

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103060842 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 24

(21) 申请号 201210575750. 2

(22) 申请日 2012. 12. 26

(71) 申请人 浙江华友钴业股份有限公司
地址 314500 浙江省嘉兴市桐乡市经济开发
区梧振东路 18 号

申请人 衢州华友钴新材料有限公司

(72) 发明人 向波 刘永东 仇朝臣 魏庆春

(74) 专利代理机构 浙江翔隆专利事务所(普通
合伙) 33206

代理人 张建青

(51) Int. Cl.

C25C 1/08(2006. 01)

C25C 7/00(2006. 01)

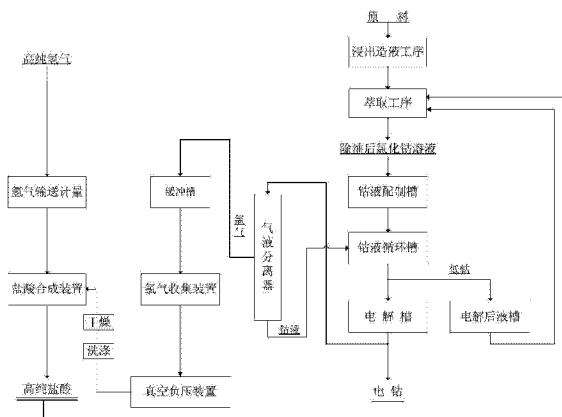
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种大流量下制备电积钴的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种大流量下制备电积钴的方法。现有的电积钴生产方法在加工过程中电流效率不高,电积时间长,生产的电积钴无论从纯度还是回收率都很难达到要求。本发明采用的技术方案为:以湿法冶金生产所得除油后氯化钴溶液为原料,用纯水将其稀释,使氯化钴溶液中的 Co^{2+} 为 $30\sim 100g/l$,作为电积前液;在封闭的电积装置中,在 $5\sim 15m^3/h \cdot m^2$ 的大流量及负压条件下对电积前液进行电积。本发明在制备电积钴的过程中,采用高流量可减少阴极极化,电流效率高,可以达到 95% 以上,直流电耗低;采用高流量,可以及时带走阳极产生的氯气和氧气,防止其氧化阴极钴以保证产品质量。



1. 一种大流量下制备电积钴的方法,其步骤如下:以湿法冶金生产所得除油后氯化钴溶液为原料,用纯水将其稀释,使氯化钴溶液中的 Co^{2+} 为 $30\sim 100\text{g/l}$,作为电积前液;在封闭的电积装置中,在 $5\sim 15\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ 的大流量及负压条件下对电积前液进行电积。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述封闭的电积装置包括依次串联的钴液循环槽、密闭式电解槽、气液分离器、氯气收集装置和真空负压装置,密闭式电解槽中阳极析出的氯气与电积后液一起进入气液分离器中,通过气液分离器进行真空脱氯,得到脱氯钴液和氯气,所述的脱氯钴液返回到钴液循环槽中作为电积前液,当钴液循环槽流出的钴液的 Co^{2+} 低于 30g/l 时直接返回至湿法冶金生产中的萃取工序,所述的氯气经氯气收集装置进入真空负压装置。

3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,电积完毕后得到的阴极钴板,经出槽、剥板、洗涤和剪板后得到成品钴片;从真空负压装置出来的真空脱除氯气经纯水处理、浓硫酸脱水干燥后,与高纯氢气一起在盐酸合成装置中合成得到氯化氢,采用纯水吸收,得到高纯盐酸,生成的高纯盐酸返回到萃取工序回用。

4. 如权利要求2或3所述的方法,其特征在于,在电积过程中,电积前液的温度控制在 $30\sim 50^\circ\text{C}$,电解槽电压为 $2.4\sim 2.8\text{V}$,电积前液的pH值为 $1.5\sim 3.0$ 。

