

## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101643859 B

(45) 授权公告日 2011.04.20

(21) 申请号 200810118065.0

WO 2004/067787 A1, 2004.08.12, 说明书全

(22) 申请日 2008.08.07

文.

(73) 专利权人 北京有色金属研究总院  
地址 100088 北京市新街口外大街2号US 4680098 A, 1987.07.14, 说明书全文.  
US 4954466 A, 1990.09.04, 说明书全文.

(72) 发明人 陈松 张力 郎书玲 罗岁斌

审查员 姜旭峰

(74) 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理  
有限公司 11100

代理人 郭佩兰

(51) Int. Cl.

C22B 23/06 (2006.01)

C22B 3/26 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101148698 A, 2008.03.26, 说明书全文.

CN 101094926 A, 2007.12.26, 说明书全文.

CN 1861817 A, 2006.11.15, 说明书全文.

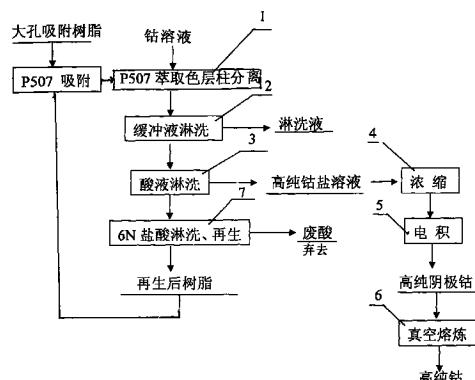
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

萃取色层分离净化钴溶液的工艺方法

(57) 摘要

一种萃取色层分离净化钴溶液的工艺方法，它包括以下工序：色层柱萃取钴溶液；缓冲体系淋洗；反萃液淋洗-浓缩得到高纯钴溶液，所述的缓冲体系淋洗的淋洗液为pH值为2~3的HAc-NaAc缓冲溶液，用缓冲淋洗液把P507萃淋树脂柱中的镍淋洗到淋洗液水相中，淋洗液的流速为色层柱空体积的1.0~1.5倍/h。本发明的P507萃取色层方法结合了液-液萃取方法的高选择性和离子交换法的多级性，强化了对钴溶液的净化能力并且具有工艺流程简单、易操作；设备产能大，投资小，化工材料的消耗量小的特点；本发明的萃取色层工艺中采用HAc-NaAc缓冲淋洗体系，确保了淋洗过程pH值的控制，提高了淋洗效率和钴的直收率，产品质量高、稳定，最终产品金属钴的纯度达到4N以上。



1. 一种萃取色层分离净化钴溶液的工艺方法，其特征在于：

它包括以下工序：

(1) 色层柱萃取钴料液：钴料液为钴的氯化物或硫酸盐溶液，料液中钴的总浓度为 5 ~ 150 克 / 升，pH 值为 4~5，其它杂质金属离子总浓度小于 1 克 / 升，萃取剂 P507 的浓度为 30~80%，色层柱的长径比为 10/1 ~ 5/1，支持体的粒径在 70~150 目的范围；

(2) 缓冲体系淋洗：所述的缓冲体系淋洗的淋洗液为 pH 值为 2 ~ 3 的 HAc-NaAc 缓冲溶液，用缓冲淋洗液把 P507 萃淋树脂柱中的镍淋洗到淋洗液水相中，淋洗液的流速为色层柱空体积的 1.0 ~ 1.5 倍 /h；

(3) 反萃液淋洗 - 浓缩得到高纯钴溶液。

2. 根据权利要求 1 所述的一种萃取色层分离净化钴溶液的工艺方法，其特征在于：反萃淋洗液为游离酸度为 0.5 ~ 4 摩尔 / 升硫酸溶液或盐酸溶液。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种萃取色层分离净化钴溶液的工艺方法，其特征在于：萃取色层净化分离后得到的高纯钴溶液经过浓缩得到含钴 50 ~ 160 克 / 升的硫酸钴或氯化钴溶液，pH 值为 2~4。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种萃取色层分离净化钴溶液的工艺方法，其特征在于：反萃液淋洗后的萃淋树脂进行再生处理。

