



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115198094 A

(43) 申请公布日 2022. 10. 18

(21) 申请号 202210851336.3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2022.07.19

G22B 3/40 (2006.01)

G22B 23/00 (2006.01)

(71) 申请人 安徽格派锂电循环科技有限公司

G22B 17/00 (2006.01)

地址 230000 安徽省合肥市庐江县龙桥镇  
龙桥化工园硫化化大道

(72) 发明人 王红忠 曹栋强 龚丽锋 初彦兴  
黄飞中 李潮军 仝良玉 罗瑞平  
康亮 乔自鹏 邱颖 张璐璐  
方聪 罗海川 王海斌 陈子杨  
龙彩云 熊绍翔 姜俊彩 刘佳岐  
戴春艳 邵蒙阳

(74) 专利代理机构 绍兴市越兴专利事务所(普  
通合伙) 33220  
专利代理师 沈兰兰

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种二元溶剂协同萃取从硫酸钴溶液中除镉的工艺方法

(57) 摘要

本发明涉及钴盐生产领域,具体涉及一种二元溶剂协同萃取从硫酸钴溶液中回收镉的工艺方法。本发明利用二元萃取溶剂协同萃取来处理硫酸钴溶液中除镉工艺,该方法包括如下步骤:合成不同的深共晶溶剂(DES)和含镉的硫酸钴溶液以及适量的水的混合物在50℃和pH=3的条件下在带有涂层的磁力搅拌器中搅拌30min,转速为1000rpm,使镉进入有机相,结束后溶液上层为有机相,用硫酸进行镉反萃,硫酸与有机相比例为4:1。本发明仅利用二元萃取剂协同萃取体系实现重金属离子的分离与回收,解决在镉的分离回收方面取得了突破,最终实现了硫酸钴废水中重金属离子的分离回收。同时与沉淀法除镉相比,该过程不产生有毒的H<sub>2</sub>S,减少了环境污染。



1. 一种二元溶剂协同萃取从硫酸钴溶液中除镉的工艺方法,其特征在于,包括如下步骤:将萃取剂与含镉硫酸钴原液以及水混合搅拌后,上层溶液即为含镉的有机相;其中含镉硫酸钴原液的pH为2.8-3;反应的时间为30min;所述萃取剂采用DES1或DES2的一种或两者的组合,所述DES1为氯化胆碱和乳酸混合物;所述DES2为氯化胆碱和丙二酸混合物,萃取剂的添加量与含镉硫酸钴原液的体积比为 $\geq 1:1$ 。

2. 如权利要求1所述的一种二元溶剂协同萃取从硫酸钴溶液中除镉的工艺方法,其特征在于:所述萃取剂采用DES1和DES2的组合。

3. 如权利要求1所述的一种二元溶剂协同萃取从硫酸钴溶液中除镉的工艺方法,其特征在于:所述含镉硫酸钴原液中镉元素质量浓度为 $\leq 0.1\text{g/L}$ ,镍元素质量浓度为 $0.2\text{g/L}-0.5\text{g/L}$ ,钴元素质量浓度为 $\geq 120\text{g/L}$ 。

4. 如权利要求1所述的一种二元溶剂协同萃取从硫酸钴溶液中除镉的工艺方法,其特征在于:所述萃取剂与水的体积比为 $1:1$ 。

5. 如权利要求1所述的一种二元溶剂协同萃取从硫酸钴溶液中除镉的工艺方法,其特征在于:所述DES1的制备方法为:氯化胆碱和乳酸充分混合 $50^\circ\text{C}$ 下搅拌8小时。

6. 如权利要求5所述的一种二元溶剂协同萃取从硫酸钴溶液中除镉的工艺方法,其特征在于:所述氯化胆碱和乳酸的物质的量之比为 $1:2$ 。

7. 如权利要求1所述的一种二元溶剂协同萃取从硫酸钴溶液中除镉的工艺方法,其特征在于:所述DES2的制备方法为:氯化胆碱和丙二酸充分混合 $50^\circ\text{C}$ 下搅拌8小时。

