

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22B 3/20 (2006.01)

C22B 23/00 (2006.01)

C22B 34/34 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510031515.9

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100347318C

[22] 申请日 2005.4.30

[21] 申请号 200510031515.9

[73] 专利权人 李翔

地址 421008 湖南省衡阳市雁峰区南三角  
线 131 号市化工研究所

[72] 发明人 李翔

[56] 参考文献

US 5431892A 1995.6.11

JP54068720 A 1979.6.2

JP53117602 A 1978.10.14

钴提取分离技术分析与应用. 刘三平, 王海北, 蒋开喜, 蒋开喜, 王玉芳, 王玉芳. 有色金属, 第 56 卷第 2 期. 2004

审查员 姚文东

[74] 专利代理机构 衡阳市科航专利事务所

代理人 刘国章

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

从废钴钼催化剂中分离回收钴、钼的方法

[57] 摘要

一种从废钴钼催化剂中分离回收钴、钼的方法, 其主要包括酸溶、萃取钼和萃取钴等工艺: 将经过焙烧粉碎的废钴、钼催化剂粉料用浓盐酸酸溶制成酸溶清料液, 将酸溶清料液用磷酸三丁酯和煤油的混合液萃取钼, 萃余液在用三辛胺溶剂油萃取钴。利用本发明工艺方法从废钴钼催化剂中分离钴、钼的收率高, 钴的实际收率在 99.5% 以上, 钼的实际收率在 99.2% 以上, 各元素相互之间分离完全, 最终产品质量好, 整个过程无工艺废水废气排放, 仅在酸溶工序有少量废渣排出, 排出的废渣量仅为处理废料量的 2%, 排出的废渣中含氧化钴 < 0.1%, 含氧化钼 < 1.5%, 消除了废钴、钼催化剂的毒性对环境的威胁。

1、一种从废钴钼催化剂中分离回收钴、钼的方法，其特征是将经过焙烧粉碎的废钴、钼催化剂粉料用浓盐酸酸溶制成酸溶清料液，将酸溶清料液用磷酸三丁酯和煤油的混合液萃取钼，萃余液再用三辛胺溶剂油萃取钴。

2、根据权利要求1所述的从废钴钼催化剂中分离回收钴、钼的方法，其特征是具体包括如下工艺：

(一)、酸溶：将经过焙烧粉碎的废钴、钼催化剂粉料用浓盐酸酸溶，过滤去掉废渣后制成酸溶清料液；

(二)、萃取钼：将上述制得的酸溶清料液用萃取剂I萃取，得萃余液I和负载萃取剂I，负载萃取剂I用浓盐酸洗涤和反萃后，得到反萃液I、洗涤液I和再生萃取剂I，反萃液I进一步分离钼、铁，再根据需要制成钼酸铵、钼酸钠、氧化铁，所述的萃取剂I成分为磷酸三丁酯、煤油的体积比为20~80：80~20；

(三)、萃取钴：将前面得到的萃余液I用萃取剂II萃取，得萃余液II和负载萃取剂II，负载萃取剂II用浓盐酸洗涤和反萃后，得反萃液II、洗涤液II和再生萃取剂II，反萃液II再根据需要制成氯化钴、碳酸钴、氢氧化钴、氧化钴钴盐系列，所述的萃取剂II成分为0.01~0.5mol/L三辛胺溶剂油溶液。

