

含钴高温合金废料的综合利用^①

蔡传算 刘荣义 陈进中 夏忠让

(中南工业大学有色冶金系, 长沙 410083)

摘要 采用鼓风酸浸、 P_{204} 萃取除杂、 P_{204} 萃取分离钴、镍的工艺流程, 对钴、镍、铬含量较高的合金废料实行了综合回收, 钴的回收率达84.6%。采用该流程可快、省、优地生产出合格的氧化钴粉和综合回收氧化亚镍。

关键词 鼓风酸浸 P_{204} 萃取 钴镍回收

为了经济合理地从含钴合金废料中回收钴, 对含钴高温合金废料的处理工艺进行了试验研究。合金废料由国外进口, 主要为精加工时产生的各种磨屑, 其粒度在60目以下, 含有油污, 废料中的钴、镍、铁、铬均很高。按某金属材料厂的委托, 利用该厂的一套萃取生产钨的设备, 主要试验回收钴和镍, 而铬则因需重新投资厂房和设备, 暂不回收。绝大部分铬以 $Cr(OH)_3$ 除去, 少量铬则采用萃取流程除去。

1 工艺流程

合金废料的成分(%)为: Co 18.85, Ni 10.71, Fe 9.47, Cr_2O_3 20.46, Al_2O_3 27.5, SiO_2 5.94, H_2O 9.79, $\Sigma 102.72$ 。在试验浸出时比较了不鼓风浸出与鼓风浸出的效果, 因为铬不回收, 不宜使铬氧化成 Cr^{6+} , 所以试验时没采用 $NaClO_3$ 等强氧化剂, 根据试料中Co、Cr高的特点, 最终决定采用如附图所示的工艺流程。

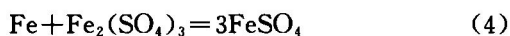
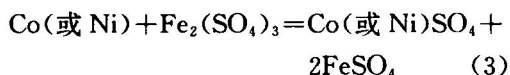
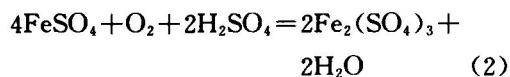
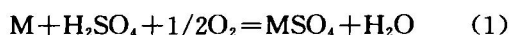
废料首先在一定条件下进行煅烧除去油污等有机物, 以避免浸出时放出有机毒气而恶化工作条件。

煅烧后的试料首先进行不鼓风浸出试验, 条件为: 温度 $80^\circ C$, 机械搅拌 $90 r/min$, 时间 $3 h$, 酸过量系数与浸出率的关系见表1。

表1 鼓风浸出时酸过量系数与钴、镍浸出率

酸过量系数	浸出率/%	
	Co	Cr
1.61	78.4	32.4
2.04	77.1	39.8
2.36	81.9	35.1
2.79	87.1	36.9
3.22	84.1	42.8
3.65	65.6	34.5

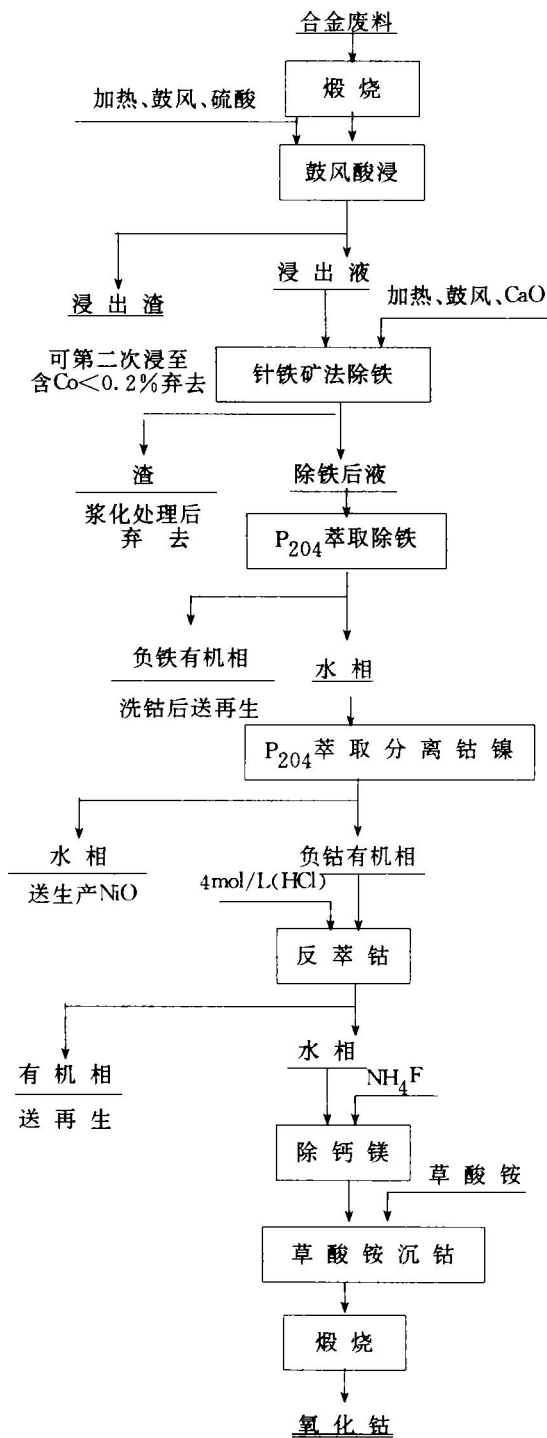
鼓风酸浸时利用铁离子作为氧的传递剂, 以达到提高钴等金属的浸出速率和减少酸用量的目的。反应式为:



