



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101974687 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 07

(21) 申请号 201010528214. 8

(22) 申请日 2010. 11. 02

(73) 专利权人 安化金源新材料有限责任公司

地址 413500 湖南省益阳市安化县东坪镇西
州工业园

(72) 发明人 刘训兵

(74) 专利代理机构 安化县梅山专利事务所

43005

代理人 王以森

(51) Int. Cl.

C22B 3/26 (2006. 01)

C22B 7/00 (2006. 01)

C22B 3/08 (2006. 01)

C22B 23/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101792855 A, 2010. 08. 04, 实施例.

US 20070026500 A1, 2007. 02. 01, 实施例.

CN 101450815 A, 2009. 06. 10, 实施例.

CN 101463427 A, 2009. 06. 24, 实施例.

CN 101717862 A, 2010. 06. 02, 实施例.

审查员 宋国英

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

用含钴废料生产电子级硫酸钴的萃取工艺

(57) 摘要

用含钴废料生产电子级硫酸钴的萃取工艺, 涉及钴盐的萃取方法, 包括原料酸解、过滤分离、除铁除铜、制备粗制 Co 料液、P204 萃取除杂、P507 萃取 Co、Ni 分离, 其特殊之处在于按体积比 8% ~ 12% 的 N235、8% ~ 12% 的仲辛醇、76% ~ 84% 的 206 溶液油配制 N235 萃取剂, 将所配制 N235 萃取剂加入到 P204 萃取后的萃余液中, 进行 6 级萃取、2 级盐酸洗涤、6 级水洗、3 级氨水洗涤和 1 级硫酸洗涤。该工艺除杂效果好, 比现有技术要下降一个数量级, 特别是用 P204、P507 萃取难以去除的镉、铅等杂质, 达到了相当低的程度。工艺流程短、钴的综合回收率高, 生产成本低于国内同行业平均成本。

1. 一种用含钴废料生产电子级硫酸钴的萃取工艺,包括原料酸解、过滤分离、除铁除铜、制备粗制 Co 料液、P204 萃取除杂、P507 萃取 Co、Ni 分离,其特征在于按体积比 10% 的 N235、10% 的仲辛醇、80% 的磺化煤油配制 N235 萃取剂,将所配制 N235 萃取剂加入到 P204 萃取后的萃余液中进行 N235 萃取除镉、铅,再进行 P507 萃取 Co、Ni 分离,所述的 P204 萃取,采取 1 级皂化,13 级萃取,4 级洗涤,5 级返萃,3 级再生有机,1 级水洗,所述的 N235 萃取除镉、铅,进行 6 级萃取、2 级 0.1NHCl 洗涤、6 级水洗、3 级氨水洗涤和 1 级硫酸洗涤。

2. 根据权利要求 1 所述的一种用含钴废料生产电子级硫酸钴的萃取工艺,其特征在于 P507 萃取,采取 1 级皂化、6 级萃取、9 级洗涤、6 级返萃、4 级再生有机、1 级水洗。

3. 根据权利要求 1 所述的一种用含钴废料生产电子级硫酸钴的萃取工艺,其特征在于所说的 1 级皂化是,P204 用 5N NaOH 和有机相直接接触,形成皂化有机,皂化率控制在 70—75%。

4. 根据权利要求 1 所述的一种用含钴废料生产电子级硫酸钴的萃取工艺,其特征在于所说的 4 级洗涤用 0.5NHCl 洗涤。

5. 根据权利要求 1 所述的一种用含钴废料生产电子级硫酸钴的萃取工艺,其特征在于所说的 5 级返萃选用 6NHCl 作为返萃酸,所说的 3 级再生有机为重新配制 6NHCl 进行再生有机。

6. 根据权利要求 2 所述的一种用含钴废料生产电子级硫酸钴的萃取工艺,其特征在于所说的 9 级洗涤,其洗酸用 0.5NH₂SO₄,所说的 4 级再生有机采用 6NHCl 连续循环洗涤。

