



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106319213 A

(43)申请公布日 2017.01.11

(21)申请号 201610810578.2

(22)申请日 2016.09.08

(71)申请人 中国科学院上海有机化学研究所  
地址 200032 上海市徐汇区零陵路345号

(72)发明人 肖吉昌 杜若冰 崔振华 安华英  
陆人杰 张素辉 张婷 殷武涛

(74)专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283  
代理人 薛琦 袁红

(51)Int.Cl.

C22B 3/38(2006.01)

C22B 23/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

从含钴和镍硝酸盐体系中萃取或反萃取钴的方法

(57)摘要

本发明公开了一种从含钴和镍硝酸盐体系中萃取或反萃取钴的方法。该萃取钴的方法包括：将皂化后的萃取组合物与含钴硝酸盐和镍硝酸盐的待萃水相混合，萃取分层，得负载含钴离子的有机相；所述的萃取组合物包含萃取剂二(2-乙基己基)次膦酸和稀释剂，所述的萃取剂在萃取组合物中的含量为2%-70%。该反萃取钴的方法包括：按照前述萃取钴的方法，得负载含钴离子的有机相，将该负载含钴离子的有机相与硝酸混合，萃取分层。本发明的方法运行成本低、操作简单、无管道堵塞等问题；同时具有极高的钴镍分离系数，在萃取分离钴镍时，只需要较少的萃取分级，降低设备成本和萃取剂消耗，提高分离效率及分离后的溶液纯度。

1. 一种从含钴和镍硝酸盐体系中萃取钴的方法,其特征在于,其包括下列步骤:将皂化后的萃取组合物与含钴硝酸盐和镍硝酸盐的待萃水相混合,萃取分层,得负载含钴离子的有机相;所述的萃取组合物包含萃取剂二(2-乙基己基)次膦酸和稀释剂,所述的二(2-乙基己基)次膦酸在萃取组合物中的含量为2%-70%,所述的百分比是指二(2-乙基己基)次膦酸在萃取组合物中的体积含量。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的二(2-乙基己基)次膦酸在萃取组合物中的含量为10%-50%或15%-30%。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述的皂化的方法为采用碱对所述的萃取组合物进行皂化;所述的碱优选碱水溶液或氨气;所述的碱水溶液优选氢氧化钠水溶液和/或氨水;所述的氢氧化钠水溶液的摩尔浓度优选10mol/L-13mol/L或13mol/L;所述的氨水优选为含氨25%-28%的水溶液,所述的百分比是指氨的质量占氨水总质量的百分比。

4. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述的皂化后的萃取组合物中所述的萃取剂的皂化率为0.5%-100%或2%-30%或40%-60%或80%。

5. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述的稀释剂为煤油、溶剂油、己烷、庚烷和十二烷中的一种或多种;所述的溶剂油优选200号溶剂油和/或260号溶剂油;所述的十二烷优选正十二烷。

6. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述的待萃水相的pH值为2-6或2.5-3。

7. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述的待萃水相中,钴离子的含量为0.01g/L-100g/L或0.5g/L-3g/L;镍离子的含量为0.01g/L-200g/L或0.5g/L-110g/L;所述的g/L是指钴离子或镍离子的质量占所述的待萃水相体积的比。

8. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述的待萃水相中,还可含钙硝酸盐和/或盐析剂;其中钙离子的含量优选0.01g/L-20g/L或0.1g/L-1g/L;所述的g/L是指钙离子的质量占所述的待萃水相体积的比;所述的盐析剂优选硝酸钠;所述的盐析剂的摩尔浓度优选0.5mol/L-1.0mol/L;

和/或,所述的萃取组合物中,还进一步包含抗氧化剂;所述的抗氧化剂优选酚类和/或胺类抗氧化剂;所述的酚类抗氧化剂优选2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基酚)和2,2'-硫代双(2,6-二叔丁基酚)中的一种或多种;所述的胺类抗氧化剂优选二苯胺、N-苯基- $\alpha$ -萘胺、N-苯基- $\beta$ -萘胺和对,对-二异辛基-二苯胺中的一种或多种;所述的抗氧化剂在萃取组合物中的含量优选1%-15%或2%-5%,所述的百分比是指抗氧化剂的质量占萃取组合物总质量的百分比。

9. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述的待萃水相包含镍硝酸盐、钴硝酸盐、钙硝酸盐、锰硝酸盐、镁硝酸盐、锌硝酸盐和铜硝酸盐;其中,镍离子的含量、钴离子的含量和钙离子的含量优选如权利要求7或8中所述;锰离子的含量优选0.01g/L-1g/L,更优选0.01g/L-0.1g/L;镁离子含量优选0.01g/L-1g/L,更优选0.01g/L-0.1g/L;锌离子含量优选0.01g/L-1g/L,更优选0.01g/L-0.1g/L;铜离子含量优选0.01g/L-1g/L,更优选0.01g/L-0.1g/L;上述g/L是指上述各离子的质量占所述的待萃水相体积的比。

10. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,

所述的萃取组合物与所述的待萃水相的体积比为1:20-20:1或1:1-1:10;

和/或,所述的萃取的温度为5°C-60°C或10°C-30°C;

和/或,所述的萃取平衡后的水相的pH值为3.0-8.0或4.0-5.0。

11.一种从含钴和镍硝酸盐体系中反萃取钴的方法,其特征在于,其包括下列步骤:按照如权利要求1-10任一项所述的方法,得负载含钴离子的有机相,将所述的负载含钴离子的有机相与无机酸混合,萃取分层,即可。

12.如权利要求11所述的方法,其特征在于,所述的从含钴和镍硝酸盐体系中反萃取钴的方法中,所述的无机酸为硝酸、盐酸和硫酸中的一种或多种;和/或,所述的无机酸的浓度为50g/L-350g/L或63g/L-315g/L或120g/L-126g/L;其中,g/L是指无机酸的质量占所述的负载含钴离子的有机相体积的比。

## 从含钴和镍硝酸盐体系中萃取或反萃取钴的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种从含钴和镍硝酸盐体系中萃取或反萃取钴的方法。

### 背景技术

[0002] 在钴镍湿法冶金工艺中,钴镍分离是最后的也是必需的工序,钴镍矿浸出液中的钴和镍通常采用溶剂萃取法进行分离,常用的萃取剂为酸性磷类萃取剂,如二(2-乙基己基)磷酸(P204),2-乙基己基膦酸单2-乙基己基酯(P507),二(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸(Cyanex272)等,三种萃取剂分离钴镍的能力逐次增强。传统的萃取体系多为硫酸盐体系,这是因为在钴镍矿湿法冶炼时硫酸酸浸工艺的使用比较普遍。采用高浓度无机酸进行浸出,可以大幅度地提高镍、钴的浸出率,但也伴随着铁、铝、镁、钙等金属离子的大量溶出,通常先通过沉淀法分离铁、铝、镁、钙离子,然后经溶剂萃取深度除杂和分离钴镍。

[0003] 然而,传统的硫酸酸浸工艺存在运行成本高,工艺复杂,浸出渣难被利用及钙镁硫酸盐堵塞管道等诸多问题。部分工艺所用的盐酸又存在盐酸易挥发,价格高的弊端。为解决上述问题,需考虑采用新型的酸浸工艺,如采用硝酸酸浸工艺,文献《硝酸加压浸出红土镍矿的中试研究》(马保中,王成彦,杨卜,尹飞,张永禄.[J].过程工程学报,2011,11(04):561-566.)中提到采用硝酸酸浸工艺,可在比较温和的条件下进行,镍钴浸出率高而铁的浸出率低,浸出剂可再生以降低生产成本,避免高压釜结垢问题,浸出渣铁品位较高,硫含量较低,可直接用于高炉炼铁。

[0004] 因此,针对硝酸酸浸工艺产生的浸出液中镍钴分离的问题,有必要开发一种新的镍钴萃取分离方法。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是为了克服现有的钴镍萃取分离方法中,采用硫酸酸浸工艺存在运行成本高、工艺复杂、浸出渣难被利用及钙镁硫酸盐堵塞管道等诸多问题,采用盐酸酸浸工艺存在盐酸易挥发、价格高等缺陷,而提供了一种从含钴和镍硝酸盐体系中萃取或反萃取钴的方法。本发明的方法很好地解决了现有的硫酸酸浸工艺、盐酸酸浸工艺萃取分离钴镍中存在运行成本高、操作复杂、管道堵塞等问题;同时具有极高的钴镍分离系数,因此在萃取分离钴镍时,只需要较少的萃取分级,降低了设备成本和萃取剂消耗,提高了分离效率。

