

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22B 3/26 (2006.01)

C22B 23/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710071500.4

[45] 授权公告日 2009年10月21日

[11] 授权公告号 CN 100552061C

[22] 申请日 2007.9.30

[21] 申请号 200710071500.4

[73] 专利权人 浙江华友钴业股份有限公司

地址 314500 浙江省桐乡市经济技术开发区
梧振东路18号

[72] 发明人 杨仁武 卿波 陈红星 严伟力

[56] 参考文献

CN17522232A 2006.3.29

CN1361295A 2002.7.31

US2004/0050212A1 2004.3.18

审查员 王燕

[74] 专利代理机构 杭州九洲专利事务所有限公司

代理人 唐迅

权利要求书2页 说明书3页 附图1页

[54] 发明名称

一种从铜钴矿浸出液萃取除钙镁的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种从铜钴矿浸出液萃取除钙镁的方法，它包括从铜钴矿获取的可溶性硫酸钴、镍、钙、镁混合浸出液，将可溶性硫酸钴、镍、钙、镁混合浸出液用有机溶剂萃取，所述的有机萃取溶剂是含有体积比15%至25%的有机物和含有75%至85%煤油，所述的有机物是二(2-乙基己基)磷酸或2-乙基己基磷酸单2-乙基己基酯，有机溶剂萃取是将浸出液进行两步萃取除钙镁：第一步是使钙转入有机相而钴、镍、镁保留于水相中；第二步是使钴转入有机相，而镍、镁转入水相中。本发明能使硫酸钴溶液中的钴含量达90g/L-100g/L，钙离子降低到0.01g/L，镍离子降低到0.005g/L，镁离子降低到0.1g/L以下的水平，从而使硫酸钴溶液符合生产T-氧化钴和生产钴盐的质量要求；本发明成本低，效率高、工艺简单、可靠，操

作性强，安全、钴收率高，节能，不需增加设备投资且不会造成环境污染。

溶液	成分(g/L)			
	Co	Ni	Ca	Mg
料液	15.6	0.35	0.28	1.35
萃余液	15.5	0.34	0.005	1.32
负载有机	0.05	0.01	0.54	0.04
除杂率%			98.2	
Co直收率%	>99.5			

- 1、一种从铜钴矿浸出液萃取除钙镁的方法，它包括从铜钴矿获取的可溶性硫酸钴、镍、钙、镁混合浸出液，其特征在于将可溶性硫酸钴、镍、钙、镁混合浸出液用有机萃取溶剂萃取，所述的有机萃取溶剂是含有体积比 15%至 25%的有机物和含有 75%至 85%煤油，所述的有机物是二（2-乙基己基）磷酸或 2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯，所述的用有机萃取溶剂萃取是将浸出液进行两步萃取除钙镁：第一步是将除铁后的可溶性硫酸钴、镍、钙、镁浸出液调节 pH 值在 2.0 至 5.0 的，先用含有二（2-乙基己基）磷酸的萃取溶剂进行萃取，使钙转入有机相而钴、镍、镁保留于水相中；再用 0.5N 至 2.0N 浓度的稀硫酸对负载有机相进行洗涤，使钴、镍、镁进一步进入水相，负载有机相再经 1N 至 4N 浓度的盐酸反萃，使有机相中的钙反萃出来，最后经 5N 至 7N 浓度的盐酸反萃铁，将有机相中剩余的铁反萃出来；第二步是再用含有 2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯的萃取溶剂对二（2-乙基己基）磷酸萃余液进行萃取，使钴转入有机相，而镍、镁转入水相中，再用 0.5N 至 2.0N 浓度的稀硫酸对负载有机相进行洗涤，然后再用 2.0N 至 4.0N 浓度的稀硫酸将有机相中的钴反萃出来，最后经 5N 至 7N 浓度的盐酸将有机相中的铁反萃出来。
- 2、根据权利要求 1 所述的一种从铜钴矿浸出液萃取除钙镁的方法，其特征是在浸出液进行两步萃取除钙镁过程中：在第一步的二（2-乙基己基）磷酸萃取钙时，采用 8 级至 15 级萃取，再用 0.5N 至 2.0N 浓度的稀硫酸对负载有机相进行 6 级至 10 级洗涤，1N 至 4N 浓度的盐酸进行 3 级至 6 级反萃钙，5N 至 7N 浓度的盐酸进行 3 级至 5 级反萃铁；在第二步的 2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯萃取分离钴与镍、镁时，采用 7 级至 12 级萃取，再用 0.5N 至 2.0N 浓度的稀硫酸对负载有机相进行 5 级至 8 级洗涤，再用 2.0N 至 4.0N 浓度的稀硫酸将有机相中的钴进行 3 级至 7 级反萃出来，最后 5N 至 7N 浓度的盐酸将有机相中的铁进行 3 级至 5 级反萃出来。
- 3、根据权利要求 1 或 2 所述的一种从铜钴矿浸出液萃取除钙镁的方法，其特征是萃取时，有机萃取溶剂和被萃取相之间的流量比是：二（2-乙基己基）磷酸萃取钙的流量比为 O/A=1:2-3，2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯分离钴与镍、镁的流量比为 O/A=1:1-2。
- 4、根据权利要求 1 或 2 所述的一种从铜钴矿浸出液萃取除钙镁的方法，其特征是所述的