7. 根据权利要求 2 所述的一种用含钴废料生产电子级硫酸钴的萃取工艺,其特征在于所说 6 级返萃,返萃液出口 pH 值控制在 4.0 ~ 4.5。

用含钴废料生产电子级硫酸钴的萃取工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用含钴废料生产电子级硫酸钴的萃取工艺。

背景技术

[0002] 目前,国内外硫酸钴的生产技术有电解法和化学反应法两类,化学反应法制备硫酸钴依据原料的不同而有所不同:如专利号为 ZL96105194.9 的中国发明专利(以下简称现有技术 1)采用的工艺为:金属钴用盐酸制金属钴溶液—加入硫酸升温制硫酸钴溶液—硫酸钴溶液烘干制硫酸钴晶体;又如《钴渣处理新工艺研究与生产实践》关亚军 世界有色金属 2006 年第 4 期(以下简称现有技术 2),采用的硫酸钴生产工艺为:钴渣—直接酸浸—水解除铝—钠钴分离—硫化氧化—酸溶蒸发结晶;再如《锂离子电池废料制备电子级硫酸钴的研究》丁慧、潘帅军等 河南师范大学学报(自然科学版)第 35 卷第 2 期,2007 年 5 月(以下简称现有技术 3),其工艺为:钴酸锂与铝箔分离—硫酸分解钴与杂质—中和水解除铁—氢氧化钠沉钴—硫酸中和氢氧化钴得硫酸钴溶液—浓缩结晶,以上现有技术均没有采用萃取方法。而有的钴提取方法中采用了萃取工艺,如中国专利号为 200510017588.2,申请日:2005.5.13,名称为从磁铁矿中提取金属钴的工艺发明专利,采用的 P204 萃取除杂、P507 萃取 Co、Ni 分离。但现有的这些方法均存在些问题:一是难以生产出高纯度的硫酸钴,其杂质含量高,无法满足用户对电子级产品的高要求;二是原料受到限制,只适用于杂质含量相对较低的金属钴、钴合金废料、钴化合物废料,而对于高杂质含量特别是砷(As)、镉(Cd)等杂质含量比较高的含钴矿渣根本不能利用。三是钴的总回收率低。现有技术 2 的总回收率仅为 93.50%,现有技术 3 的总回收率也只有 97%。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于:公开一种是能生产出高纯度电子级硫酸钴的、可以用高杂质含量特别是砷(As)、镉(Cd)等杂质含量高的含钴矿渣进行生产的、钴的总回收率高的电子级硫酸钴的萃取工艺。

[0004] 本发明的技术解决方案是:一种用含钴废料生产电子级硫酸钴的萃取工艺,包括原料酸解、过滤分离、除铁除铜、制备粗制 Co 料液、P204 萃取除杂、P507 萃取 Co、Ni 分离,其特殊之处在于按体积比 8%~12% 的 N235、8%~12% 的仲辛醇、76%~84% 的 206 溶剂油配制 N235 萃取剂,将所配制 N235 萃取剂加入到 P204 萃取后的萃余液中,进行 N235 萃取除镉、铅,再进行 P507 萃取 Co、Ni 分离。

[0005] 本发明技术解决中的 N235 萃取剂,按体积比 10% 的 N235、10% 的仲辛醇、80% 的 206 溶剂油配制。

[0006] 本发明技术解决中的 N235 萃取除镉、铅,进行 6 级萃取、2 级盐酸洗涤、6 级水洗、3 级氨水洗涤和 1 级硫酸洗涤,再进入 P507 萃取。

[0007] 本发明技术解决中的 P204 萃取,可以进行 1 级皂化,13 级萃取,4 级洗涤,5 级返萃,3 级净化,1 级水洗;

