

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22B 3/38 (2006.01)  
C22B 23/00 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910101007.1

[43] 公开日 2010年1月20日

[11] 公开号 CN 101629240A

[22] 申请日 2009.7.30

[21] 申请号 200910101007.1

[71] 申请人 浙江华友钴业股份有限公司

地址 314500 浙江省桐乡市经济开发区梧桐  
东路18号

[72] 发明人 杨仁武 陈红星

[74] 专利代理机构 浙江翔隆专利事务所

代理人 张建青

权利要求书1页 说明书4页

### [54] 发明名称

一种萃取净化钴溶液中镉制取高纯钴溶液的方法

### [57] 摘要

本发明公开了一种利用溶剂萃取法净化钴溶液中镉制取高纯钴溶液的方法。目前的溶剂萃取法中，当镉含量较高时，不但相比较较大，钴的损失较大，镉几乎全部进入含钴的有机相中，很难达到深度净化的目的。本发明的技术方案为：含镍镉杂质的钴溶液先经 P204 萃取剂萃杂，将所得的萃余液作为下一步萃取的料液，然后通过 P507 萃取剂萃取钴和镉，分离镍，接着用洗涤液盐酸洗涤有机相，将有机相中的镉洗脱下来，使钴仍在有机相中，最后通过反萃钴得反钴液，即为高纯钴溶液。本发明不但能实现高钴低镍、钴镍比相近的料液分离钴镍，还能实现高镉料液的钴镉有效分离，达到深度净化镉的目的，得到高纯度钴溶液。

1、一种萃取净化钴溶液中镉制取高纯钴溶液的方法，其特征在于：含镍镉杂质的钴溶液先经 P204 萃取剂萃杂，将所得的萃余液作为下一步萃取的料液，然后通过 P507 萃取剂萃取钴和镉，分离镍，接着用洗涤液盐酸洗涤有机相，将有机相中的镉洗脱下来，使钴仍在有机相中，最后通过反萃钴得反钴液，即为高纯钴溶液。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于洗涤有机相时的回洗比为 20%-35%，盐酸的浓度选用 0.5-2.5mol/L，流比根据有机相中镉含量和回洗比进行控制。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述的硫酸钴溶液中含有杂质镁、铜、锰、锌和铁。

## 一种萃取净化钴溶液中镉制取高纯钴溶液的方法

### 技术领域

本发明涉及一种利用溶剂萃取法净化钴溶液中镉制取高纯钴溶液的方法。

### 背景技术

用在锂离子电池、磁性材料及釉料发色上的钴盐及钴的氧化物，对其质量都有较高的要求，一般要求钴镉比 $\geq (15000-30000):1$ 。目前一般采用硫化物沉淀法和溶剂萃取法对钴溶液进行处理，除去镉等杂质。传统的硫化物沉淀法，由于CdS与 $\alpha$ -CoS、 $\beta$ -CoS的溶液积相差较近，很难达到钴镉分离的目的。采用P204（P204的化学名为二-(2-乙基己基)磷酸脂）萃取法虽然有一定的Co、Cd分离效果，但当镉含量较高时，不但相比较较大，钴的损失较大，而且很难达到深度净化的要求；将P204萃余液作为料液，用P507（P507的化学名为2-乙基己基磷酸单2-乙基己酯）萃取分离钴镍时，在P507萃取金属离子的萃取率与PH值关系图中，由于镉线在钴线前面，在P507萃钴时，镉几乎全部进入含钴的有机相中，无法达到钴镉有效分离的目的。

### 发明内容

本发明所要解决的技术问题是克服上述现有技术存在的缺陷，提供一种利用溶剂萃取法高效净化钴溶液中镉等杂质的方法，不但能实现对高钴低镍或钴镍比相近的料液进行钴镍有效分离，还能实现高镉料液的钴镉有效分离，以达到制备高纯钴溶液的目的。

为此，本发明采用如下的技术方案：一种萃取净化钴溶液中镉制取高纯钴溶液的方法，其特征在于：含镍镉杂质的钴溶液先经 P204 萃取剂萃杂，将所得的萃余液作为下一步萃取的料液，然后通过 P507 萃取剂萃取钴和镉，分离镍，接着用洗涤液盐酸洗涤有机相，将有机相中的镉洗脱下来，使钴仍在有机相中，最后通过反萃钴得反萃液，即为高纯钴溶液。