5. 如权利要求2或3所述的方法,其特征在于,在电积过程中,封闭的电积装置维持负压在 $0.03\sim 0.08\text{MPa}$ 。

6. 如权利要求1、2或3所述的方法,其特征在于,电积时的电流密度为 $500\sim 800\text{A}/\text{m}^2$ 。

一种大流量下制备电积钴的方法

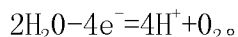
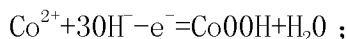
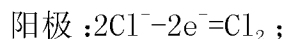
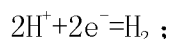
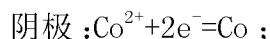
技术领域

[0001] 本发明涉及电积钴的制备,特别是一种大流量下制备电积钴的方法。

背景技术

[0002] 钴具有耐腐蚀、熔点高、强磁性等优良性能,是各种特殊钢、耐热合金、抗腐蚀合金、磁性合金等的重要原料,广泛应用于航空航天、机械制造、电池等领域。纯度较高的钴广泛应用于磁性材料、超级合金材料;纯度达到 99.999% 以上的钴可用作先进电子元件的靶材。

[0003] 钴的生产方法一般采用电积的方式,由硫酸钴或氯化钴溶液电积得到,以氯化钴溶液为例,电积过程中的反应原理如下所示:



[0004] 现有的电积钴生产方法在加工过程中电流效率不高,电积时间长,生产的电积钴无论从纯度还是回收率都很难达到要求,具体而言存在以下这些问题:

1. 在电积过程中,存在浓差极化,电流效率很低,传统电解一般在 60%~80%。

[0005] 2. 传统电解工艺电解电流较小,一般在 200~300A/m²,电积时间较长。

[0006] 3. 阳极放电发生氧化反应后会产生氯气和少量氧气与水反应生成的次氯酸等会氧化阴极钴,使电积钴产品中含氧等杂质,降低钴的纯度。

[0007] 4. 采用敞口开放式电解槽,电解槽中钴溶液直接暴露在空气里,作业时导电棒上的铜屑、铁屑以及粉尘等杂物随时会污染电积液,导致电钴产品质量难以保障。

[0008] 5. 传统的方法中,为了达到要求需添加硼酸、糖精钠等添加剂以保证产品的质量,这样有可能对电积后液的后续处理工序造成二次污染。

[0009] 6. 传统的电积方式,溶液的处理范围为 60~100g/l 以上,60g/l 以下很难处理。

发明内容

[0010] 本发明所要解决的技术问题是克服上述现有技术存在的缺陷,提供一种大流量下制备电积钴的方法,其通过提高电积前液流量,以降低因阴极附近离子浓度降低而引起的阴极极化现象;而且在高流量的情况下,阳极产生的氯气可以被及时的带走,以免其在电积前液中形成次氯酸氧化阴极钴而影响电积钴的纯度。

[0011] 为此,本发明采用如下的技术方案:一种大流量下制备电积钴的方法,其步骤如下:以湿法冶金生产所得除油后氯化钴溶液为原料,用纯水将其稀释,使氯化钴溶液中的 Co²⁺ 为 30~100g/l,作为电积前液;在封闭的电积装置中,在 5~15m³/h·m² 的大流量(即高流量)下对电积前液进行电积。

[0012] 进一步,所述封闭的电积装置包括依次串联的钴液循环槽、密闭式电解槽、气液分离器、氯气收集装置和真空负压装置,密闭式电解槽中阳极析出的氯气与电积后液一起进入气液分离器中,通过气液分离器进行真空脱氯,得到脱氯钴液和氯气,所述的脱氯钴液返回到钴液循环槽中作为电积前液,当钴液循环槽流出的钴液的 Co^{2+} 低于 30g/l 时直接返回至湿法冶金生产中的萃取工序,所述的氯气经氯气收集装置进入真空负压装置。

[0013] 进一步,电积完毕后得到的阴极钴板,经出槽、剥板、洗涤和剪板后得到成品钴片;从真空负压装置出来的真空脱除氯气经纯水洗涤、浓硫酸脱水干燥后,与高纯氢气一起在盐酸合成装置中合成得到氯化氢,采用纯水吸收,得到高纯盐酸,生成的高纯盐酸返回到萃取工序回用。

[0014] 进一步,在电积过程中,电积前液的温度控制在 $30\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$,电解槽电压为 $2.4\sim 2.8\text{V}$,电积前液的 pH 值为 $1.5\sim 3.0$ 。