[0006] 本发明提供了一种从含钴和镍硝酸盐体系中萃取钴的方法,其包括下列步骤:将皂化后的萃取组合物与含钴硝酸盐和镍硝酸盐的待萃水相混合,萃取分层,得负载含钴离子的有机相;所述的萃取组合物包含萃取剂二(2-乙基己基)次膦酸和稀释剂,所述的二(2-乙基己基)次膦酸在萃取组合物中的含量为2%-70%,所述的百分比是指二(2-乙基己基)次膦酸在萃取组合物中的体积含量。

[0007] 所述的从含钴和镍硝酸盐体系中萃取钴的方法中,所述的二(2-乙基己基)次膦酸在萃取组合物中的含量优选10%-50%,更优选15%-30%。

[0008] 所述的从含钴和镍硝酸盐体系中萃取钴的方法中,所述的皂化的方法和条件可为萃取钴镍领域中皂化常规的方法和条件,优选采用碱对所述的萃取组合物进行皂化。所述的碱优选碱水溶液或氨气。所述的碱水溶液优选氢氧化钠水溶液和/或氨水。所述的氢氧化钠水溶液的摩尔浓度优选10mol/L-13mol/L,更优选13mol/L。所述的氨水市售可得,其优选为含氨25%-28%的水溶液,所述的百分比是指氨的质量占氨水总质量的百分比。所述的碱的用量可不作具体限定,一般以所述的萃取组合物中,所述的萃取剂的皂化率达到0.5%-100%,优选2%-30%(例如2.4、3.4、6.8、10.2、13.6或25.6),或者40%-60%,或者80%。

[0009] 所述的从含钴和镍硝酸盐体系中萃取钴的方法中,所述的稀释剂可为萃取钴镍领域中常规的稀释剂,优选煤油、溶剂油、己烷、庚烷和十二烷中的一种或多种。所述的溶剂油可为溶剂萃取领域常规的溶剂油,例如为200号溶剂油和/或260号溶剂油(即磺化煤油)。所述的十二烷可为正十二烷。

[0010] 所述的从含钴和镍硝酸盐体系中萃取钴的方法中,所述的待萃水相的pH值优选2-6,更优选2.5-3(例如2.77、2.78或2.95)。所述的待萃水相的pH值可根据本领域常规的加酸或碱的方式进行调节。所述的待萃水相中,钴离子的含量优选0.01g/L-100g/L,更优选0.5g/L-3g/L(例如0.59g/L、0.086g/L、1.11g/L、2.14g/L、2.26g/L或2.36g/L);镍离子的含量优选0.01g/L-200g/L;更优选0.5g/L-110g/L(例如0.59g/L、65.69g/L、72.00g/L、73.55g/L、95.09g/L或104.22g/L)。所述的待萃水相中,还可含钙硝酸盐。所述的钙离子的含量为0.01g/L-20g/L,更优选0.1g/L-1g/L(例如0.21g/L、0.24g/L、0.26g/L或0.74g/L)。所述的g/L是指钴离子、镍离子或钙离子的质量占所述的待萃水相体积的比。

[0011] 所述的待萃水相中,还可进一步包含盐析剂。所述的盐析剂可为钴镍萃取领域中常规的盐析剂,优选硝酸钠。所述的盐析剂的用量可不作具体限定,只要不影响钴镍的萃取分离即可,所述的盐析剂的摩尔浓度优选0.5mol/L-1.0mol/L。