3、根据权利要求2所述的从废钴钼催化剂中分离回收钴、钼的方法，其特征是：将经过焙烧粉碎的废钴、钼催化剂粉料用多于化学计量5%的浓盐酸酸溶。

4、根据权利要求2或3所述的从废钴钼催化剂中分离回收钴、钼的方法，其特征是：将经过焙烧粉碎的废钴、钼催化剂粉料用浓度为18—26%的浓盐酸酸溶。

5、根据权利要求2或3所述的从废钴钼催化剂中分离回收钴、钼的方法，其特征是：洗涤液I和洗涤液II可返回酸溶工序用于下次制酸溶清料液。

6、根据权利要求4所述的从废钴钼催化剂中分离回收钴、钼的方法，其特征是：洗涤液I和洗涤液II可返回酸溶工序用于下次制酸溶清料液。

7、根据权利要求2或3或6所述的从废钴钼催化剂中分离回收钴、钼的方法，其特征是：再生萃取剂I可返回萃取钼工序循环使用；再生萃取剂II可返回萃取钴工序循环使用。

8、根据权利要求4所述的从废钴钼催化剂中分离回收钴、钼的方法，其特征是再生萃取剂I可返回萃取钼工序循环使用；再生萃取剂II可返回萃取钴工序循环使用。

9、根据权利要求5所述的从废钴钼催化剂中分离回收钴、钼的方法，其特征是再生萃取剂I可返回萃取钼工序循环使用；再生萃取剂II可返回萃取钴工序循环使用。

## 从废钴钼催化剂中分离回收钴、钼的方法

### 技术领域

本发明涉及一种化工有毒害固体废弃物的综合利用方法,特别是一种从废钴钼催化剂中分离回收钴、钼的方法。

### 背景技术

废钴钼催化剂最早产生于石油加工的加氢精制过程及油头、气头合成氨的加氢脱硫过程,含氧化钴 $>3\%$ 、氧化钼 $>10\%$ ,钴钼的含量较高。随着技术的发展,废钴钼催化剂中钴钼的含量越来越低。特别是在我国80年代中期,由于成功地开发并推广应用于中小氮肥的耐硫宽温变换催化剂,其废钴钼催化剂含氧化钴 $<1.5\%$ 、氧化钼 $<7\%$ 。1998年以后,对含氧化钴 $<1.5\%$ 、氧化钼 $<7\%$ 的低含量废钴钼催化剂,由于提取成本高而无人收购。当时,全国很多氮肥厂将这种低含量的废钴钼催化剂作为垃圾倒掉或填路。现在全国仅有2~3家有处理这种低含量废钴钼催化剂的工业化回收装置,如河南平顶山湛河区无机盐厂和天津汉沽区的天龙精细化工厂,他们排出了大量的处理后废渣,其排出的处理后的废渣量约等于废钴钼催化剂的处理量,经对他们排出的废渣进行化验,废渣中含氧化钴:1.2~1.5%、氧化钼:1.3~2.0%。显然,其对钴未作回收,钼的收率也低于80%,大量的载体氧化铝未利用,效果很差,废催化剂的毒性对环境的威胁依然如故。

能对全部元素进行回收的方法有《化工环保》2004-24(2):134—137页,刘锦等著的《碱熔法回收废催化剂中的钴、钼和铝》中介绍的碱熔法,

其方法为：称取一定量的废钴钼催化剂，加入碳酸钠并混合均匀后高温焙烧；将焙烧形成的熔块用沸水浸取（使碱熔后生成的偏铝酸盐溶入溶液）、过滤、分离，得到含有偏铝酸盐和钼酸钠的滤液和含有钴铁的黑渣；滤液用硫酸中和，调 pH 至 6~7，氢氧化铝形成沉淀析出；滤液经加热浓缩，析出硫酸钠晶体，将剩余的滤液继续浓缩结晶可得到钼酸钠；用稀硫酸煮浸含有钴铁的黑渣，钴和铁都进入溶液，用碱调滤液 pH 至 4~5，滤液中的铁形成氢氧化铁沉淀被除去；继续用碱调 pH 至 9，有氢氧化钴沉淀形成，加热处理，可得到氧化钴。但是碱熔法中加硫酸沉淀铝，产生大量的氢氧化铝沉淀，吸附夹带大量的母液，过滤洗涤困难。产品氢氧化铝的纯度仅为 90.9%，杂质氧化钼>0.5%， $\text{Na}_2\text{SO}_4$ >7%，钼的回收率难以超过 80%，且要消耗大量的硫酸、纯碱才能生产廉价的硫酸钠，成本高，产出低。

能对全部元素进行回收的方法还有《无机盐工业》2002 年 01 34(1) 期 36-38 页中崔燕等著《钴-钼废催化剂综合利用研究》中介绍的氢氧化钾浸渍、焙烧、水浸，钼的实际回收率低于 90%，硫酸酸化沉淀钼酸的实际回收率约为 95%，钼的总率收率低于 85%，由于钼的分离不完全，钼酸钠中氧化钼含量大于 1.0%，质量不佳，重复浸渍焙烧，能耗高，劳动强度大，产品需反复提纯才能合格。

## 发明内容

本发明的目的是克服现有技术的上述不足而提供一种从废钴钼催化剂中分离钴、钼的方法，实现钴、钼废催化剂中的钴、钼完全分离，并加以合理利用。

本发明的技术方案是：从废钴钼催化剂中分离钴、钼的方法是将经过焙

烧粉碎的废钴、钼催化剂粉料用浓盐酸酸溶制成酸溶清料液，将酸溶清料液用磷酸三丁酯和煤油的混合液萃取钼，萃余液在用三辛胺溶剂油萃取钴。

本发明进一步的技术方案是：从废钴钼催化剂中分离钴、钼的方法具体包括如下工艺：

(一)、酸溶：将经过焙烧粉碎的废钴、钼催化剂粉料用浓盐酸酸溶，过滤去掉废渣后制成酸溶清料液；

(二)、萃取钼：将上述制得的酸溶清料液用萃取剂 I 萃取，得萃余液 I 和负载萃取剂 I，负载萃取剂 I 用浓盐酸洗涤和反萃后，得到反萃液 I、洗涤液 I 和再生萃取剂 I，反萃液 I 进一步分离钼、铁，再根据需要制成钼酸铵、钼酸钠、氧化铁，所述的萃取剂 I 成分为磷酸三丁酯、煤油的体积比为 20~80：80~20；

(三)、萃取钴：将前面得到的萃余液 I 用萃取剂 II 萃取，得萃余液 II 和负载萃取剂 II，负载萃取剂 II 用浓盐酸洗涤和反萃后，得反萃液 II、洗涤液 II 和再生萃取剂 II，反萃液 II 再根据需要制成氯化钴、碳酸钴、氢氧化钴、氧化钴等钴盐系列，所述的萃取剂 II 成分为 0.01~0.5mol 三辛胺溶剂油溶液。