8. 如权利要求7所述的一种二元溶剂协同萃取从硫酸钴溶液中除镉的工艺方法,其特征在于:所述氯化胆碱和丙二酸的物质的量之比为 $1:1$ 。

9. 如权利要求1所述的一种二元溶剂协同萃取从硫酸钴溶液中除镉的工艺方法,其特征在于:搅拌转速为 $1000\text{rpm}$ 。

10. 如权利要求1所述的一种二元溶剂协同萃取从硫酸钴溶液中除镉的工艺方法,其特征在于:将含镉的有机相水相进行分离,有机相进一步硫酸反萃可回收镉,硫酸与有机相的质量比为 $4:1$ 。

## 一种二元溶剂协同萃取从硫酸钴溶液中除镉的工艺方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及硫酸钴溶液除杂技术领域,具体涉及一种二元溶剂协同萃取从硫酸钴溶液中除镉的工艺方法。

### 背景技术

[0002] 钴溶液中少量镉的存在,严重影响到钴溶液的品质,使利用该溶液生产的产品如三元前驱体、镍盐产品、钴盐产品不能满足使用的要求。

[0003] 镉是一种有毒污染物,直接排放会对环境造成很大污染,因此开发出一种除镉技术至关重要。相关技术中采用离子交换、膜分离技术、吸附法和沉淀法等。其中离子交换和膜分离技术存在操作过程复杂且运行成本高的缺点;吸附法的吸附容量有限。

[0004] 因此,需要开发一种钴溶液中去除镉的方法,该方法的镉去除率高。

### 发明内容

[0005] 为了解决当前的技术中存在的问题,本发明提供了一种二元溶剂协同萃取从硫酸钴溶液中除镉的工艺方法,镉的去除率高,具体方案如下:

[0006] 一种二元溶剂协同萃取从硫酸钴溶液中除镉的工艺方法,包括如下步骤:将萃取剂与含镉硫酸钴原液以及水混合搅拌后上层溶液即为含镉的有机相;其中含镉硫酸钴原液的pH为2.8-3;反应的时间为30min;反应时调整溶液PH=3,所述萃取剂采用DES1或DES2的一种或两者的组合,所述DES1为氯化胆碱和乳酸混合物;所述DES2为胆碱氯化物和丙二酸混合物,萃取剂的添加量与含镉硫酸钴原液的体积比为 $\geq 1:1$ 。

[0007] 所述萃取剂采用DES、DES1、DES2或DES1和DES2的的组合。

[0008] 所述含镉硫酸钴原液中镉元素质量浓度为 $\leq 0.1\text{g/L}$ ,镍元素质量浓度为 $0.2\text{g/L}-0.5\text{g/L}$ ,钴元素质量浓度为 $\geq 120\text{g/L}$ 。钴含量过高沉淀过程中会产生质量损失。

[0009] 所述萃取剂与水的体积比为1:1。

[0010] 所述DES1的制备方法为:氯化胆碱和乳酸充分混合 $50^{\circ}\text{C}$ 下搅拌8小时。DES1合成时氯化胆碱和乳酸的物质的量比为1:2,其中氯化胆碱为21.773g,乳酸为28.064g。

[0011] 所述DES2的制备方法为:氯化胆碱和丙二充分混合 $50^{\circ}\text{C}$ 下搅拌8小时。DES2合成氯化胆碱和丙二酸物质的量比为1:1,氯化胆碱为12.459g,丙二酸为9.295g。

[0012] 搅拌转速为1000rpm。

[0013] 将含镉的有机相水相进行分离,有机相进一步硫酸反萃可回收镉,硫酸与有机相的质量比为4:1。

[0014] 本发明萃取液混合物的协同效应,低温下的液-液相平衡,有利于分离和萃取,DES1是一种低温下可以快速反应的镉离子萃取剂,DES2的萃取效率优于DES1,二者共同作用下可以使低温时萃取率进一步提升接近100%。

[0015] 本发明利用萃取剂协同与镉反应,将合成的二元萃取剂与原料液以及水完全混合,使萃取剂与镉反应萃取到有机相中,可以在溶液中将镉去除掉,具有大规模应用的潜力。

[0016] 本发明的反应过程对设备和仪器的需求较低,且溶液配制、合成简单高效、调节能力强和维修成本低,该除镉过程中钴元素损失少;并且反应过程中不产生有毒气体硫化氢,减少后期尾气处理装置,对环境更友好。萃取剂与硫酸钴原液接触反应充分,反应效率高。利于大规模工业生产。

[0017] 本发明利用二元萃取剂的协同作用萃取原料液中的镉离子,再通过反萃得到有机相中的镉;该方法反应速度快,成本低且易于控制,具有大规模生产的潜力。

### 附图说明

[0018] 图1为本发明实施例1中硫酸钴溶液中去除镉方法的流程示意图;