[0012] 所述的从含钴和镍硝酸盐体系中萃取钴的方法中,所述的萃取组合物中还可进一步包含抗氧化剂。所述的抗氧化剂可为萃取钴镍领域中常规的抗氧化剂,优选酚类和/或胺类抗氧化剂。所述的酚类抗氧化剂优选2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基酚)和2,2'-硫代双(2,6-二叔丁基酚)中的一种或多种。所述的胺类抗氧化剂优选二苯胺(DPA)、N-苯基- $\alpha$ -萘胺(PANA)、N-苯基- $\beta$ -萘胺(PBNA)和对,对-二异辛基-二苯胺(DODPA)中的一种或多种。所述的抗氧化剂的用量可不作具体限定,只要不影响钴镍的萃取分离即可,所述的抗氧化剂在萃取组合物中的含量优选1%-15%,进一步优选2%-5%(例如3%),所述的百分比是指抗氧化剂的质量占萃取组合物总质量的百分比。

[0013] 所述的从含钴和镍硝酸盐体系中萃取钴的方法中,所述的萃取组合物与所述的待萃水相的体积比可为钴镍萃取领域中常规的体积比,优选1:20-20:1,更优选1:1-1:10(例如1:2或1:5)。所述的萃取的时间可不作具体限定,只要萃取后能够使水相和有机相分层,使萃取达到平衡即可。所述的萃取的温度优选5°C-60°C;更优选10°C-30°C,即环境温度。所述的萃取平衡后的水相的pH值优选3.0-8.0,更优选4.0-5.0(例如4.12、4.23、4.50、4.53或4.57)。所述的静置的时间可不作具体限定,其目的是为了使得萃取后,有机相和水相能够很好的分层即可。

[0014] 在本发明一优选实施方式中,所述的待萃水相为本领域常规的钴镍湿法冶金工艺中采用硝酸酸浸工艺对镍矿进行浸出后得到的浸出液,经常规方法去除其他杂质离子后得

到的料液,具体可参见CN105274332A第[009]段和第[0010]段第一到三步,区别仅在于将其中的硫酸替换为硝酸。优选地,所述的待萃水相包含镍硝酸盐、钴硝酸盐、钙硝酸盐、锰硝酸盐、镁硝酸盐、锌硝酸盐和铜硝酸盐;其中,镍离子的含量、钴离子的含量和钙离子的含量均同前所述;锰离子的含量优选0.01g/L-1g/L,更优选0.01g/L-0.1g/L(例如0.059g/L、0.067g/L或0.070g/L);镁离子含量优选0.01g/L-1g/L,更优选0.01g/L-0.1g/L(例如0.23g/L、0.26g/L或0.44g/L);锌离子含量优选0.01g/L-1g/L,更优选0.01g/L-0.1g/L(例如0.071g/L或0.082g/L);铜离子含量优选0.01g/L-1g/L,更优选0.01g/L-0.1g/L(例如0.033g/L、0.072g/L或0.084g/L);上述g/L是指上述各离子的质量占所述的待萃水相体积的比。

[0015] 本发明还提供了一种从含钴和镍硝酸盐体系中反萃取钴的方法,其包括下列步骤:按照前述从含钴和镍硝酸盐体系中萃取钴的方法,得负载含钴离子的有机相,将所述的负载含钴离子的有机相与无机酸混合,萃取分层,即可。

[0016] 所述的从含钴和镍硝酸盐体系中反萃取钴的方法中,所述的从含钴和镍硝酸盐体系中萃取钴的方法的条件均同前所述。

[0017] 所述的从含钴和镍硝酸盐体系中反萃取钴的方法中,所述的无机酸可为钴镍萃取领域常规的无机酸,优选硝酸、盐酸和硫酸中的一种或多种。所述的无机酸的用量可为钴镍萃取领域常规的用量,所述的无机酸浓度优选50g/L-350g/L,更优选63g/L-315g/L(例如189g/L、252g/L);最优选120g/L-126g/L;其中,g/L是指无机酸的质量占所述的负载含钴离子的有机相体积的比。

[0018] 所述的从含钴和镍硝酸盐体系中反萃取钴的方法中,所述的萃取的操作、所述的静置的时间均与步骤(1)相同。

[0019] 在不违背本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0020] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0021] 本发明的积极进步效果在于:

[0022] 本发明的方法很好地解决了现有的硫酸盐体系,盐酸盐体系萃取分离钴镍中存在的技术问题,运行成本低、操作简单、无管道堵塞等问题;同时具有极高的钴镍分离系数,因此在萃取分离钴镍时,只需要较少的萃取分级,降低了设备成本和萃取剂消耗,提高了分离效率及分离后的溶液纯度。

## 附图说明

[0023] 图1为实施例1中萃取组合物对各金属的萃取结果。

## 具体实施方式

[0024] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0025] 实验所用涉及及来源信息:

[0026] 萃取剂二(2-乙基己基)次膦酸合成方法参照文献(袁承业等,1982,中国科学,

193-203和专利CN 101475588A)。

[0027] 下述实施例中：

[0028] 萃取组合物是指包含稀释剂和萃取剂的有机相，或者包含稀释剂、萃取剂和抗氧化剂的有机相，其中，所述的萃取剂为二(2-乙基己基)次磷酸。

[0029] 待萃水相是指含硝酸镍、硝酸钴或硝酸钙的水溶液，或者含硝酸镍和硝酸钴的水溶液，或者含硝酸镍、硝酸钴和硝酸钙的水溶液；其中，该待萃水相中还可含有盐析剂硝酸钠。所述的待萃水相的制备方法包括下列步骤：取一定量的硝酸盐(硝酸镍和/或硝酸钴，市售，分析纯)溶于水，再稀释到所需浓度。其中，该待萃水相中，钴离子的含量0.01g/L-100g/L，镍离子的含量0.01g/L-200g/L；待萃水相的pH值在2.0-5.0之间。上述待萃水相中，根据需要加入添加硝酸钙和/或硝酸钠，当添加硝酸钙时，钙离子的含量为0.01g/L-20g/L；当添加硝酸钠时，钠离子含量不作具体限定。

[0030] 萃取率E为一次萃取完成后平衡有机相中金属离子含量与原水相中金属离子含量(水相中各离子含量通过电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定，然后用差减法求得有机相中含量)的比值，即

$$E = M_{\text{org}} / (M_{\text{aq}} + M_{\text{org}}) \quad (1)$$

[0032] M代表稀土元素；

[0033] 分配比D为一次萃取完成后平衡有机相中金属离子含量与平衡水相中金属离子含量的比值，即

$$D = M_{\text{org}} / M_{\text{aq}} \quad (2)$$

[0035] 金属元素1相对于金属元素2的分离系数 $\beta$ 定义为：

$$\beta = D_1 / D_2 \quad (3)$$

[0037] 相比(O:A)代表有机相与水相体积比。

[0038] 实施例1 萃取组合物对硝酸盐体系单一离子的萃取

[0039] 萃取组合物(O):3%二(2-乙基己基)次磷酸的正十二烷溶液；

[0040] 待萃水相(A):含单一金属离子(Ni、Co或Ca)的硝酸盐水溶液，其中加入盐析剂硝酸钠；pH=5.5-6.0；即待萃水相中含单一金属离子硝酸盐和盐析剂硝酸钠。其中，镍离子、钴离子和钙离子的含量分别为0.59g/L、0.59g/L和0.40g/L，盐析剂硝酸钠的摩尔浓度为0.5mol/L。

[0041] 具体操作如下：

[0042] 将萃取组合物用13mol/L的NaOH水溶液进行一系列比例的均相皂化，得到一系列平衡pH值，其中皂化率和平衡pH值的对应关系见表1，考察不同平衡pH下的萃取效果；

[0043] 表1

	Ni		Co		Ca	
	皂化率 (%)	平衡 pH	皂化率 (%)	平衡 pH	皂化率 (%)	平衡 pH
[0044]	2.4	5.28	1.0	3.37	2.4	4.70
	3.4	5.41	2.4	3.82	5.0	5.41
	6.8	5.92	5.0	4.11	7.6	5.68
	10.2	6.1	9.8	4.44	12.6	5.82
	13.6	6.28	15.0	4.68	15.0	5.90
	25.6	6.81	20.0	5.34	20.0	6.24
	30.0	7.13	23.8	5.61	23.8	7.09