有机萃取溶剂中的有机物，先用氢氧化钠进行皂化，通过对氢氧化钠的加入量来控制皂化率，其中：二（2-乙基己基）磷酸的皂化率控制在 65%-68%，2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯的皂化率控制在 62%-65%。

- 5、 根据权利要求 3 所述的一种从铜钴矿浸出液萃取除钙镁的方法，其特征是所述的有机萃取溶剂中的有机物，先用氢氧化钠进行皂化，通过对氢氧化钠的加入量来控制皂化率，其中：二（2-乙基己基）磷酸的皂化率控制在 65%-68%，2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯的皂化率控制在 62%-65%。

一种从铜钴矿浸出液萃取除钙镁的方法

技术领域

本发明涉及一种钴的提取方法，特别是一种从铜钴矿浸出液萃取除钙镁的方法。

背景技术

铜钴矿的酸溶浸出液一般采用传统的化学沉淀净化和溶剂萃取相结合的工序进行净化除杂，其流程为：含钴和杂质 Ni、Fe、Ca、Mg、Cu、Mn、Zn 等的溶液先经氧化中和除铁，试剂沉淀除钙镁，然后经溶剂萃取深度除杂和分离钴镍。

试剂沉淀除钙镁，目前通用的方法是加入氟化钠或氟化氨，使钙镁与氟形成难溶的氟化物沉淀，过滤除去。此法的缺点是：（1）氟化钠溶解度小，反应时间长，需加热，反应能耗大，且生成的氟化物沉淀过滤性能差；（2）氟化钠或氟化氨价格昂贵，净化除钙镁成本较高；（3）由于氟化钴在水中的溶度积比较小，在氟化钠或氟化氨沉淀法除钙镁的同时，也有一定量的钴生成氟化钴沉淀进入渣中，造成钴的收率降低；（4）废水中含氟，造成废水处理困难。

发明内容

本发明的目的是为了解决上述现有技术的不足而提供一种方法工艺简单、可靠，净化费用低，钴收率高，节能，不需增加设备投资，去除效果好并且不会造成环境污染的从铜钴矿浸出液萃取除钙镁的方法。

为了达到上述目的，本发明提供的一种从铜钴矿浸出液萃取除钙镁的方法，它包括从铜钴矿获取的可溶性硫酸钴、镍、钙、镁混合浸出液，其特征在于将可溶性硫酸钴、镍、钙、镁混合浸出液用有机萃取溶剂萃取，所述的有机萃取溶剂是含有体积比 15%至 25%的有机物和含有 75%至 85%煤油，所述的有机物是二（2-乙基己基）磷酸或 2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯，所述的用有机萃取溶剂萃取是将浸出液进行两步萃取除钙镁：第一步是将除铁后的可溶性硫酸钴、镍、钙、镁浸出液调节 pH 值在 2.0 至 5.0 的，先用含有二（2-乙基己基）磷酸的萃取溶剂进行萃取，使钙转入有机相而钴、镍、镁保留于水相中；再用 0.5N 至 2.0N 浓度的稀硫酸对负载有机相进行洗涤，使钴、镍、镁进一步进入水相，负载有机相再经 1N 至 4N 浓度的盐酸反萃，使有机相中的钙反萃出来，最后经 5N 至 7N 浓度的盐酸反萃铁，将有机相中剩余的铁反萃出来；第二步是再用含有 2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯的萃取溶剂对

二(2-乙基己基)磷酸萃余液进行萃取,使钴转入有机相,而镍、镁转入水相中,再用0.5N至2.0N浓度的稀硫酸对负载有机相进行洗涤,然后再用2.0N至4.0N浓度的稀硫酸将有机相中的钴反萃出来,最后经5N至7N浓度的盐酸将有机相中的铁反萃出来。

所述的在浸出液进行两步萃取除钙镁过程中:在第一步的二(2-乙基己基)磷酸萃取钙时,采用8级至15级萃取,再用0.5N至2.0N浓度的稀硫酸对负载有机相进行6级至10级洗涤,1N至4N浓度的盐酸进行3级至6级反萃钙,5N至7N浓度的盐酸进行3级至5级反萃铁;在第二步的2-乙基己基磷酸单2-乙基己基酯萃取分离钴与镍、镁时,采用7级至12级萃取,再用0.5N至2.0N浓度的稀硫酸对负载有机相进行5级至8级洗涤,再用2.0N至4.0N浓度的稀硫酸将有机相中的钴进行3级至7级反萃出来,最后5N至7N浓度的盐酸将有机相中的铁进行3级至5级反萃出来。上述“级”的表示,即为次数。如“7级萃取”是7次萃取,“5级洗涤”是5次洗涤,“4级反铁”是4次将铁反萃操作。