本发明再进一步的技术方案是：将经过焙烧粉碎的废钴、钼催化剂粉料用多于化学计量 5% 的浓盐酸酸溶。

本发明更进一步的技术方案是：将经过焙烧粉碎的废钴、钼催化剂粉料用浓度为 18—26% 的浓盐酸酸溶。

洗涤液 I 和洗涤液 II 可返回酸溶工序用于下次制酸溶清料液。

再生萃取剂 I 可返回萃取钼工序循环使用；再生萃取剂 II 可返回萃取钴

工序循环使用。

本发明与现有技术相比具有如下特点：利用本发明工艺方法从废钴钼催化剂中分离钴、钼的收率高，钴的实际收率在 99.5%以上，钼的实际收率在 99.2%以上，各元素相互之间分离完全，最终产品质量好，整个过程无工艺废水废气排放，仅在酸溶工序有少量废渣排出，排出的废渣量仅为处理废料量的 2%，排出的废渣中含氧化钴<0.1%，含氧化钼<1.5%，消除了废钴、钼催化剂的毒性对环境的威胁。

### 具体实施方式

#### 实施例一

从废钴钼催化剂中分离钴、钼的方法是将经过焙烧粉碎的废钴、钼催化剂粉料用浓盐酸酸溶制成酸溶清料液，将酸溶清料液用磷酸三丁酯和煤油的混合液萃取钼，萃余液在用三辛胺溶剂油萃取钴；具体包括如下工艺：

(一)、酸溶：将经过焙烧粉碎的废钴、钼催化剂粉料(主成份为 氧化铝，氧化钾： 4—8%，钴： 0.5—5%，钼： 0.5—15%)用多于化学计量 5%、浓度为 18—26%的浓盐酸在加压或常压下保持微沸 2 小时，过滤去掉废渣后制成酸溶清料液，酸溶清料液含有铝： 45—65g/L，钴： 0.7—3g/L，钼： 0.7—8g/L，铁： 0.5—4g/L，钾： 5—10g/L；

(二)、萃取钼：将上述制得的酸溶清料液用萃取剂 I 萃取，得萃余液 I 和负载萃取剂 I，负载萃取剂 I 用浓盐酸洗涤和反萃后，得到反萃液 I、洗涤液 I 和再生萃取剂 I，再生萃取剂 I 可返回萃取钼工序循环使用，洗涤液 I 再返回酸溶用于下次制酸溶清料液，反萃液 I 进一步分离钼、铁，再根据需要制成钼酸铵、钼酸钠、氧化铁，钼的实际回收率可达 99.2%，所述

的萃取剂 I 成份为磷酸三丁酯、煤油的体积比为 20~30: 80~70, 所述的萃余液 I 成份中元素含量为铝: 45~65g / L, 钴: 0.7~3g / L, 钼: <0.001g / L, 铁: <0.0001g / L, 钾: 5~10g / L, 所述的反萃液 I 成份中元素含量为铝: <0.01g / L, 钴: <0.002g / L, 钼: 55~65g / L, 铁: 5~40g / L, 钾: <0.005g / L。

(三)、萃取钴: 将前面得到的萃余液 I 用萃取剂 II 萃取, 得萃余液 II 和负载萃取剂 II, 负载萃取剂 II 经过洗涤、反萃, 得反萃液 II、洗涤液 II 和再生萃取剂 II, 洗涤液 II 可返回酸溶工序用于下次制酸溶清料液, 再生萃取剂 II 可返回萃取钴工序循环使用, 反萃液 II 再根据需要制成氯化钴、碳酸钴、氢氧化钴、氧化钴等钴盐系列, 钴的实际回收率在 99.5% 以上, 所述的萃取剂 II 成分为 0.01~0.1mol/L 三辛胺溶剂油溶液, 所述的萃余液 II 为氯化铝、氯化钾溶液, 其元素含量为铝: 45~65 g/L, 钴: <1 mg / L, 钼:<0.1 mg / L, 铁<0.1 mg / L, 钾: 5~10g / L; 反萃液 II 中元素含量为铝: <10 mg/L, 钴: >40g / L, 钼:<1 mg / L, 铁<1 mg / L, 钾: 5mg / L, 萃余液 II 可根据需要进一步制成无铁硫酸铝、结晶氯化铝、氯化钾、硫酸铝钾等产品。

实施例二: 所述的萃取剂 I 成分为磷酸三丁酯、煤油的体积比为 40~60: 60~40; 所述的萃取剂 II 成分为 0.2~0.3 mol/L 三辛胺溶剂油溶液; 其余工艺与实施例一相同。

实施例三: 所述的萃取剂 I 成分为磷酸三丁酯、煤油的体积比为 70~80: 30~20; 所述的萃取剂 II 成分为 0.4~0.5 mol/L 三辛胺溶剂油溶液; 其余工艺与实施例一相同。