[0015] 进一步,在电积过程中,封闭的电积装置维持负压在 $0.03\sim 0.08\text{MPa}$ 。

[0016] 进一步,电积时的电流密度为 $500\sim 800\text{A/m}^2$ 。

[0017] 与现有方法相比,本发明具有以下优点:

1. 在制备电积钴的过程中,采用高流量可减少阴极极化,电流效率高,可以达到 95% 以上,直流电耗低。

[0018] 2. 在制备电积钴的过程中,采用高流量,可以及时带走阳极产生的氯气和氧气,防止其氧化阴极钴以保证产品质量。

[0019] 3. 电积过程中无需加入任何添加剂,有利于保证产品的质量,同时对于电积后液的后续工序处理有利,不会对后续工序造成二次污染。

[0020] 4. 采用本发明制备电积钴所用电流密度较大,可大大缩短电解时间,采用 800A/m^2 的电流,每小时可产生电钴 0.83Kg/m^2 ,是传统电积方式的 3-4 倍。

[0021] 5. 尾气中氯气纯度高,达到 85% 以上,氢气含量低,小于 4%,可安全将其用于盐酸的合成制备。

[0022] 6. 采用本发明的电积方式,溶液的处理范围广, $30\sim 100\text{g/l}$ 的溶液均可以高效电积。

[0023] 7. 采用密闭式电解槽进行电积,并且对电积后液采用真空脱氯处理,避免了氯气和游离氯的无组织排放,可有效改善生产操作环境,减轻了生产设备的防腐压力,有利于操作工人的身心健康。

附图说明

[0024] 图 1 为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0025] 下面结合说明书附图和具体实施方式对本发明作进一步说明。

[0026] 以湿法冶金生产所得除油后氯化钴溶液 ($\text{Co}^{2+} = 100\sim 160\text{g/l}$) 为原料,用纯水将其稀释,使其浓度控制在 $30\sim 100\text{g/L}$,作为电积前液。在密闭式电解槽中以 $5\sim 15\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ 的高流量对电积前液进行电积,控制电流密度为 $500\sim 800\text{A/m}^2$,电解液温度为 $30\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 。其槽电压为 $2.4\sim 2.8\text{V}$,电积溶液 pH 值为 $1.5\sim 3.0$ 。在电解的过程中通过真空负压装置控制系统内

部（包括钴液循环槽、密闭式电解槽、气液分离器和氯气收集装置）负压为 $0.03\sim 0.08\text{MPa}$ 。

[0027] 所述封闭的电积装置由依次串联的钴液循环槽、密闭式电解槽、气液分离器、氯气收集装置和真空负压装置组成，密闭式电解槽中阳极析出的氯气与电积后液一起进入气液分离器中，通过气液分离器进行真空脱氯，得到脱氯钴液和氯气，所述的脱氯钴液返回到钴液循环槽中作为电积前液，当钴液循环槽流出的钴液的 Co^{2+} 低于 30g/l 时直接返回至湿法冶金生产中的萃取工序，所述的氯气经氯气收集装置进入真空负压装置。

[0028] 电积完毕后得到的阴极钴板，经出槽、剥板、洗涤和剪板后得到成品钴片；从真空负压装置出来的真空脱除氯气经纯水洗涤、浓硫酸脱水干燥后，与高纯氢气一起在盐酸合成装置中合成得到氯化氢，采用纯水吸收，得到高纯盐酸，生成的高纯盐酸返回到萃取工序回用。

