



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101463427 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 200810219451. 9

第 1-2 部分.

(22) 申请日 2008. 11. 27

王含渊等. 钴白合金湿法冶金工艺研究.《矿冶》. 1997, 第 6 卷 (第 1 期), 第 2-4 部分.

(73) 专利权人 佛山市邦普循环科技有限公司
地址 528248 广东省佛山市南海区里水镇上沙工业区

审查员 叶波

专利权人 清华大学核能与新能源技术研究院

(72) 发明人 李长东 黄国勇 徐盛明

(51) Int. Cl.

C22B 15/00 (2006. 01)

C22B 23/00 (2006. 01)

C22B 3/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101275240 A, 2008. 10. 01, 技术背景部分.

CN 1912152 A, 2007. 02. 14, 全文.

CN 101157982 A, 2008. 04. 09, 全文.

王正达等. 新铜萃取剂萃取盐酸介质中铜的实验研究.《稀有金属》. 2005, 第 29 卷 (第 6 期),

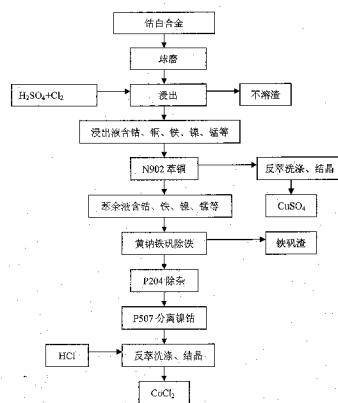
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种从钴白合金中回收有价金属的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从钴白合金中回收有价金属的方法。其主要特点是:将钴白合金球磨后,采用氯气加硫酸溶液浸出;浸出液采用 N902 萃铜,含铜有机相经反萃后制备硫酸铜;萃余液经黄钠铁矾除铁、P204 萃取除杂、P507 分离镍、钴,所得含钴有机相经反萃后制备氯化钴。本发明工艺简单,铜、钴回收率高,所得硫酸铜满足国标 GB437-93 中合格品要求;所得氯化钴满足国标 GB8255-1987 中饲料级要求。



1. 一种从钴白合金中回收有价金属的方法,包含如下技术步骤:(1) 将钴白合金球磨;(2) 采用氯气+硫酸体系浸出;(3) 采用 N902 萃取分离铜;(4) 采用黄钠铁矾除铁;(5) 采用 P204 萃取去除残留 Fe、Cu 杂质;(6) 采用 P507 分离镍钴;其特征在于:(1) 步骤中,球磨机选用广义 GY-80 球磨机,球磨至 80 目标准;(2) 步骤中,采用氯气+硫酸浸出时,硫酸浓度为 2mol/L,氯气流量为 1L/min,液固比为 6 : 1,反应温度为 90℃,搅拌速度为 800 转/min,反应时间为 5h ~ 6h;(3). 步骤中,采用 N902 萃铜时,有机相组成为 20% N902+80% 260# 溶剂油,相比为 O/A = 1,二级逆流萃取,平衡 pH 值为 1.5 ~ 2.0;(4) 步骤中,采用黄钠铁矾除铁时,氧化剂氯酸钠与铁元素摩尔比为 0.4 : 1,搅拌强度 500 转 /min,反应温度为 90℃~ 95℃,氧化过程 pH 值控制在 1.5 ~ 1.7,沉铁过程 pH 值控制在 2.0 ~ 2.5,反应时间为 2h;(5) 步骤中,采用 P204 除杂时,有机相为 20% P204+80% 260# 溶剂油,相比为 O/A = 1.0,二级逆流萃取,平衡 pH 值为 2.0 ~ 2.5;(6) 步骤中,采用 P507 分离镍、钴时,有机相为 25% P507+75% 260# 溶剂油,皂化率为 60%,相比为 O/A = 2.0,二级逆流萃取,平衡 pH 值为 4.2 ~ 4.5。

一种从钴白合金中回收有价金属的方法

技术领域

[0001] 本发明属于冶金领域,更具体是涉及一种从钴白合金中回收有价金属并制备成氯化钴、硫酸铜的方法。

背景技术

[0002] 钴白合金是一种含钴、铜、铁等多种元素的合金材料,被广泛应用于精密仪器,医疗器械,通讯工业、卫生工程中的各种零件和弹性元件、日用品等,故每年都有大量的此种废料产生。同时,随着全球钴消耗量的日益增长,而中国的钴资源又相对匮乏,国内一些企业纷纷从民主刚果、赞比亚等非洲国家进口钴矿资源。而近期民主刚果政府出台了限制该国钴矿出口,鼓励将钴矿深加工成钴产品后再出口的政策。各企业只能采用电炉将含钴精矿熔炼成钴-铜-铁合金(即钴白合金)后运回国内,使得国内每年都有数量可观的钴白合金料有待处理。