[0008] 本发明技术解决中的 P507 萃取可以进行 1 级皂化、6 级萃取、9 级洗涤、6 级返萃、4 级再生有机、1 级水洗；

[0009] 本发明由于采取了以上技术方案，具有以下优点：1、将 N235 与 P204、P507 综合应用于高纯硫酸钴制备中的萃取除杂，取得了意想不到的除杂效果，几乎所有的重金属杂质比现有技术萃取，要下降一个数量级，特别是用 P204、P507 萃取难以去除的镉、铅等杂质，达到了相当低的程度。真正实现了对产品杂质含量的可控，无论是采用废钨钴合金或废钴化合物为原料，还是采用镉铅含量高的废钨钴矿渣为原料，都能确保产品指标的先进性、产品质量的一致性和产品性能的稳定性。2、用 P204 进行 1 级皂化，13 级萃取，4 级洗涤，5 级返萃，3 级净化，1 级水洗工艺，能很好去除铁、锰、锌、钙等杂质，特别是钙，省掉了氟化盐除钙工序；3、用 P507 进行 1 级皂化、6 级萃取、9 级洗涤、6 级返萃、4 级再生有机、1 级水洗工艺，能很好去除镁杂质，同时实现了高纯硫酸钴与高纯硫酸镍的 Ni、Co 分离；4、工艺流程短、钴的综合回收率高，生产成本低于国内同行业平均成本。

具体实施方式

[0010] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明。实施例一：一种用含钴废料生产电子级硫酸钴的萃取工艺，在萃取之前制备粗制 Co 料液：首先是原料酸分解：将湿磨调浆后的废钴合金液，用稀盐酸或稀硫酸，加入氧化剂如过氧化氢，进行酸分解，使钴及镍、铁、铜、锌、锰、钙、镁等酸溶性金属或杂质与非酸溶性碳化钨分离，然后进行过滤洗涤分离，对上述酸分解后的酸溶液进行过滤，对残渣进行洗涤，分离回收碳化钨、提取海绵铜和氢氧化铁，最后得到粗制钴料液。对粗制钴料液用 P204 进行萃取，P204 萃取剂的配比是 18% 的 P204 和 76% 的 206 溶剂油，同时采用 27 级萃取槽连续萃取。P204 的级数分配如下：用 P204 进行 1 级皂化，13 级萃取，4 级洗涤，5 级返萃，3 级净化，1 级水洗工艺。

[0011] 皂化，P204 用 5N NaOH 和有机相直接接触，形成皂化有机，皂化率控制在 70—75%。

[0012] 萃取，采用 13 级的萃取，因所用原料比较复杂，在进入萃取的料液中，有很多意想不到的元素，在分析报告中体现不出来，而且 Ca^{2+} 与 Co^{2+} 的分离系数较小，为了保证萃全液中杂质元素的合格，较常用的 9 级萃取增加了 4 级萃取，从而有效的保证了萃取槽的稳定和产品质量的稳定。

[0013] 洗涤，现有工艺采用 0.5N 左右 H_2SO_4 做洗液，由于料液中含有钙，如果用 H_2SO_4 做洗液，萃取槽中将出现大量 CaSO_4 沉淀，从而会加大 P204 损耗，影响 P204 萃取，所以我们将洗液改为 0.5N 左右 HCl。现有技术工艺用 3 级洗涤，而我们用了 4 级洗涤，我们认为 3 级洗难于控制萃取控色带，有价元素 $\text{Co}^{2+}\text{Ni}^{2+}$ 容易进入返萃段，从而降低了回收率，多一级洗涤，可有效控制色带，从而保障钴镍回收率。

[0014] 返萃，由于从洗涤段过来的负载有机中，含有相当量的 Ca^{2+} 的酸返萃时，不能用 H_2SO_4 ，而只能选用盐酸，一般返萃却是使用 4N 左右的酸，而我们为保证有价元素的回收和环保经济，我们选用 6NHCl 作为返萃酸，如返萃主要杂质是 Zn^{2+} ，现有技术工艺 40g/升的话，同样原料情况下，我们可达 60g/升，现有工艺生产 3 立方返萃液，而我们只生产 2 个立方返萃液，既有利于回收有价元素，也有利于保护环境，为保护返萃所使用 6NHCl 的利用率，6NHCl 循环利用直到剩余酸度 $\leq 0.5\text{N}$ ，再 Na_2CO_3 回收返萃液。