[0045] 将皂化后的萃取组合物与待萃水相混合,相比(O:A)=1:1(4mL:4mL),在25℃萃取至平衡后静置分层。萃取组合物对各金属离子的萃取结果见图1。由图1可知,在平衡pH为4.0-5.0的范围内,萃取组合物优先萃取钴,且萃取效率高,可从硝酸盐体系中有效地分离出钴。

[0046] 实施例2 萃取组合物对硝酸盐体系中钴镍的萃取分离

[0047] 萃取组合物(O):15%二(2-乙基己基)次磷酸的正十二烷溶液;

[0048] 待萃水相(A):Co离子含量为2.14g/L,Ni离子含量为95.09g/L的硝酸盐水溶液,pH=2.77。

[0049] 具体操作如下:

[0050] 将萃取组合物用13mol/L的NaOH水溶液进行一系列比例的均相皂化,得到一系列平衡pH值(见表2),考察不同平衡pH下的萃取效果;

[0051] 将皂化后的萃取组合物与待萃水相混合,相比(O:A)=1:1(4mL:4mL),在25℃萃取至平衡后静置分层。萃取组合物对各金属离子的萃取分离效果见表2。由表2数据可知,当平衡pH为4.12时,萃取组合物对钴和镍的分离系数可达到39649,可有效分离钴和镍。

[0052] 表2

	E(%)		平衡 pH	分离系数
	Co	Ni		
[0053]	81.0	0.07	3.62	7924
	97.2	0.09	4.12	39649
	99.1	1.19	4.40	8892
	99.7	5.74	4.65	4956
	99.8	12.19	5.20	3426
	100	14.75	5.58	-

[0054] 实施例3 萃取组合物对硝酸盐体系中钴镍的萃取分离

[0055] 萃取组合物(O):30%二(2-乙基己基)次磷酸的煤油溶液;

[0056] 待萃水相(A):Co离子含量为2.14g/L,Ni离子含量为95.09g/L的硝酸盐水溶液,pH=2.77。

[0057] 具体操作如下:

[0058] 将萃取组合物用10mol/L的NaOH水溶液皂化20%后,与待萃水相混合,相比(O:A)=1:2(4mL:8mL),在30℃萃取平衡后静置分层,平衡pH为4.50,对钴的萃取率为98.9%,分离系数为7536。

[0059] 实施例4 萃取组合物对硝酸盐体系中钴镍的萃取分离

[0060] 萃取组合物(O):50%二(2-乙基己基)次磷酸及2%2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的正庚烷溶液;

[0061] 待萃水相(A):Co离子含量为2.14g/L,Ni离子含量为95.09g/L的硝酸盐水溶液,pH=2.77。

[0062] 具体操作如下:

[0063] 将萃取组合物用12mol/L的NaOH水溶液皂化40%后,与待萃水相混合,相比(O:A)=1:5(3mL:15mL),在30℃萃取至平衡后静置分层,平衡pH为4.23,对钴的萃取率为99.3%,分离系数为10632。

[0064] 实施例5 萃取组合物对硝酸盐体系中钴镍钙的萃取分离

[0065] 萃取组合物(O):15%二(2-乙基己基)次磷酸的正十二烷溶液;

[0066] 待萃水相(A):Co离子含量为2.36g/L,Ni离子含量为104.22g/L,Ca离子含量为0.74g/L的硝酸盐水溶液,pH=2.77。

[0067] 具体操作如下:

[0068] 将萃取组合物用13mol/L的NaOH水溶液进行一系列比例的均相皂化,得到一系列平衡pH值(见表3),考察不同平衡pH下的萃取效果;

[0069] 将皂化后的萃取组合物与待萃水相混合,相比(O:A)=1:1(4mL:4mL),在25℃萃取至平衡后静置分层。萃取组合物对各金属的萃取分离效果见表3。从数据可以看出,在钙离子存在的情况下,萃取组合物优先萃取钴而不萃钙。

[0070] 表3

	E(%)			平衡 pH
	Co	Ni	Ca	
	7.6	0	0	2.36
	56.2	0.17	0.32	3.38
[0071]	98.6	0.50	11.60	4.32
	100	2.60	16.85	4.95
	100	4.68	18.45	5.22
	100	4.95	12.12	5.41
	100	9.34	6.15	5.51