[0029] 在一次实验完成后停止直流电源，待氯气脱除完毕停止循环泵，打开电解槽取出阴极钴产品。经剥板、酸洗、水洗、热水洗涤和剪板后得到成品钴片。

[0030] 实施例 1

采用湿法冶金所得氯化钴溶液 ($\text{Co}^{2+}:95\text{g/l}$ $\text{Cu}^{2+}:0.0051\text{g/l}$ $\text{Fe}^{2+}:<0.001\text{g/l}$ $\text{Ni}^{2+}:<0.001\text{g/l}$ $\text{Cd}^{2+}:<0.001\text{g/l}$ $\text{Cr}^{2+}:<0.001\text{g/l}$ $\text{Zn}^{2+}:<0.001\text{g/l}$ $\text{Mg}^{2+}:0.0018\text{g/l}$ $\text{Al}^{2+}:<0.001\text{g/l}$ $\text{Ca}^{2+}:0.0020\text{g/l}$ $\text{Mn}^{2+}:<0.001\text{g/l}$ 油: 4.35g/l $\text{pH}:2.5$) 作为电积前液，在密闭式电解槽中进行电积。控制流速 $10\sim 14\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ 将电积液泵入电解槽内，用真空负压装置保持系统内部 $0.03\sim 0.05\text{MPa}$ 负压，当槽内负压稳定后接通电源，保持 $800\text{A}/\text{m}^2$ 的电流密度进行电积。在电积的过程中，其温度为 $30\sim 50^\circ\text{C}$ ，槽电压为 $2.4\sim 2.8\text{V}$ ，电解过程中阳极产生的氯气与电积后液一起进入气液分离器中，通过气液分离器进行气液分离，所述的脱氯钴液返回到钴液循环槽中作为电积前液，所得的真空脱除氯气经纯水洗涤、浓硫酸脱水干燥后，与高纯氢气一起在石墨炉中合成得到氯化氢，采用纯水吸收，得到高纯盐酸，生成的高纯盐酸返回到萃取工序回用。出槽后进行剥离、酸洗、水洗、热水洗，得到电积钴产品，称其质量计算电效为 95.58% ，经检测其钴含量占 99.9802% ，符合 Co9998 标准。

[0031] 实施例 2

采用湿法冶金所得氯化钴溶液 ($\text{Co}^{2+}:100\text{g/l}$ $\text{Cu}^{2+}:<0.001\text{g/l}$ $\text{Fe}^{2+}:<0.001\text{g/l}$ $\text{Ni}^{2+}:<0.001\text{g/l}$ $\text{Cd}^{2+}:0.0008\text{g/l}$ $\text{Pb}^{2+}:<0.001\text{g/l}$ $\text{Zn}^{2+}:0.0059\text{g/l}$ $\text{Mg}^{2+}:0.0018\text{g/l}$ $\text{Ca}^{2+}:0.0016\text{g/l}$ $\text{Mn}^{2+}:0.00058\text{g/l}$ 油: 4.72 $\text{pH}=2.3$) 作为电积前液，在密闭式电解槽中进行电积。控制流速 $10\sim 14\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ 将电积液泵入电解槽内，用真空负压装置保持系统内部 $0.06\sim 0.08\text{MPa}$ 负压，保持 $800\text{A}/\text{m}^2$ 的电流密度进行电积。在电积的过程中，其温度为 $30\sim 50^\circ\text{C}$ ，槽电压为 $2.4\sim 2.8\text{V}$ ，电解过程中阳极产生的氯气与电积后液一起进入气液分离器中，通过气液分离器进行气液分离，所述的脱氯钴液返回到钴液循环槽中作为电积前液，所得的真空脱除氯气经纯水洗涤、浓硫酸脱水干燥后，与高纯氢气一起在石墨炉中合成得到氯化氢，采用纯水吸收，得到高纯盐酸，生成的高纯盐酸返回到萃取工序回用。出槽后进行剥离、酸洗、水洗、热水洗，得到电积钴产品，称其质量计算电效为 95.3% ，经检测其钴含量占 99.9813% ，符合 Co9998 标准。

[0032] 实施例 3

采用湿法冶金所得氯化钴溶液 ($\text{Co}^{2+}:50\text{g/l}$ $\text{Cu}^{2+}:0.0018\text{g/l}$ $\text{Fe}^{2+}:<0.001\text{g/l}$ $\text{Ni}^{2+}:<0.001\text{g/l}$ $\text{Cd}^{2+}:0.0008\text{g/l}$ $\text{Pb}^{2+}:<0.001\text{g/l}$ $\text{Zn}^{2+}:0.0059\text{g/l}$ $\text{Mg}^{2+}:0.0018\text{g/l}$