[0003] 然而,钴白合金耐腐蚀性强,处理困难,国外多采用硫酸加压浸出或电溶处理工艺,但金属的浸出率较低。如加拿大的科明科公司开发了一种简称为 CESL 的加压浸出技术,其将物料磨至一定粒度送入高压釜中,温度 150℃ 下硫酸浸出,浸出率仅为 90%,国内尚未形成较成熟的处理技术。因此,对钴白合金处理工艺进行系统、全面、深入的研究意义重大,能促进钴资源回收利用的产业化生产,推动我国钴业的发展。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供了一种以钴白合金为原料生产硫酸铜、氯化钴的方法,金属回收率高,产品质量优良,并可应用于电池材料行业,市场前景可观。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用了如下的技术方案:

[0006] 图 1 为本发明的工艺流程图。

[0007] 如图 1 所示:本发明采用球磨机对矿石进行前处理;采用氯气+硫酸浸出;浸出液经 N902 萃取分离铜,负铜有机相经反萃、结晶后得硫酸铜产品;萃余液经黄钠铁矾除铁、P204 萃取去除 Fe、Cu、Zn 等杂质后,采用 P507 萃取分离镍、钴,附钴有机相经反萃、结晶后得氯化钴产品来实现以上目的。

[0008] 本发明中,钴白合金的主要成分见下表:

元素	Co	Cu	Fe	Ni	Mn	Zn	Si、S、C 等
含量%	40~45	22~26	13~16	2~3	1~2	0.5~1.0	7~21.5

[0010] 本发明中,采用广义 GY-80 球磨机将钴白合金球磨至 80 目后,由于钴、铜金属一般条件下难溶于无机酸,故采用硫酸浸出的同时,通入氧化剂氯气,增加金属的浸出率与溶解速率。试验中,硫酸浓度为 2mol/L,液固比为 6 : 1,反应温度为 90℃,搅拌速度为 800 转/min,氯气流量为 1L/min,溢出氯气可循环使用,反应时间为 5 ~ 6h,钴、铜浸出率均大于

99.5%。

[0011] 本发明中,采用 N902 萃取分离铜。N902 是铜的特效萃取剂,对铜有较大的萃取能力和很好的选择性,且相对 LIX 系列、Cyanex 系列、Kelex 系列等价格便宜,适合大规模的工业化生产。其实验条件控制在:有机相组成为 20% N902+80% 260# 溶剂油,相比为 O/A = 1,二级逆流萃取,平衡 PH 值为 1.5 ~ 2.0。此时,铜的萃取率为 99.5%。有机相经硫酸反萃后,得 40g/l 左右的硫酸铜溶液,经结晶后得硫酸铜产品。

[0012] 本发明中,采用黄钠铁矾法除铁。工业上常见的水解沉淀方法有黄钠铁矾法、针铁矿法、中和水解法等。黄钠铁矾法能从含铁离子浓度较高的溶液中除铁,所得沉淀显结晶状,易于沉淀、过滤与洗涤。其实验条件控制在:氧化剂氯酸钠与铁元素摩尔比为 0.4 : 1,搅拌强度 500 转 /min,反应温度为 90℃ ~ 95℃,氧化过程 pH 值控制在 1.5 ~ 1.7,沉铁过程 pH 值控制在 2.0 ~ 2.5,反应时间为 2h。此时,铁的去除率为 98.5%,除铁效果较好。

[0013] 本发明中,经除铜、铁后的溶液还含有少量的锰、锌及残留的铜、铁等,需采用 P204 萃取深度除杂。P204 是一种常见的有机磷酸萃取剂,其萃取的金属对 pH 的顺序是:

[0014] $Fe^{3+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Ca^{2+} < Co^{2+} < Mg^{2+} < Ni^{2+}$

[0015] 从上式来看,通过调节 pH 值来萃取分离杂质元素与钴的操作是合理的。其实验条件控制在:有机相为 20% P204+80% 260# 溶剂油,相比为 1.0,二级逆流萃取,平衡 pH 值为 2.0 ~ 2.5。此时,锌、锰、铜、铁基本完全进入有机相,钴仍保留在水相中,损失较小。如当平衡 pH 值继续增大时,钴会进入有机相。

[0016] 本发明中,经 P204 除杂后的钴溶液中,仍含有少量的杂质镍,需采用 P507 萃取分离镍、钴。P507 是工业上常见的分离镍、钴的萃取剂,价格便宜,分离系数高。其实验条件控制在:有机相为 25% P507+75% 260# 溶剂油,有机相先用 NaOH 皂化,皂化率为 60%,相比为 O/A = 2.0,二级逆流萃取,平衡 pH 值为 4.2 ~ 4.5。此时,金属钴基本全部进入有机相,而杂质镍留在水相中。附钴有机相经盐酸反萃后,得浓度为 60g/L 左右的氯化钴溶液,经结晶后得氯化钴产品。