试验条件为: 温度 $70^\circ C$, 液固比 $10 mL/g$, 鼓风量 $0.9 m^3/h$, 鼓风压力 $300 kPa$, 搅拌 $90 r/min$, 时间 $5 h$, 酸过量系数 ≤ 1 , 浸出液中钴含量为 $13.68 g/L$ 、镍为 $6.53 g/L$, Co的一次浸出率为 91.4% , Ni的一次浸出率为 81% 。

鼓风酸浸不仅减少了酸用量, 而且由于浸出液中残酸低, 减少了针铁矿除铁时CaO的

^① 收稿日期: 1995-10-05; 修回日期: 1995-12-08 第1作者 蔡传算, 男, 58岁, 教授

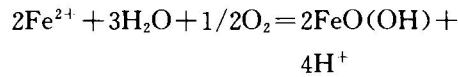


附图 含钴高温合金处理流程图

用量,从而有利于减少渣量和钴的渣损。

在鼓风酸浸中,由于 $Fe_2(SO_4)_3$ 在浸出过程中作为氧化剂,氧化浸出废料中的钴、镍、

铁、铬,能很好地保证溶液中 Fe^{3+} 浓度在 $1g/L$ 以下,这对针铁矿法除铁有利。反应式为:



针铁矿法除铁的条件为:温度 $80^\circ C$,鼓风 $0.9 m^3/h$, $300 kPa$,搅拌 $90 r/min$,时间 $5 h$, $pH 2.5 \sim 3$,沉铁试剂为生石灰($CaO > 98\%$),沉铁效果见表 2。

表 2 针铁矿法除铁效果

成分	Co	Fe	Cr	浸出液/mL
沉铁前浓度/ $g \cdot L^{-1}$	12.72	3.32	9.36	970
含量/g	12.338	3.22	9.08	
沉铁后浓度/ $g \cdot L^{-1}$	5.76	0.64	0.29	1840
含量/g	10.60	1.178	0.534	
回收率/%	85.9	36.6	5.9	

渣经浆化处理后可使钴回收率达 95% 以上,见表 3。

表 3 针铁矿法除铁渣浆化处理后效果

成分	Co	Ni	Fe	Cr	试料量
浸出液浓度/ $g \cdot L^{-1}$	13.68	6.53	4.7	1.25	1460 mL
含量/g	19.97	9.4	6.86	1.825	
沉铁渣浓度/%	0.32	0.14	2.39	1.19	256 g
含量/g	0.8192	0.3584	6.13	3.05	
回收率*/%	95.9	96.2	10.6	—	

* 指除铁后水相回收率

试验结果表明,针铁矿法除铁工艺能得到较高的钴回收率,保证铁含量 $< 1g/L$,同时将大部分铬以 $Cr(OH)_3$ 形式除去,适宜于用萃取法进一步净化。

萃取除杂和萃取分离采用 P_{204} 作为萃取剂。萃取除杂的试验条件:有机相组成(体积分数)为: P_{204} 15% ,磺化煤油 85% ,皂化率 85% ;三级逆流萃取, $O/A = 1:8$,室温, $pH 2 \sim 3$,混合 $5 min$,静置 $10 min$ 。效果见表 4。

由上可知,经三级逆流萃取除铁效果良好,铬大部分仍被留在水相中,Co、Ni 几乎不被萃取。负铁有机相经单级洗钴后,洗液可返回针铁矿法除铁过程。

表4 萃取除杂效果(水相)

水相组成	Co	Ni	Fe	Cr	试液量/mL
萃取前浓度 /g·L ⁻¹	8.99	5.93	0.11	0.15	1660
量/g	14.92	9.84	0.183	0.249	
萃取后浓度 /g·L ⁻¹	9.13	5.93	0.0005	0.14	1650
量/g	15.06	9.78	0.0008	0.231	
回收率/%	—	99.4	0.44	92.8	