[0019] 图2为本发明对比例1中树脂除镉原理流程图。

### 具体实施方式

[0020] 以下将结合实施例对本发明的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述,以充分地体现本发明的目的、特征和效果。显然,所描述的实施例只是本发明的一部分实施例,而不是全部实施例,基于本发明的实施例,本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例,均属于本发明保护的范围。

[0021] 本发明的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示意性实施例”、“具体实施例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

[0022] 实施例1

[0023] 准备阶段:

[0024] S1、在烧杯中加入硫酸钴溶液作为原液;

[0025] S2、测定原液的pH;

[0026] S3、调整溶液pH;

[0027] S4、制备DES1,氯化胆碱和乳酸充分混合50℃下搅拌8小时;DES1合成时氯化胆碱和乳酸的物质的量比为1:2,其中氯化胆碱为21.773g,乳酸为28.064g;

[0028] S5、制备DES2,氯化胆碱和丙二充分混合50℃下搅拌8小时;DES2合成氯化胆碱和丙二酸物质的量比为1:1,氯化胆碱为12.459g,丙二酸为9.295g;

[0029] S6、搅拌过程控制转速为1000rpm;

[0030] 其中步骤S3中溶液pH为3;

[0031] 步骤S4中有机相和水相的体积比为1:1;

[0032] 本实施例为一种二元溶剂协同萃取从硫酸钴溶液中除镉的工艺方法,包括以下步骤:

[0033] S1、选取钴原料液,本实施例中钴原液的各元素的质量浓度见表1;

[0034] 表1本实施例中钴原料液各元素的质量浓度

[0035]

元素	Co	Cd	Ni	pH
质量浓度(g/L)	121.01	0.055	0.325	2.97

[0036] S2、本实施例反应示意图如图1所示,将原液和二元萃取剂以及水在烧杯中混合后搅拌进行反应;反应完成后,有机相水相进行分离,有机相进一步硫酸反萃可回收镉(硫酸与有机相的质量比为4:1)。

[0037] 原液的pH为2.97(此处pH值为车间原液硫酸钴,实验时会将pH调整到3);反应搅拌转速为1000rpm;

[0038] 反应时间30min。

[0039] 本实施例除镉液中各元素的质量浓度见表2。

[0040] 表2本实施例DES1萃取剂除镉液中各元素的质量浓度

[0041]	元素	Co	Cd	pH	萃取率
	质量浓度(g/L)	120.42	0.0007	2.82	98.7%

[0042] 表3本实施例DES2萃取剂除镉液中各元素的质量浓度

[0043]	元素	Co	Cd	pH	萃取率
	质量浓度(g/L)	120.01	0.0004	2.91	99.1%

[0044] 表3本实施例DES1和DES2协同萃取剂除镉液中各元素的质量浓度

[0045]	元素	Co	Cd	pH	萃取率
	质量浓度(g/L)	119.84	0.0001	2.92	99.8%

[0046] 实施例2-3用于证明原液和萃取液比例的影响,具体见表4

[0047] 表4

[0048]	序号	原液 PH	搅拌转速 (rpm)	原液和萃取液比例	镉含量
	实施例 2	2.97	1000	1:0.5	0.024
	实施例 1	2.97	1000	1:1	0.0001
	实施例 3	2.97	1000	1:1.5	0.0001

[0049] 对比例1

[0050] 本对比例为树脂法除镉,包括如图2所示的步骤:

[0051] S1、将含镉硫酸钴溶液经蠕动泵通入除镉树脂柱中;

[0052] S2、实时测定除镉后液中的Cd含量;

[0053] S3、本对比例除镉液中各元素的质量浓度见表5

[0054] 表5

[0055]	样品编号	过滤样品体积(L)	Cd含量	PH
	1	1.2	0.0031	1.22
	2	2.4	0.0031	1.37
	3	3.6	0.0046	2.18
	4	4.8	0.0051	2.38
	5	6.0	0.0052	2.57

[0056] S4、树脂饱和后排空树脂罐中的溶液,并清水洗涤树脂;