[0072] 实施例6 萃取组合物对硝酸盐体系中钴镍钙的萃取分离

[0073] 萃取组合物(O):70%二(2-乙基己基)次膦酸及3%二苯胺的正十二烷溶液;

[0074] 待萃水相(A):Co离子含量为2.36g/L,Ni离子含量为104.22g/L,Ca离子含量为0.74g/L的硝酸盐水溶液,pH=2.77。

[0075] 具体操作如下:

[0076] 将萃取组合物用12mol/L的NaOH水溶液皂化30%后,与待萃水相混合,相比(O:A)=1:10(4mL:40mL),在35℃萃取至平衡后静置分层,平衡pH为4.53,对钴的萃取率为97.5%。

[0077] 实施例7 萃取组合物对硝酸盐体系中钴镍钙的萃取分离

[0078] 萃取组合物(O):15%二(2-乙基己基)次膦酸的磺化煤油溶液;

[0079] 待萃水相(A):Co离子含量为2.36g/L,Ni离子含量为104.22g/L,Ca离子含量为0.74g/L的硝酸盐水溶液,pH=2.77。

[0080] 具体操作如下:

[0081] 将萃取组合物用13mol/L的NaOH水溶液进行一系列比例的均相皂化,得到一系列平衡pH值(见表2),考察不同平衡pH下的萃取效果;

[0082] 将皂化后的萃取组合物与待萃水相混合,相比(O:A)=1:1(4mL:4mL),在25℃萃取至平衡后静置分层。萃取组合物对各金属的萃取分离效果见表3。从数据可以看出,在钙离子存在的情况下,萃取组合物优先萃取钴而不萃钙。

[0083] 实施例8-10中表4-6为某工厂采用硝酸酸浸工艺对镍矿进行浸出,经常规方法去除其他杂质离子后得到的料液。其中,硝酸酸浸工艺和去除其他杂质离子的常规方法的具体操作(即料液获得方法)参见CN105274332A第[009]段和第[0010]段第一到三步,区别仅在于将其中的硫酸替换为硝酸。

[0084] 实施例8 工厂实际料液中镍钴的分离

[0085] 表4

[0086]

Ni	Co	Ca	Mn	Mg	Zn	Cu
65.69	1.11	0.24	0.067	0.23	0.071	0.072

[0087] 萃取组合物(O):15%二(2-乙基己基)次磷酸的正十二烷溶液;

[0088] 待萃水相(A):如表4,料液pH=2.95;

[0089] 具体操作如下:

[0090] 将萃取组合物用13mol/L的NaOH水溶液皂化30%后,与待萃水相混合,相比(O:A)=1:1(4mL:4mL),在25℃萃取至平衡后静置分层,平衡pH为4.23,对钴的萃取率为99.8%。

[0091] 实施例9 工厂实际料液中镍钴的分离

[0092] 表5

[0093]

Ni	Co	Ca	Mn	Mg	Zn	Cu
72.00	0.086	0.21	0.059	0.44	0.082	0.033

[0094] 萃取组合物(O):70%二(2-乙基己基)次磷酸的正十二烷溶液;

[0095] 待萃水相(A):如表5,料液pH=2.78;

[0096] 具体操作如下:

[0097] 将萃取组合物用13mol/L的NaOH水溶液皂化30%后,与待萃水相混合,相比(O:A)=1:20(4mL:80mL),在25℃萃取至平衡后静置分层,平衡pH为4.62,对钴的萃取率为99.9%。

[0098] 实施例10 工厂实际料液中镍钴的分离

[0099] 表6

[0100]

Ni	Co	Ca	Mn	Mg	Zn	Cu
73.55	2.26	0.26	0.070	0.26	0.071	0.084

[0101] 萃取组合物(O):2%二(2-乙基己基)次磷酸的正十二烷溶液;

[0102] 待萃水相(A):如表6,料液pH=2.77;

[0103] 具体操作如下:

[0104] 将萃取组合物用13mol/L的NaOH水溶液皂化80%后,与待萃水相混合,相比(O:A)=20:1(80mL:4mL),在25℃萃取至平衡后静置分层,平衡pH为4.54,对钴的萃取率为96.5%。