[0015] 再生有机，经过返萃后的有机相中，一般还有少量难返萃元素，如 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 等，所

以我们又让它经过 3 级 6NHCl 洗涤,同样在此过程中,我们将 6NHCl 循环利用,当返萃酸须要更换时,我们将此 6NHCl 移入返萃酸贮槽中,再重新配制 6NHCl 进行再生有机,经酸洗后的有机相中含夹带一定量 6NHCl,所以我们用 1 级水洗来解决这个问题。

[0016] 经上所述,我们对 P204 段的设计非常合理,延长了萃取段,并且有机再生共经过 8 级 6NHCl 洗涤,不但可将萃余液杂质除得更加干净,而且保证了贫有的更加纯净,从而既保证了产品质量,又降低了 P204 和溶剂油的单耗。P204 除杂指标如下,从料液含钴 25g/升为例。

[0017] $Fe \leq 0.001$ $Ca \leq 0.001$ $Mn \leq 0.001$ $Ca \leq 0.001$ $Zn \leq 0.001$

[0018] 在 P204 萃取后,进行 N235 萃取, N235 对重金属元素的分离,在酸性介质中有多元素与 Cl 浓度有关,如铁、铜、锌、镉等元素,根据原料情况,经过多次试验,配比用 8% 的 N235, 8% 的仲辛醇、75% 的 206 溶剂油。在用分液漏斗进行萃取实验时,经 P204 萃取后的料液在补加 20LHCl/m³ 情况下,根据镉含量确定有机相与水相比例,1 级可除原料液 99% 以上的镉,效果非常好,并且能连续萃取,最终设计萃取档为 6 级萃取、2 级洗涤、6 级水洗、3 级氨水洗涤和 1 级硫酸洗涤。

[0019] 萃取,由于 N235 对钴、镉分离相当彻底,用分液漏斗试剂,3 级可达理想效果,但由于萃取槽是流动的作业,效果与分液漏斗有所差别,为保证产品质量,最终确定萃取段为 6 级。

[0020] 洗涤,经过萃取的负载有机,不但夹带有少量料液,而且还有少量 Co 被萃入有机相中,为了不让 Co 损失,所以我们用 2 级 0.1NHCl 来洗涤有机,让 Co 返回萃取段。

[0021] 返萃,水返萃不但能将有机相中过多的 Cl 洗入水相中,而且能将绝大部分镉返回水相中,为保证生产顺利进行,水洗时一定要控制水进入级与有机相分相清晰为止,这样就可保证有机相中的金属离子,绝大部分被返萃下来,既便于镉回收,也可减轻后段压力,经水返萃后的有机相中,还含有少量的镉和 Cl,如果有机相进入萃取段时,有机相中的镉有可能返萃进入料液中,从而造成料液不合格,所以我们又用了 3 氨洗和 1 级酸洗,氨能将有机中的 Cl 完全返萃下来,酸将有机相中的镉完全返萃下来。酸洗的须用硫酸,而不能用 HCl。

[0022] 在 N235 萃取后再进行 P507 萃取, N235 除杂后的料液在调 PH 值 3.5 ~ 4 后进入 P507, P507 的设计为:1 级皂化、6 级萃取、9 级洗涤、6 级返萃、4 级再生有机、1 级水洗。

[0023] 皂化, P507 皂化与 P204 皂化相同。

[0024] 萃取,由于我们生产的主要产品是钴,而不是镍,且 P507 对于钴镍的分配系数相当大,为减轻整个萃取槽压力,增加产量,经过大量实验,所以采用了 6 级萃取。