## 萃取色层分离净化钴溶液的工艺方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及以 2-乙基己基磷酸-2-乙基己基酯 (HEHEHP、P507、PC-88A) 为萃取剂在萃取色层分离法净化钴溶液过程中采用缓冲淋洗体系得到生产高纯钴溶液的工艺方法。

### 背景技术

[0002] 制备高纯钴的关键是钴溶液的深度净化，特别是要使钴溶液中镍的含量小于 10ppm，净化后的钴溶液经过电积得到高纯阴极钴，再将高纯阴极钴经过真空熔炼得到纯度大于 4N 的高纯钴锭。

[0003] 钴溶液的净化方法主要有化学沉淀法、离子交换法和溶剂萃取法。但这些方法难以制备出镍含量小于 10ppm 的高纯钴溶液，即使进行多级数的分离也难以实现钴镍、钴铜的深度分离。

[0004] 萃取色层法具有液-液萃取中萃取剂的高度选择性，又具有离子交换法的多级性，在分离性质接近的元素上有着优良的性能，因此在湿法冶金中受到越来越多的重视。

[0005] 由于钴溶液的萃取净化过程对 pH 值有严格的要求，特别在淋洗过程中，必须严格控制柱内 pH 值，否则将严重影响分离效果，并使分离效率降低。而目前采用的萃取色层法分离工艺，常用一定 pH 值的钴溶液或硫酸、盐酸溶液作为淋洗液，通过不断淋洗负载萃淋树脂，实现对柱内的 pH 值的控制。但该工艺仍存在着柱内 pH 值控制困难、效率低和钴的直收率低等问题，成为影响其大规模工业应用的主要因素之一。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种缓冲淋洗法净化钴溶液的工艺，该工艺流程简单、易操作；设备产能大，投资小，化工材料的消耗量小的特点，本工艺还使淋洗过程 pH 值的得到控制，提高了淋洗效率和钴的直收率，产品质量高、稳定，最终产品金属钴的纯度达到 4N 以上。

[0007] 为达到上述的发明目的，本发明采用以下技术方案：本发明的整个过程要经过三个阶段，[1] 色层柱萃取钴溶液，[2] 缓冲体系淋洗 [3] 淋洗液浓缩得到高纯钴溶液。

[0008] 所述的缓冲体系淋洗的淋洗液为 pH 值为 2~3 的 HAc-NaAc 缓冲溶液，用缓冲淋洗液把 P507 萃淋树脂柱中的镍淋洗到淋洗液水相中，淋洗液的流速为色层柱空体积的 1.0~1.5 倍 /h。

[0009] 所述的色层柱的长径比为 10/1~5/1。

[0010] 萃取色层净化分离后得到的高纯钴溶液经过浓缩得到含钴 50~160 克 / 升的硫酸钴或氯化钴溶液，pH 值为 2~4。

[0011] P507 萃取色层分离的方法进行钴溶液的净化特别是钴镍、钴铜的深度分离过程中，采用缓冲淋洗体系，确保淋洗过程的 pH 值得到严格和稳定的控制，提高淋洗效率，

得到合格的高纯溶液。该溶液经过电积精炼得到高纯阴极钴（电积钴），电积钴再进行真空熔炼进一步提纯，得到纯度大于4N的高纯金属钴。

[0012] 以P507为萃取剂，大孔吸附树脂为支持体，本工艺依次采用P507萃取剂吸附制备P507萃淋树脂、缓冲体系淋洗、反萃钴、萃淋树脂的再生。

[0013] 将P507萃取剂采用皂化吸附的方式吸附在大孔吸附树脂上，制备出30%~80%（重量百分数，下同）P507萃淋树脂。

[0014] 钴料液为钴的氯化物或硫酸盐溶液，其中钴的总浓度为5~150克/升，淋洗液为pH值2~3的HAc-NaAc缓冲溶液，反萃钴淋洗液为游离酸度为0.5~4摩尔/升硫酸溶液或盐酸溶液，色层树脂再生液为6摩尔/升的盐酸溶液。萃取色层净化分离后得到的高纯钴溶液经过浓缩得到含钴50~160克/升的硫酸钴或氯化钴溶液，pH值为2~4。经过电流密度为300A/m<sup>2</sup>的恒电流电解，温度30~60℃，钛涂钉板做阳极，钛板做阴极，在阴极上沉积得到电积阴极钴。电积阴极钴经过真空熔炼得到纯度大于4N的高纯钴锭，熔炼温度大于1495℃，真空间度10<sup>-3</sup>~10Pa。