萃取时,有机萃取溶剂和被萃取相之间的流量比是:二(2-乙基己基)磷酸萃取钙的流量比为O/A=1:2-3,2-乙基己基磷酸单2-乙基己基酯分离钴与镍、镁的流量比为O/A=1:1-2。在此,所述的O/A即为:有机萃取溶剂/被萃取相。

所述的有机萃取溶剂中的有机物,先用氢氧化钠进行皂化,通过对氢氧化钠的加入量来控制皂化率,其中:二(2-乙基己基)磷酸的皂化率控制在65%-68%,2-乙基己基磷酸单2-乙基己基酯的皂化率控制在62%-65%。

由于二(2-乙基己基)磷酸用通常使用的化学商品名P204表示,2-乙基己基磷酸单2-乙基己基酯用通常使用的化学商品名P507表示,以下两者分别用P204和P507表示。

在本发明中,由于硫酸盐介质的萃取中存在的钙、镁是令人讨厌的,若进入P507萃取分离钴、镍系统的料液长时间含钙超过0.05g/L,则在萃取一段时间后有可能在萃取段产生硫酸钙沉淀,故可通过控制P204萃取除杂的相比(相比通过流量比来体现)、皂化率和pH,就可使P204达到优先萃钙的目的。为避免反萃段生成难溶的硫酸钙沉淀而影响萃取的正常进行,故选用盐酸做反萃剂。

本发明的有益效果是:(1)巧妙地将P204萃取除杂与P507分离钴、镍与除钙、镁结合为一体;(2)本发明将钙、镍、镁从硫酸钴溶液中分离出来,使硫酸钴溶液中的钴含量达90

g/L -100g/L, 钙离子降低到 0.01 g/L, 镍离子降低到 0.005g/L, 镁离子降低到 0.1g/L 以下的水平, 从而使硫酸钴溶液符合生产 T-氧化钴和生产钴盐的质量要求; (3) 本发明成本低, 效率高; (4) 本发明工艺简单、可靠, 操作性强, 安全; (5) 本发明净化费用低, 钴收率高, 节能, 不需增加设备投资, 去除效果好并且不会造成环境污染; (6) 本发明具有除钙、镁方法上的通用性, 即可用于其他任何方法生产的硫酸钴溶液除钙镁等。

附图说明

图 1 是本发明实施例 P204 萃取串级结果表;

图 2 是本发明实施例 P507 萃取串级结果表。

具体实施方式

下面通过实施例结合附图对本发明作进一步的描述。

具体实施方式

实施例:

本实施例提供的一种从铜钴矿浸出液萃取除钙镁的方法, 是将除铁后的铜钴矿的硫酸浸出液用氢氧化钠调节其 pH 值 3.5 至 4.0, 有机相由作为萃取剂的 P204 和作为稀释剂的煤油构成, 其中 P204 的体积比为 15%, 煤油为 85%, 皂化率为 68%, 流比 O/A=1: 2-3, 9 级接触萃取后, 使钙转入有机相而钴、镍、镁保存于水相之中, 再用 1.2N 浓度的稀硫酸对负载有机相进行 7 级洗涤, 使钴、镍、镁进入水相, 负载有机相经 3N 浓度的盐酸 5 级反萃, 使有机相中的钙反萃出来, 最后经 6N 浓度的盐酸 4 级反铁, 将有机相中剩余的铁反萃出来。结果如图 1 所示。

将 P204 萃余液作 P507 料液进行 7 级萃取, 使钴转入有机相, 而镍、镁转入水相中, 再用 1.2N 浓度的稀硫酸对负载有机相进行 5 级洗涤, 分离出有机相中镍、镁, 然后再用 3N 浓度的稀硫酸将有机相中的钴反萃出来, 最后经 6N 浓度的盐酸 4 级反铁, 将有机相中的铁反萃出来。所述有机相由作为萃取剂的 P507 和作为稀释剂的煤油构成, P507 的体积比为 25%、煤油为 75%, 皂化率为 65%, 流比 O/A=1:1。结果如图 2 所示。

本发明提供的一种从铜钴矿浸出液萃取除钙镁的方法, 在综合萃取洗涤反萃过程, 钴的总收率大于 99.5%, 钙的去除率为 98.2%, 镁、镍的去除率均可达到 97%以上。

溶液	成分(g/L)			
	Co	Ni	Ca	Mg
料液	15.6	0.35	0.28	1.35
萃余液	15.5	0.34	0.005	1.32
负载有机	0.05	0.01	0.54	0.04
除杂率%			98.2	
Co 直收率%	>99.5			

图 1

溶液	成分(g/L)			
	Co	Ni	Ca	Mg
料液	15.5	0.34	0.005	1.32
萃余液	0.01	0.33	0.003	1.29
负载有机	13.0	0.001	0.002	0.03
除杂率%		99.9		97.7
Co 直收率%	>99.5			

图 2