

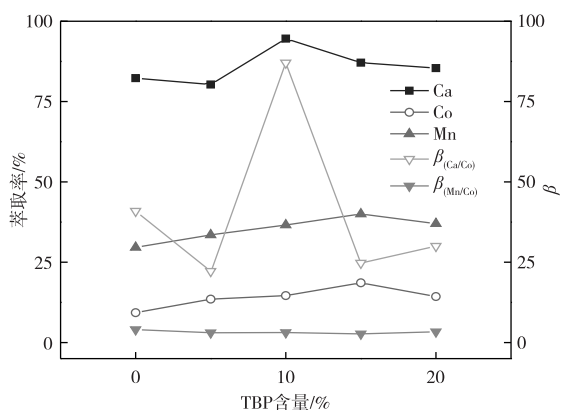


图1 TBP含量对各元素萃取率及萃取分离系数(β)的影响

Fig. 1 Effects of TBP content on extraction rate of each element and extraction separation coefficient(β)

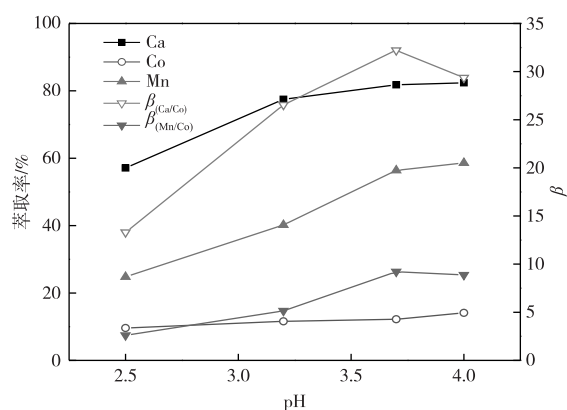


图2 料液平衡pH对各元素萃取率及萃取分离系数(β)的影响

Fig. 2 Effects of pH value of material-liquid balance on extraction rate of each element and extraction separation coefficient(β)

2.2 料液平衡pH对各元素萃取率的影响

选择 25% P204 + 10% TBP 为复合萃取剂, 65% 煤油为稀释剂, 皂化率 45%, O/A = 1 : 3, 盐酸为 pH 调节剂, 萃取温度 30 °C, 搅拌时间 10 min 的条件下, 得到的初始水相平衡 pH 与萃取率及萃取分离系数的关系见图 2。结果表明, P204 + TBP 混合萃取剂能从硫酸钴锰溶液中同时萃取 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} , 萃取率由高至低为 $Ca^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+}$ 。随着水相平衡 pH 的增大, P204 混合萃取剂对钴、锰、钙的萃取率逐渐增大, 当 pH = 4 时, 锰的萃取率达到最高 58.6%。在 pH 为 3.3~4 时 Ca^{2+} 萃取率曲线趋于平缓, 在 pH = 4 时最高为 82.4%。而钴的萃取率随 pH 的变化相对来说不是很明显, 在 pH = 4 时最高, 为 14.1%。分离系数 $\beta_{(Ca/Co)}$ 随着 pH 的增大而增大, 在 pH = 3.7 时达到最大值 32.21, $\beta_{(Mn/Co)}$ 相对变化较小, 在 pH = 3.7 时最大为 9.21。说明 pH = 3.7 时钙与钴、锰与钴分离效果最好。

2.3 萃取相对各元素萃取率的影响

图 3 表示在 25% P204 + 10% TBP 为萃取剂, 65% 煤油为稀释剂, 皂化率 45%, 平衡水相 pH = 3.7 的条件下, 有机相和水相的体积比 O/A 与 P204 + TBP 协同萃取钴、锰、钙的萃取率及萃取分离系数之间的关系。随着 O/A 的增大, 复合萃取剂对钴、锰、钙的萃取率随之增大, 当 O/A = 2 : 1 时, 钴、锰、钙的萃取率均达到最大。从萃取分离系数中可以明显看出, 在相比为 1 : 2 时达到最大值 $\beta_{(Ca/Co)} = 31$, $\beta_{(Mn/Co)} = 9.63$, 能够更好地实现钙与锰、钴与锰的有效分离。所以选择 O/A = 1 : 2。