[0015] 萃取色层法分离净化钴溶液原料的制备方法是本领域所属技术人员所共知的。第一种方法是将工业级或试剂硫酸钴或氯化钴溶解在水中，加入盐酸或硫酸调整pH值；第二种方法是将金属钴或钴粉加入定量的盐酸或硫酸溶解得到钴料液；第三种方法是将含钴的金属或合金加入定量的盐酸或硫酸溶解得到钴料液。得到的料液为的硫酸钴或氯化钴溶液，得到得溶液钴含量为5~150克/升。

[0016] 萃取色层法净化钴溶液过程中的P507萃淋树脂的制备方法是使用大孔吸附树脂，最好是对油性物质有较高选择性的大孔吸附树脂（市场有售），在搅拌的条件下对P507萃取剂进行吸附，制备出所需含量的P507萃淋树脂。

[0017] 在本发明中的萃取色层法分离净化钴溶液的体系中影响钴镍、钴铜、钴锌等钴与其他金属离子分离的因素很多，它们是萃取色层柱的长径比、支持体的粒径及孔隙率大小，淋洗液的pH值和流出体积；P507萃取剂的浓度；料液中钴和其它金属离子的浓度和酸度等因素。

[0018] 当其他因素固定，随着萃取剂P507浓度的增大，萃取分离系数β值也增大，若萃取剂P507的浓度小于30%，萃取容量小，产能低；萃取剂P507的浓度大于80%，支持体吸附量饱和，所以萃取剂P507的浓度为30~80%的范围。

[0019] 支持体的粒径在70~150目的范围内对钴溶液的分离净化没有明显的影响。当粒径小于70目时，萃取色层柱的流速快，不易控制柱的溶液流动状态；当粒径大于150目时，萃取色层柱的流速慢，分离过程长。因此支持体的粒径在70~150目的范围为宜。

[0020] 料液中钴的总浓度低于5克/升时，料液处理量较大，消耗总酸量大；料液中钴的总浓度高于150克/升时，会使钴与其它杂质金属离子的分离系数降低，为了保证钴溶液较好的分离净化效果，料液中钴的浓度在5~150克/升，pH值为4~5，其它杂质金属离子总浓度小于1克/升为佳。