本发明的工艺路线为：含镍镉杂质的钴溶液→P204 萃杂→P507 萃取→盐酸洗镉→反萃钴→高纯钴溶液。

**P204 除杂：**萃取级数、有机浓度、流比、洗涤酸、反萃酸、洗铁酸浓度控制视料液杂质情况，与常规 P204 萃杂控制条件相同；P507 萃取分离镍钴，分离条件与常规操作条件一致。

上述的方法，洗涤有机相时的回洗比为 20%~35%，保证了钴、镁、镍、镉分离完全，盐酸的浓度选用 0.5-2.5mol/L，保证形成镉的络合物，流比根据有机相中镉含量和回洗比进行控制，一般相比为 (10-20): 1 即可。上述的方法，所述的硫酸钴溶液中还含有杂质镁、铜、锰、锌和铁，在 P204 萃杂时除去铜、锰、锌和铁，在 P507 萃取时除去镁和镍。

本发明将钴与镍、镉等杂质分离的原理如下：

A、利用 P204 与 P507 萃取金属离子的萃取率与萃取平衡 PH 值的差异，实现净化除杂和分离，即 P204 萃取对高镉含量的钴溶液中的钴与镉进行初步分离且除去铜、锰、锌和铁等杂质，然后用 P507 萃取，除去镁、镍杂质，将钴、镉存在于有机相中；

B、利用配合物与萃合物稳定性的差异实现萃取洗涤对金属离子的选择性，即洗涤时，有机相中的镉与洗涤剂结合形成  $\text{CdCl}_4^{2-}$  阴离子被洗脱下来，

钴因为需要在  $\text{Cl}^- > 250 \text{ g/L}$  时才能形成阴络离子，故仍留在有机相中。

与现有方法相比，本发明不但能实现高钴低镍、钴镍比相近的料液分离钴镍，还能实现高镉料液的钴镉有效分离，达到深度净化镉的目的，得到高纯度钴溶液，具有以下优点：

- 1)  $\text{Co/Ni}$ 、 $\text{Co/Mg}$ 、 $\text{Co/Cd}$ 、 $\text{Co/Cu}$ 、 $\text{Co/Mn}$ 、 $\text{Co/Zn}$ 、 $\text{Co/Fe} \geq (15000-30000)$ ；
- 1, 得到的钴溶液的质量指标高；
- 2) 主金属 Co 收率高，Co 收率  $\geq 99.5\%$ ；
- 3) 运行成本极低，每吨钴只需耗盐酸 0.2-0.5t。

下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明。

### 具体实施方式

**实施例 1：**采用溶剂萃取法净化除镉，全过程在混合澄清 H 型萃取箱中进行。P204 萃除杂为常规操作，P507 洗镉改在洗涤段进行，在萃取段，P204 萃余液中未被萃取完全的镉与萃余液中的钴萃入 P507 有机相，镍与镁留在水相中，镍与钴镉分离。有机相中的镉在洗涤段采用盐酸洗涤，由于镉与  $\text{Cl}^-$  生成  $\text{CdCl}_4^{2-}$  阴络离子而被洗下，钴在该浓度下不能形成络阴离子，仍留在有机相中。不含镉的有机相经硫酸或盐酸反萃后可获得相应的高纯钴盐。

上述方法的原料采用高镉料液，回洗比 20%-35%，洗涤液浓度 0.5-2.5 mol/L，萃取效果如 4-1 所示。

表 4-1 单位：g/L

组成	Co	Ni	Cu	Mn	Zn	Cd	备注
料液	15.5	1.0	0.5	1.8	0.05	3.0	

P204 萃余液	15.3	0.98	0.0003	0.0005	0.0003	0.15	
P507 反钴液	110.5	0.005	0.003	0.003	0.002	0.0040	

**实施例 2:** 方法同实施例 1, 原料采用含镉较低的料液, 回洗比 20%-35%, 洗涤液浓度 0.5-2.5 mol/L, 萃取效果如 4-2 所示。

表 4-2 单位: g/L

组成	Co	Ni	Cu	Mn	Zn	Cd	备注
料液	17.0	0.5	0.4	2.0	0.03	0.5	
P204 萃余液	16.5	0.49	0.0003	0.0003	0.0003	0.10	
P507 反钴液	112.0	0.004	0.003	0.003	0.002	0.003	

**实施例 3:** 方法同实施例 1, 原料采用低镉料液, 回洗比 20%-35%, 洗涤液浓度 0.5-2.5 mol/L, 萃取效果如 4-3 所示。

表 4-3 单位: g/L

组成	Co	Ni	Cu	Mn	Zn	Cd	备注
料液	13.5	0.35	0.6	1.5	0.05	0.15	
P204 萃余液	13.0	0.34	0.0003	0.0003	0.0002	0.05	
P507 反钴液	115.0	0.004	0.003	0.003	0.002	0.0025	

以上所述, 仅是本发明的较佳实施例而已。凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰, 均落入本发明的保护范围内。