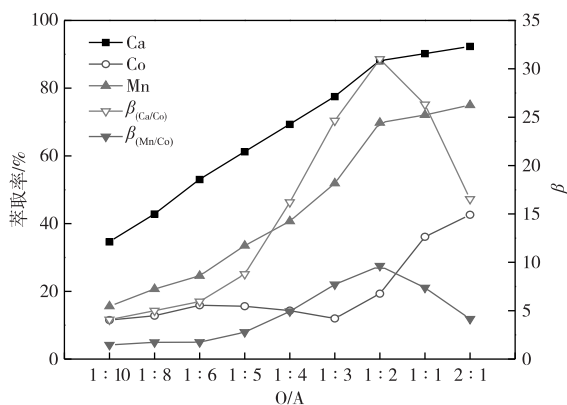


图3 相比对各元素萃取率及萃取分离系数(β)的影响

Fig. 3 Effects of O/A on extraction rate of each element and extraction separation coefficient(β)

2.4 皂化率对各元素萃取率的影响

在 25% P204 + 10% TBP 为萃取剂, 65% 煤油为稀释剂, O/A = 1 : 2, 水相 pH = 3.7, 搅拌时间 10 min 的条件下, 皂化率与 P204 + TBP 协同萃取钴、锰、钙的萃取率及萃取分离系数的关系见图 4。随着皂化率的增大, 复合萃取剂对钴、锰、钙的萃取率影响比较明显, 其中, 锰的变化率最大, 在皂化率为 45% 时, 锰萃取率达到最大值 69.8%, 此时钙的萃取率也达到最大值 88.1%, 钴的萃取率为 19.3%。而钙与锰、钴与锰的分离系数与萃取率变化相同, 随着皂化率的增大, 分离系数也越来越大。所以在 45% 的皂化率时钴、锰分离得最好, 我们选取皂化率为 45%。

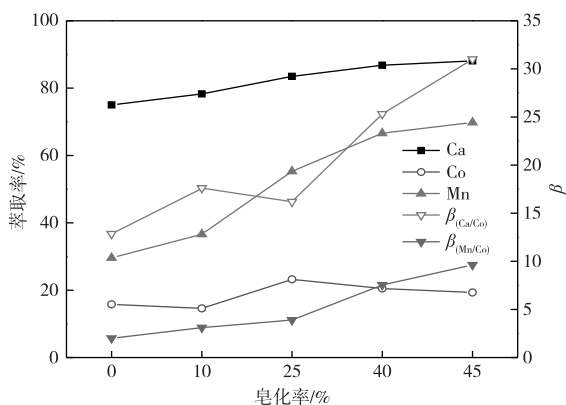


图4 皂化率对各元素萃取率及萃取分离系数(β)的影响

Fig. 4 Effects of saponification rate on extraction rate of each element and extraction separation coefficient(β)

2.5 洗涤相对各元素洗涤率的影响

取满负载有机相与 30 g/L 的硫酸锰洗涤液进行反应,反应 pH 为 3.5,改变相比 O/A,得到不同洗涤相比与洗涤率的关系如图 5 所示。钙和钴的洗涤率随着 O/A 的增大逐渐降低,在 O/A = 10 : 1 后,钙的洗涤率趋于平缓,是因为钙离子浓度的降低,洗涤效果越来越不明显。钴元素的洗涤率随着 O/A 的增大越来越低,锰元素正好相反,随着相比的增大越来越大。这是因为硫酸锰洗涤液中的锰元素将有机相中的钴元素置换下来。后续还有级数的研究,所以洗涤相比选取 20 : 1。