[0021] 淋洗液为pH值为2~3的HAc-NaAc缓冲溶液，淋洗液的流速为色层柱空体积的1.0~1.5倍/h。

[0022] 在反萃钴液中所用的反萃液为0.5~4摩尔/升盐酸或硫酸溶液。

- [0023] P507 萃淋树脂柱除铁、锌及再生所用淋洗液为酸度为 6 摩尔 / 升盐酸溶液。
- [0024] 萃取色层法萃取分离净化钴溶液时，一个萃取色层柱的操作方法为：
- [0025] 首先把 P507 萃淋树脂按本领域所属技术人员所共知的方法装入萃取色层柱中；然后 P507 萃淋树脂柱用钴溶液萃取进行加料，使萃取剂 P507 与钴进行萃取反应；
- [0026] 第二步对萃取钴的 P507 萃淋树脂柱进行淋洗，用缓冲淋洗液把 P507 萃淋树脂柱中的镍淋洗到淋洗液水相中，钴仍留在 P507 萃淋树脂的萃取剂中，再用酸淋洗液把 P507 萃淋树脂柱中的钴淋洗到淋洗液水相中，得到高纯钴盐溶液，最后把含铁、锌等金属杂质的 P507 萃淋树脂柱用 6N 盐酸进行淋洗、再生，再生后的树脂继续循环使用。进行上述所有操作的温度在 10 ~ 40 摄氏度之间。
- [0027] 得到的高纯钴盐溶液用本领域所属技术人员均知的方法经浓缩、电解沉积，得到电积阴极钴。
- [0028] 得到的电积阴极钴进行真空熔炼，得到纯度大于 4N 的高纯钴。
- [0029] 本发明的优点在于：
- [0030] 1、本发明的 P507 萃取色层方法结合了液 - 液萃取方法的高选择性和离子交换法的多级性，强化了对钴溶液的净化能力并且具有工艺流程简单、易操作；设备产能大，投资小，化工材料的消耗量小的特点；同时萃取色层法使整个萃取分离工艺的设备易于封闭，减少高浓度的盐酸溶液产生的刺激性气味，改善了工作环境。
- [0031] 2、本发明的萃取色层工艺中采用 HAc-NaAc 缓冲淋洗体系，确保了淋洗过程 pH 值的控制，提高了淋洗效率和钴的直收率，产品质量高、稳定，最终产品金属钴的纯度达到 4N 以上。
- [0032] 以下非限定性实施例只是为了进一步说明本发明，而不是作为对本发明范围的限定，本发明的保护范围由权利要求决定。
- [0033] 附图说明
- [0034] 图 1：工艺流程框图
- [0035] 图 1 中，1 为原料钴溶液进行 P507 萃取色层分离工序，2 为缓冲液淋洗工序，其中，淋洗液另行处理，3 为酸液淋洗（反萃工序）、4、为浓缩工序，浓缩后经电积工序 5、真空熔炼工序 6 得到高纯钴。7、为用 6N 盐酸淋洗的树脂再生工序，再生后的树脂返回 P507 吸附工序。

## 具体实施方式

- [0036] 实施例 1
- [0037] 取 10 公斤含水的大孔吸附树脂（从市场购得，牌号 HPD-100，其相关参数：1、粒度：（粒径 0.3-1.2mm）≥ 90%；2、平均孔径：85-90° A；比表面 650-700m<sup>2</sup>/g；吸附流速：1-4BV/h；解吸流速：0.6-2BV/h；解吸剂：乙醇或乙醇水溶液；解吸剂用量：2-3BV）放入水溶液中，加入 2 公斤的 P507 萃取剂，在搅拌的条件下进行吸附处理，过滤后制备出 34% P507 的萃淋树脂，装入直径为 80mm，长为 850mm 的有机玻璃柱，组装成 P507 萃淋树脂柱，经测定其空体积约为 400ml 左右。
- [0038] 加入氯化钴料液 5 升，其中钴浓度为 60 克 / 升，料液的 pH 值为 4.5，对 P507 萃淋树脂柱进行淋洗直至淋出液的 pH 值从 1.7 变为 3.5 后结束。

[0039] 然后用 pH 值为 3 的 HAc-NaAc 缓冲溶液作为淋洗负载钴的 P507 萃淋树脂，控制流速为色层柱空体积的 1.5 倍 /h，当淋出液体积为色层柱空体积的 3 倍的时候，改用酸度为 2 摩尔 / 升盐酸溶液迅速洗脱色层柱中吸附的钴离子。

[0040] 最后对 P507 萃淋树脂柱进行再生淋洗，再生液为 6 摩尔 / 升盐酸溶液，当淋出液体积为色层柱空体积的 4 倍的时候，改用去离子水淋洗。当淋出液 pH 值为 5 时结束。

[0041] 收集到的氯化钴溶液浓缩到 100 克 / 升，进行电解沉积，阴极得到的电积钴经真空熔炼得到高纯钴锭，钴的纯度经辉光放电质谱分析为 6N 以上。

[0042] 实施例 2

[0043] 试验操作方法同实施例 1。制备 50% P507 萃淋树脂。加入硫酸钴料液 5 升，其中钴浓度为 80 克 / 升，料液的 pH 值为 4，对 P507 萃淋树脂柱进行淋洗直至淋出液的 pH 值从 1.7 变为 3。

[0044] 然后用 pH 值为 3 的 HAc-NaAc 缓冲溶液淋洗负载 P507 萃淋树脂，控制流速为色层柱空体积的 1.2 倍 /h，当淋出液体积为色层柱空体积的 4 倍的时候，改用酸度为 1 摩尔 / 升硫酸溶液迅速洗脱色层柱吸附的钴离子。