[0057] S5、反洗树脂用碱(氢氧化钠溶液)和酸(硫酸溶液),再生树脂用水洗涤树脂至pH

为中性。

[0058] 上述实施例仅用于解释说明本发明的发明构思,而非对本发明权利保护的限定,凡利用此构思对本发明进行非实质性的改动,均应落入本发明的保护范围。

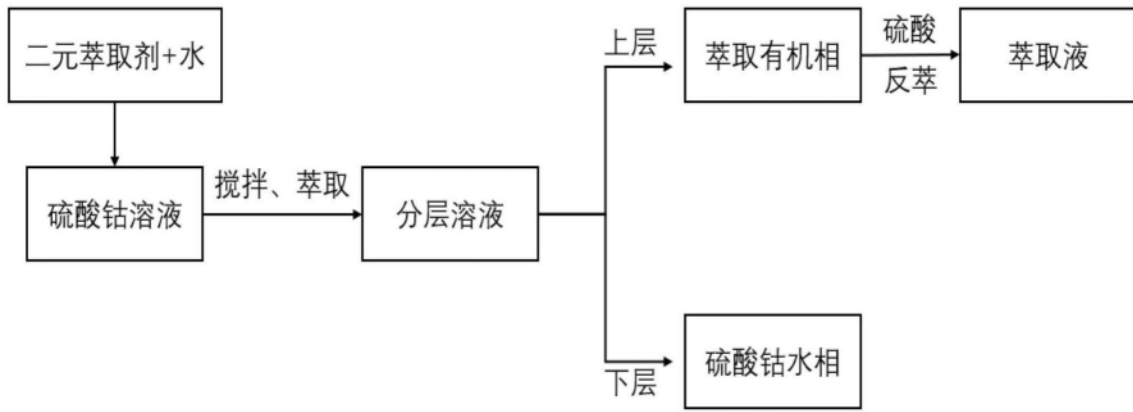


图1

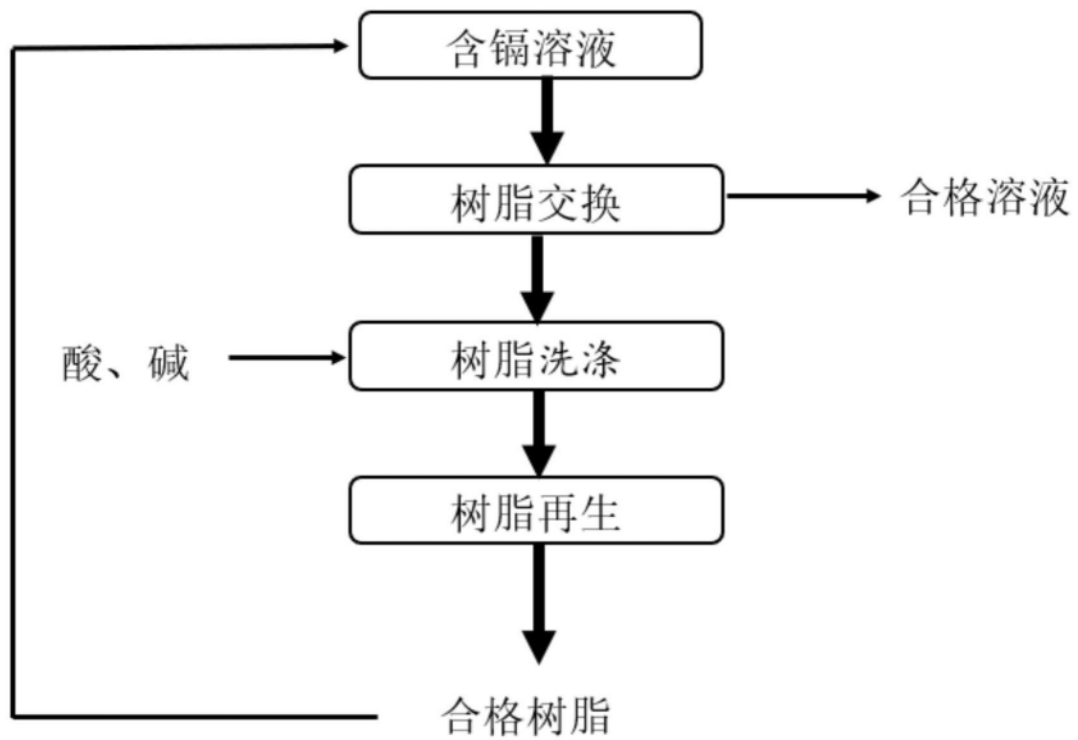


图2