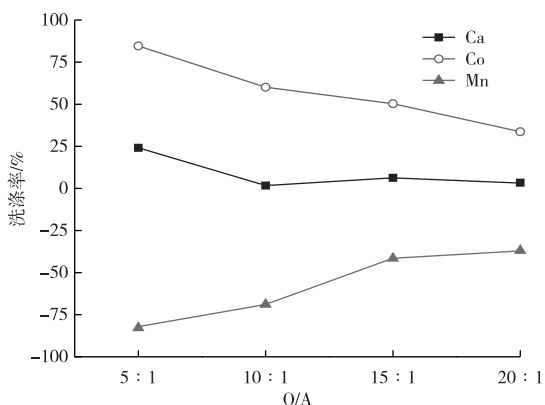


图5 洗涤相对各元素洗涤率的影响
Fig. 5 Effects of washing ratio on washing rate of each element

2.6 洗涤级数对各元素洗涤率的影响

取满载有机相与 30 g/L 的硫酸锰洗涤液进行反应,反应 pH 为 3.5, O/A = 20 : 1, 改变洗涤级数

(1~4 次),得到不同洗涤级数与洗涤率的关系如图 6 所示。随着洗涤次数的增加,钙和钴的洗涤率逐渐下降,最后趋于平缓,是因为洗涤次数增加后,有机相中的钙和钴元素含量越来越少,洗涤难度越来越大,洗涤率相应降低。锰元素与钴元素形成置换,锰元素进入有机相,在洗涤后期溶液中锰离子浓度增高,有机相负载达到饱和,相对应的洗涤率增幅越来越缓慢,最后趋于平缓。所以洗涤级数选择 4 次。

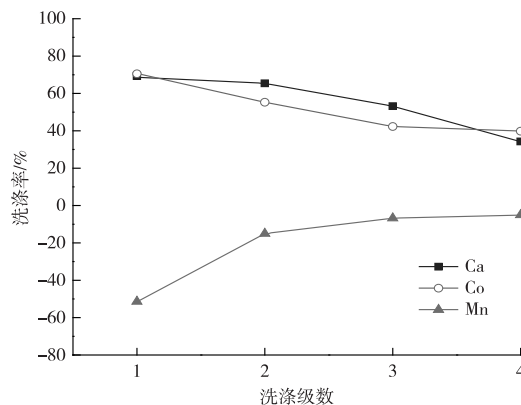


图6 洗涤级数对各元素洗涤率的影响
Fig. 6 Effects of washing series on washing rate of each element

2.7 反萃相对各元素反萃率的影响

该萃取体系反萃比较容易实现。洗涤后,负载有机相中金属含量大约为(g/L): Ca^{2+} 0.05、 Co^{2+} 0.14、 Mn^{2+} 7.14。图 7 为洗涤后的负载有机相用 36 g/L 的盐酸溶液进行反萃,改变相比 O/A,温度为 30 °C,反萃级数为 1,得到的反萃相比与反萃率之间的关系曲线。随着反萃相比的增大,钴、锰、钙的反萃率逐渐降低,这是因为,相比增大,有机相增多,相应的金属离子浓度增多, Cl^- 数量不变的情况下,剩余离子浓度增大,反萃率下降。反萃相比为 2 : 1 时各元素反萃率最高,钴、锰、钙的反萃率分别为 65.9%、59.7%和 45.3%。相比 2 : 1 与 3 : 1 反萃率相差不是很大,考虑经济因素与洗涤级数的变化,选择反萃相比为 3 : 1。

2.8 反萃级数对各元素反萃率的影响

洗涤后的负载有机相用 36 g/L 的盐酸溶液进行反萃, O/A = 3 : 1, 温度为 30 °C, 不同反萃级数时的反萃率曲线见图 8。随着反萃级数的增加,钴、锰、钙的反萃率逐渐增高,最终在级数为 3 之后趋于平缓。这是因为,级数增加,金属离子数量不变, Cl^- 增加, 剩余离子浓度减小,反萃率增大。在反萃级数为 4 时反萃率最高,钴、锰、钙的反萃率分别为