[0045] 最后对 P507 萃淋树脂柱进行再生淋洗，再生液为 6 摩尔 / 升盐酸溶液，当淋出液体积为色层柱空体积的 4 倍的时候，改用去离子水淋洗。当淋出液 pH 值为 5 时结束。

[0046] 收集到的硫酸钴溶液浓缩到 90 克 / 升以上，进行电解沉积，阴极得到的电积钴经真空熔炼得到高纯钴锭，钴的纯度经光谱分析为 4N 以上。

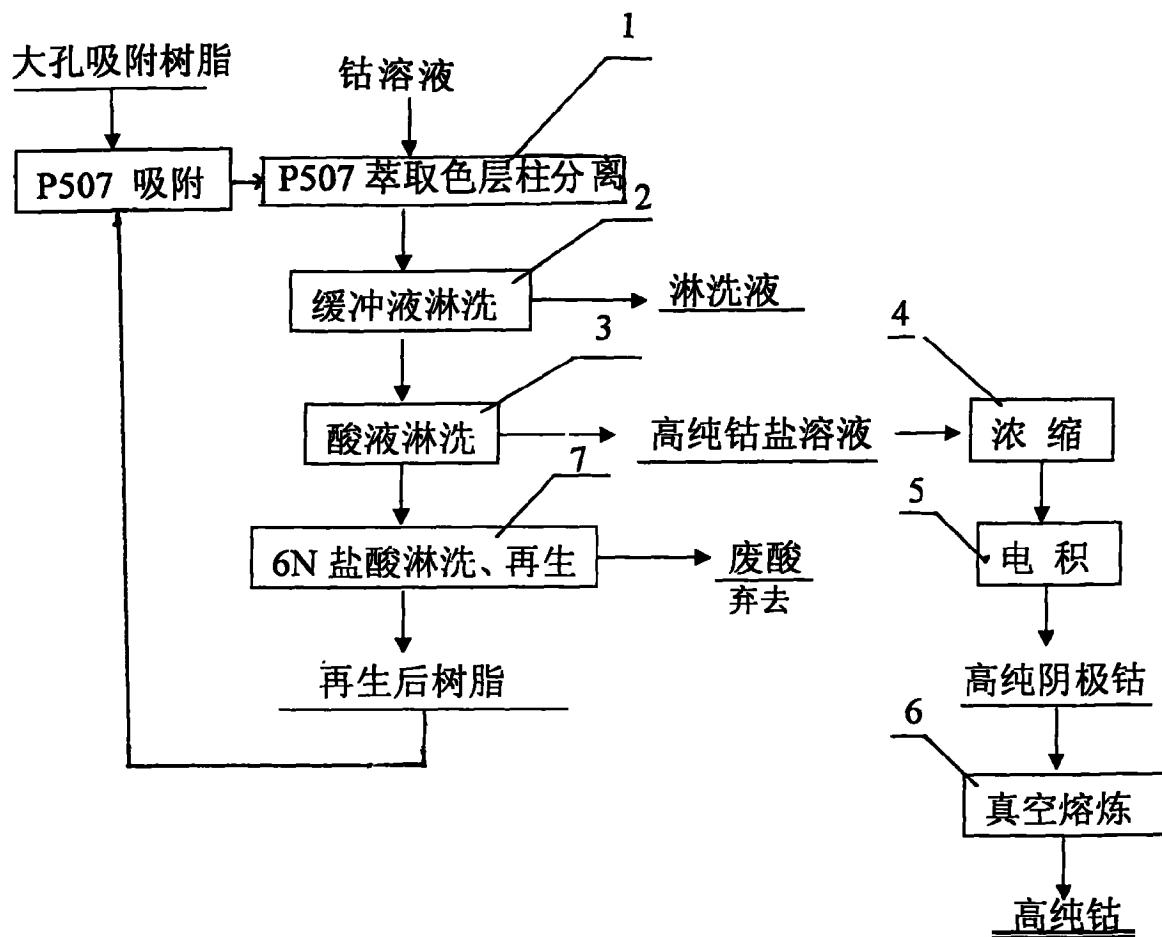


图 1