[0017] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0018] 本发明实现了由钴白合金生产氯化钴、硫酸铜的处理工艺,能耗小,成本低,钴、铜回收率高,产品附加值高,具有工业应用价值,为钴白合金的处理处置提供了一条新的途径。

附图说明

[0019] 图 1 为本发明的回收流程图。

具体实施方式

[0020] 以下结合具体实施例来对本发明作进一步的说明,但本发明所要求保护的并不局限于实施例所描述之范围。

[0021] 实施例 1

[0022] 钴白合金球磨后,称取 80 目筛下物 300g,加入容积为 3L 的三口烧瓶内;配置 2mol/L 的硫酸 1.8L,倒入同一烧瓶内。将烧杯放入恒温水浴锅中,调节温度至 90℃,保持机械搅拌,转速调至 800 转 /min。然后以 1L/min 的流量往三口瓶内通入氯气,未反应完全的

氯气溢出后,可用碱液吸收处理或循环使用。反应 5 小时后,过滤后,将滤液定容至 2.0L,采用 EDTA 络合滴定法、火焰原子吸收光谱和等离子体发射光谱 (ICP) 检测浸出液中金属元素含量如下:

元素	Co	Cu	Fe	Ni	Mn	Zn
浸出液 (g/L)	69.65	40.33	24.45	4.64	2.50	1.33

[0024] 经计算,钴、铜、铁的浸出率依次是 99.5%、99.6%和 99.8%。

[0025] 实施例 2

[0026] 取实施例 2 滤液 1L,配置有机相 1L(其组成为 20% N902+80% 260# 溶剂油),二级逆流萃取,萃取平衡 pH 值控制为 2.0。萃取分离后,剩余水相溶液定容至原体积,采用 EDTA 络合滴定法、火焰原子吸收光谱和等离子体发射光谱 (ICP) 检测其金属元素含量如下:

元素	Co	Cu	Fe	Ni	Mn	Zn
浸出液 (g/L)	69.15	0.20	24.0	4.50	2.47	1.30

[0028] 即溶液中铜基本萃入有机相,镍、钴、锰略有损失。经计算铜的萃取率为 99.5%。

[0029] 有机相经硫酸反萃后得 40g/l 左右的硫酸铜溶液,经结晶后得硫酸铜产品。对产品进行质量分析如下:

元素	Cu	Co	Ni	Fe	Mn	Zn
百分含量 (%)	25.2	0.004	0.005	0.002	0.005	0.008
	Pb	Ca	Mg	氯化物	水不溶物	
	0.003	0.005	0.005	0.005	0.008	

[0031] 其满足国标 GB437-93 中合格品要求

[0032] 实施例 3:

[0033] 取实施例 2 中的萃余液 500ml 放入三口烧瓶中,加入 2.40g 的氧化剂氯酸钠,并加入适量的 NaOH 调节体系 pH 值至 1.5;将烧瓶放入恒温水浴锅中,调节温度至 90℃,保持机械搅拌,搅拌强度 500 转/min,待有黄色沉淀析出后,适当加入 NaOH,保持体系 pH 值控制在 2.0~2.5 之间,反应 2h 后,过滤、多次洗涤后,将溶液定容至 1L,采用 EDTA 络合滴定法、火焰原子吸收光谱和等离子体发射光谱 (ICP) 检测其金属元素含量如下:

元素	Co	Cu	Fe	Ni	Mn	Zn
浸出液 (g/L)	34.41	0.09	0.18	2.23	1.22	0.64

[0035] 即溶液中只有少量铁残存,钴略有损失。经计算,铁的去除率为 98.5%,除铁效果较好。

[0036] 实施例 4

[0037] 取实施例 3 中的滤液 500ml,配置有机相 500ml(其组成为 20% P204+80% 260# 溶剂油),二级逆流萃取,萃取平衡 pH 值控制为 2.0。萃取分离后,剩余水相溶液定容至 500ml,采用 EDTA 络合滴定法、火焰原子吸收光谱和等离子体发射光谱 (ICP) 检测其金属元素含量如下:

元素	Co	Cu	Fe	Ni	Mn	Zn
浸出液 (g/L)	34.20	0.002	0.001	2.225	0.002	0.001

[0039] 即溶液中锌、铁、锰、铜等杂质基本除去干净，钴略有损失。

[0040] 实施例 5

[0041] 取实施例 4 中的萃余液 500ml，配置有机相 500ml（其组成为 25% P507+75% 260# 溶剂油，有机相先用 NaOH 皂化，皂化率为 60%），二级逆流萃取，萃取平衡 pH 值控制为 4.5。萃取分离后，剩余水相溶液定容至 500ml，采用 EDTA 络合滴定法、火焰原子吸收光谱和等离子体发射光谱（ICP）检测其金属元素含量如下：

[0042]

元素	Co	Cu	Fe	Ni	Mn	Zn
浸出液 (g/L)	0.171	0.001	0.001	2.190	0.002	0.001

[0043] 即溶液中钴基本萃入有机相。经计算钴的萃取率为 99.5%。

[0044] 有机相经盐酸反萃后得 40g/l 左右的氯化钴溶液，经结晶后得氯化钴产品。对产品进行质量分析如下：

[0045]

元素	Co	Cu	Ni	Fe	Mn	Zn
百分含量 (%)	24.3	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001
	Pb	Ca	Mg	水不溶物		
	-	0.001	0.002	0.01		

[0046] 其满足国标 GB8255-1987 中饲料级要求。

[0047] 上述各实施例对本发明进行了更详细的描述，不应将此理解为本发明的主题范围仅限于上述实施例。凡基于上述内容所实现的技术均属于本发明的范围。

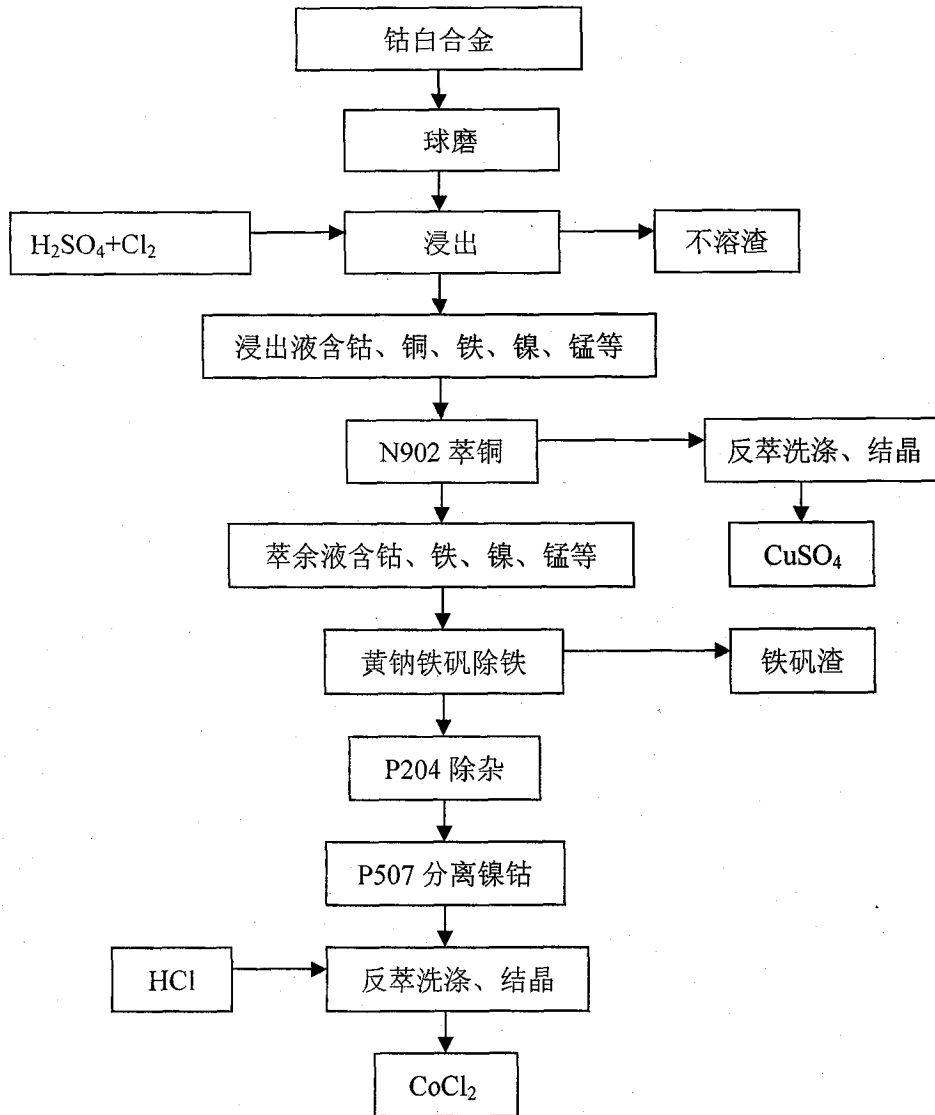


图 1