99.84%、99.69%和99.54%。洗涤级数3与4相差很小,所以选择洗涤级数为3。

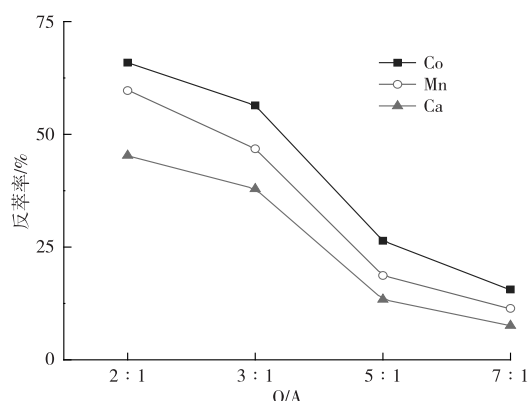


图7 反萃相比对各元素反萃率的影响

Fig. 7 Effects of stripping O/A on stripping rate of each element

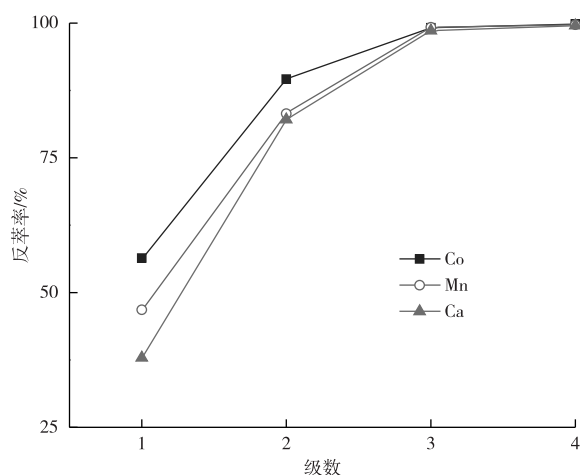


图8 反萃级数对各元素反萃率的影响

Fig. 8 Effects of stripping series on stripping rate of each element

3 结论

1) P204+TBP 协萃体系从高浓度硫酸钴溶液中萃取 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 比单一 P204 的萃取效果更加明显。最优萃取条件为:有机相组成 25%P204+10% TBP+65%磺化煤油、皂化率 45%、料液平衡 pH=3.7、相比 O/A=1:2、萃取时间 10 min,得到负载有机相再用 30 g/L 硫酸锰溶液洗涤,洗涤相比 O/A=20:1,洗涤级数 4 级,得到的有机相中 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 浓度分别为 7.14、0.05、0.14 g/L。

2) 在 Co^{2+} 浓度与 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 离子浓度相差较大, Co^{2+} 浓度较高的溶液中,使用 P204+TBP 协萃

体系分离金属离子的难易程度为 $Ca^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+}$ 。

3) 相比于传统的 P204 溶剂萃取体系,本试验中 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 可以同时被萃取出来,不需要分步萃取。

4) 萃取完成后的有机相中,通过硫酸锰溶液洗涤,可以更好地实现 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 的分离,再通过反萃得到单一金属离子的产物,同时有机相可以重复使用,形成一个循环体系。