[0105] 实施例11 硝酸对负载钴的有机相的反萃

[0106] 萃取组合物(O):15%的二(2-乙基己基)次磷酸的正十二烷溶液。

[0107] 待萃水相(A):Co离子含量为11.79g/的硝酸盐水溶液,pH=4.57。

[0108] 具体操作如下:

[0109] (1)将萃取组合物用13mol/L的NaOH水溶液进行均相皂化,至萃取剂的皂化率为80%,相比(O:A)=1:1(4mL:4mL),将皂化后的萃取组合物与待萃水相混合,在25℃下萃取至平衡;

[0110] (2)再分别用硝酸浓度为63g/L-315g/L的水溶液对负载钴离子的有机相进行反萃,相比(O:A)=1:1(4mL:4mL),将有机相与水相混合,在25℃下萃取至平衡;实验数据如表7所示,由表7的数据可知,采用硝酸可以很轻易的将所负载的钴反萃下来。

[0111] 采用盐酸及硫酸重复该反萃实验,反萃数据与表7相当。因此,采用硝酸,盐酸及硫酸中任意一种无机酸都可以很轻易的将所负载的钴反萃下来。

[0112] 表7

	/	硝酸浓度 (g/L)				
		63	126	189	252	315
[0113]	有机相中负载 Co 含量 (g/L)	反萃率 (%)				
	6.89	84.0	85.4	87.1	87.9	88.7

[0114] 对比实施例1 二(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸(C272)对硝酸盐体系中钴镍的萃取分离

[0115] 萃取组合物(O):15%二(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸的正十二烷溶液;

[0116] 待萃水相(A):Co离子含量为2.14g/L,Ni离子含量为95.09g/L的硝酸盐溶液,pH=2.77;

[0117] 具体操作如下:

[0118] 将萃取组合物用13mol/L的NaOH水溶液进行一系列比例的均相皂化,得到一系列平衡pH(见表8),考察不同平衡pH下的萃取效果;

[0119] 将皂化后的萃取组合物与待萃水相混合,相比(O:A)=1:1(4mL:4mL),在25℃萃取分层。萃取组合物对各金属的萃取分离效果见表8。在相同条件下,C272萃取组合物对硝酸体系钴镍的萃取分离系数最大只能达到3126,分离效果较二(2-乙基己基)次膦酸差。

[0120] 表8

E(%)		平衡 pH	分离系数
Co	Ni		
42.3	2.29	3.47	31
81.0	3.80	4.26	107
97.2	4.56	4.31	969
99.5	5.73	4.70	3126
99.8	11.84	5.17	3058
100	13.25	5.46	-

[0121]

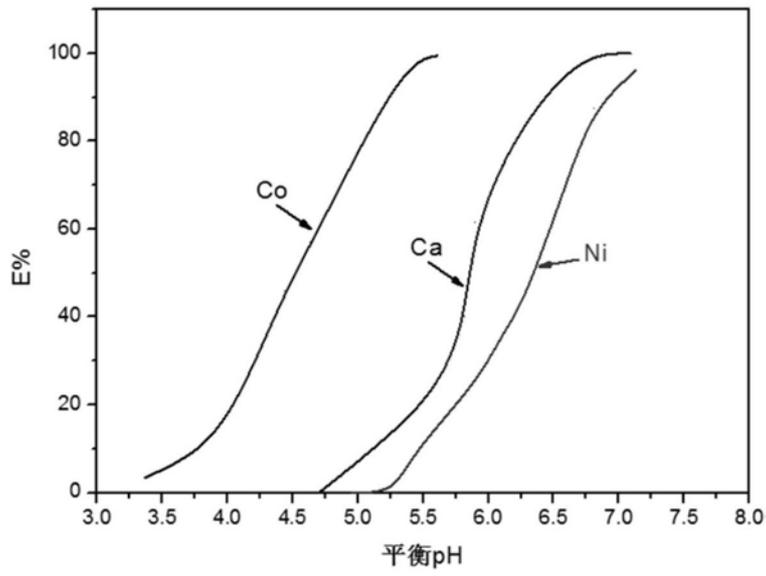


图1