1 Ca^{2+} :0.0016g/l Mn^{2+} :0.00058g/l 油 :4.72 ph=2.3) 作为电积前液,在密闭式电解槽中进行电积。控制流速 $8\sim 10\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ 将电积液泵入电解槽内,用真空负压装置保持系统内部 $0.06\sim 0.08\text{MPa}$ 负压,保持 $800\text{A}/\text{m}^2$ 的电流密度进行电积。在电积的过程中,其温度为 $30\sim 50^\circ\text{C}$,槽电压为 $2.4\sim 2.8\text{V}$,电解过程中阳极产生的氯气与电积后液一起进入气液分离器中,通过气液分离器进行气液分离,所述的脱氯钴液返回到钴液循环槽中作为电积前液,所得的真空脱除氯气经纯水洗滌、浓硫酸脱水干燥后,与高纯氢气一起在石墨炉中合成得到氯化氢,采用纯水吸收,得到高纯盐酸,生成的高纯盐酸返回到萃取工序回用。出槽后进行剥离、酸洗、水洗、热水洗,得到电积钴产品,称其质量计算电效为 95.19%,经检测其钴含量占 99.9904%,符合 Co9998 标准。

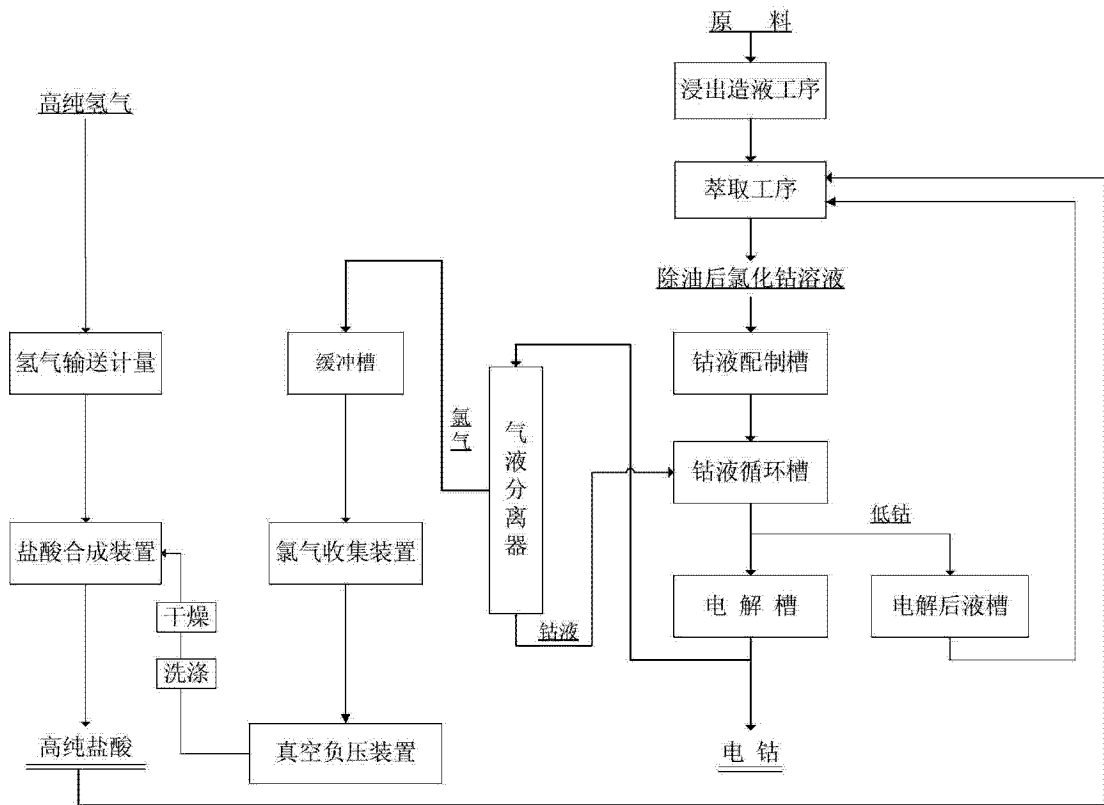


图 1