参考文献

- [1] 卫寿平,孙杰,周添,等.废旧锂离子电池中金属材料回收技术研究进展[J].储能科学与技术,2017,6(6):1196-1207.
WEI S P, SUN J, ZHOU T, et al. Research development of metals recovery from spent lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2017,6(6):1196-1207.
- [2] ROBIN H, ROBERT H, JAMES V. Selective precipitation of mixed nickel-cobalt hydroxide [J]. Hydrometallurgy, 2010,105(3):222-228.
- [3] 王立祥,付长,吕学良.锂离子电池正极材料锂镍钴锰氧化物的制备方法[J].科学技术创新,2019(20):51-52.
WANG L X, FU C, LYU X L. Preparation method of lithium nickel cobalt manganese oxide as cathode material for lithium ion batteries [J]. Science and Technology Innovation, 2019(20):51-52.
- [4] CHENG C Y, BODDY G, ZHANG W, et al. Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solutions using direct solvent extraction: Part 1: Selection of a synergistic SX system[J]. Hydrometallurgy, 2010,104(1):45-52.
- [5] YANG Y, XU S M, HE Y H. Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithium-ion battery via facile co-extraction and co-precipitation processes [J]. Waste Management, 2017,64:219-227.
- [6] CHEN L, TANG X C, ZHANG Y, et al. Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries[J]. Hydrometallurgy, 2011,108(1):80-86.
- [7] ICHLAS Z T, IBANA D C. Process development for the direct solvent extraction of nickel and cobalt from nitrate solution; aluminum, cobalt, and nickel separation using Cyanex 272[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2017,24(1):37-46.
- [8] XING P, WANG C Y, JU Z J, et al. Cobalt separation from nickel in sulfate aqueous solution by a new extractant: Di-decylphosphinic acid (DDPA) [J]. Hydrometallurgy, 2012,113-114:86-90.

- [9] MONDAL S, KUMAR V, SHARMA J N, et al. Evaluation of n-octyl(phenyl) phosphinic acid(OPPA) as an extractant for separation of cobalt(II) and nickel(II) from sulphate solutions[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 89: 66-70.
- [10] 康建壮, 钟学明, 曾鸿泽, 等. P204-N235 复合萃取剂对水中钴、镍、镁离子的萃取效果研究[J]. 南昌航空大学学报(自然科学版), 2016, 30(4): 64-69.
- KANG J Z, ZHONG X M, ZENG H Z, et al. extraction effect of cobalt, nickel and magnesium from water by complex extractant P204-N235 [J]. Journal of Nanchang Hangkong University (Natural Sciences), 2016, 30(4): 64-69.
- [11] NAYL A A. Extraction and separation of Co(II) and Ni(II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173 (1/2/3): 223-230.
- [12] 王明华, 赵辉, 孔垂宇, 等. 含 Ni^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} 的硫酸盐溶液萃取分离 Cu^{2+} [J]. 材料与冶金学报, 2017, 16(3): 186-190.
- WANG M H, ZHAO H, KONG C Y, et al. Extraction Cu^{2+} via sulfates solution containing Fe^{3+} , Mg^{2+} and Ni^{2+} [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2017, 16(3): 186-190.
- [13] SAYAR N A, FILIZ M, SAYAR A A. Extraction of Co(II) and Ni(II) from concentrated HCl solutions using Alamine 336[J]. Hydrometallurgy, 2008, 96(1): 148-153.
- [14] 徐军, 彭玲, 汪年结, 等. 废旧锂离子电池浸出液中钴离子的 P204 萃取试验研究[J]. 机电产品开发与创新, 2020, 33(5): 8-10.
- XU J, PENG L, WANG N J, et al. Experimental study on P204 extraction of cobalt ion in the leachate of waste Li-ion battery[J]. Development and Innovation of Machinery and Electrical Products, 2020, 33(5): 8-10.
- [15] 李强, 杨皓迪, 李奇勇, 等. 湿法炼锌净化钴渣酸浸液萃取除杂试验研究[J]. 湿法冶金, 2020, 39(2): 151-155.
- LI Q, YANG H D, LI Q Y, et al. Purification of acidic leaching solution of cobalt residue in zinc hydrometallurgy by solvent extraction[J]. Hydrometallurgy of China, 2020, 39(2): 151-155.
- [16] 王成彦, 王含渊, 江培海, 等. P204 萃取分离钴锰铁试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2006(5): 2-5.
- WANG C Y, WANG H Y, JIANG P H, et al. Study on separation of Mn and Fe from Co solution by using P204[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2006(5): 2-5.