[0025] 洗涤,洗酸用的是 0.5NH₂SO₄,洗涤段比一般的钴镍分离萃取的洗涤段都长,洗涤段增长可减少酸和碱在每吨金属钴的单耗量,这是由于增加洗涤段等于增加了洗涤的次数。因此,可用少量的酸可就将负载有机中的镁、镍、钠等洗干净,得到纯净的负载钴的有机,同时由于洗酸流量大大小于料液流量,从而可减轻整个萃取槽压力,从而可提高产量,降低成本。

[0026] 返萃, P507 采用 6 级返萃,可以不让钴进入再生有机段,最大限度的提高钴的一次性收率,而且返萃液出口 PH 值可控制在 4.0 ~ 4.5,这样既可保证产品质量,而且返萃液不需用 NH₃ · H₂O 来调 PH 值,可提高母液循环次数降低生产成本。

[0027] 再生有机,返萃钴后的有机相中,一般还有少量的 Fe³⁺、Cu²⁺、Mn²⁺ 等杂质元素,为了

防止它们的富集,从而影响产品质量,所以返钴后的有机相必须进行再生段,再生段我们用的 6NHCl4 级连续循环洗涤,采用 4 级可使有机更加纯净。HCl 循环利用,可减少 6NHCl 的配制次数,增加劳动效率,当 HCl 使用一段时间后,转入专门的高位槽用于浸出,经过 6NHCl 洗涤后的有机相中夹带少量酸,用水洗涤一次后再循环运用。P204 的化学名称为磷酸二异辛酯,P507 的化学名称为 2-乙基己基磷酸 2-乙基己基酯,N235 的化学名称为三辛烷基叔胺,206 溶剂油为磺化煤油,仲辛醇的分子式 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHOHCH}_3$,也可用混和醇代替。主要技术指标:钴的总回收率 98.12%;电池级硫酸钴产品成份:钴(Co)20.7%、铜(Cu)0.0007、铁(Fe)0.0008、锰(Mn)0.0005、钙(Ca)0.0006、镁(Mg)0.0005、钾(K)0.0004、钠(Na)0.0008、锌(Zn)0.0006、镍(Ni)0.0009、铬(Cr)0.0003、铅(Pb)0.0004、砷(As)0.0001、镉(Cd)0.0004、汞(Hg) < 0.0001 、氯化物 0.02、硝酸盐 0.02。

[0028] 实施例 2:P204 萃取剂的配比是 20% 的 P204 和 80% 的 206 溶剂油;N235 萃取剂配比用 10% 的 N235,10% 的仲辛醇、80% 的 206 溶剂油。其它同实施例一。主要技术指标:钴的总回收率 98.50%;电池级硫酸钴产品成份:钴(Co)20.75%、铜(Cu)0.0001、铁(Fe)0.0004、锰(Mn)0.0003、钙(Ca)0.0009、镁(Mg)0.0006、钾(K)0.0001、钠(Na)0.0003、锌(Zn)0.0001、镍(Ni)0.0008、铬(Cr)0.0004、铅(Pb)0.0003、砷(As) < 0.0001 、镉(Cd)0.0006、汞(Hg) < 0.00001 、氯化物 0.014、硝酸盐 0.005。

[0029] 实施例 3:P204 萃取剂的配比是 22% 的 P204 和 84% 的 206 溶剂油;N235 萃取剂配比用 12% 的 N235、12% 的仲辛醇、85% 的 206 溶剂油,其它同实施例一。主要技术指标:钴的总回收率 98.15%;电池级硫酸钴产品成份:钴(Co)20.66%、铜(Cu)0.0005、铁(Fe)0.0005、锰(Mn)0.0003、钙(Ca)0.0004、镁(Mg)0.0005、钾(K)0.0005、钠(Na)0.0005、锌(Zn)0.0005、镍(Ni)0.0008、铬(Cr)0.0004、铅(Pb)0.0003、砷(As)0.0004、镉(Cd)0.0003、汞(Hg)0.0002、氯化物 0.023、水不溶物 ≤ 0.011 。