萃取除铁后的水相采用 P₂₀₄ 萃取分离钴、镍。试验条件:有机相组成(体积分数)为 P₂₀₄ 25%, 磺化煤油 75%, 皂化率 80.6%; 十二级逆流萃取, O/A=0.8:1, 温度 50℃, pH4.5, Co/Ni=1.54。经十二级逆流萃取达到平衡后, 负载有机相用 4 mol/L HCl 反萃。各级分离效果见表 5。

表5 萃取各级水相成分表

级数	Co/Ni	Co/Cr	体积/mL	浓度/g·L ⁻¹		
				Co	Ni	Cr
0	33.78	553	50	6.08	0.18	0.011
2	1.67	106.3	38	10.63	6.37	0.10
4	1.58	197.3	39	10.06	6.36	0.051
6	1.04	784.5	37	8.63	8.27	0.011
8	0.21	502	38	2.86	13.80	0.057
10	0.06	261.1	34	0.94	15.63	0.0036
12	0.018	33.3	42	0.12	6.84	0.0036

由于反萃液的 Co/Ni 比未达到要求, 负载有机相必须用 CoSO₄ 溶液(Co/Ni=304)洗镍, 经过四级逆流洗镍后, 有机相中 Co/Ni 比可达 3406。有机相反萃液各成分浓度(g/L)为: Co 46.45, Ni 0.0136, Cr 0.0023, Ca 2.41, Mg 0.225; Co/Ca=19.28, Co/Mg=206.5, 萃取分离钴镍萃余液各成分浓度(g/L)为: Co 0.12, Ni 6.84, Cr 0.0036, Ni/Co=57, Ni/Cr=1900, 其成分符合制取国家二级标准 NiSO₄ 晶体要求, 同时可看出铬大部分仍滞留在有机相中, 需再用强酸反萃。由于需采用制冷设备方能获得较好的硫酸镍结晶效果, 根据工厂现有设备和市场行情, 决定交替使用现有设备来生产 NiO。

由负载有机相反萃液中的 Co/Ca 比和

Co/Mg 比可以看出, 用 4 mol/L 的 HCl 反萃的反萃液中的 Ca、Mg 在草酸沉钴前必须除去, 试验时采用了 NaF 与 NH₄F 进行对比试验, 试验条件均为: 温度 40~50℃, 搅拌 70r/min, 反应时间 1h, 氟化物以固态逐渐加入。NaF 除钙镁时, 过量系数取 1.5, 得 Co/Ca=241.1, Co/Mg=396。

用 NH₄F 除钙镁时, 过量系数取 1.4, 得 Co/Ca=510, Co/Mg=642。

通过以上对比试验可看出 NH₄F 除 Ca、Mg 效果较 NaF 好, 在生产含碱及碱土金属量较少的氧化钴时宜采用 NH₄F 除钙镁。

经过以上的除铁、萃取除杂、萃取分离以及 CoCl₂ 溶液除钙镁后, 其成分已经能满足生产氧化钴的要求, 因此可进行草酸铵沉钴。

草酸铵沉钴条件为: 温度 40℃, 搅拌 70 r/min, 在沉钴前先将草酸配成草酸铵溶液, pH4.2~4.5, 加热到 60℃ 待用。沉钴时, 将草酸铵溶液逐渐加入到 CoCl₂ 溶液中, 为保证草酸钴沉淀的纯度, 应根据溶液中钙含量控制母液中残留少量钴, 母液 pH 为 1.5~1.7, 搅拌 15 min 后进行过滤、洗涤, 以除去沉淀中的微量钙、镁的草酸盐、草酸铵、氯化铵以及草酸等杂质。

经洗涤后的草酸钴置于 500℃ 的电阻炉中进行煅烧, 反应完全后取出, 保持还原气氛, 使 CoO 尽量不被氧化以提高氧化钴中的钴含量, 冷却后即得产品纯氧化钴粉。

氧化钴粉成分与技术合同要求成分见表 6。

2 小型试验主要技术经济指标

回收钴的主要原材料单耗(t/t Co)

工业硫酸	24.27	盐酸	9.8
氟化铵	0.153	草酸	2.0
氨水	8.72	P ₂₀₄	0.061

本工艺流程钴总直收率为 84.6%。

通过以上工艺流程的试验, 已经达到了从含钴合金废料中综合回收钴、镍的目的, 说明

表 6 试验产氧化钴粉成分

	Co	Ni	Fe	SO ₄ ²⁻	Cu	碱及碱土金属
技术合同要求/%	≥72	≤1	≤0.07	≤0.05	≤0.3	≤1
试验产品/%	72.38	0.014	0.014	0.022	0.04	Ca,Na,Mg 合计 0.2586

本流程在技术上是可行的，在经济上是合理的，适合于小规模含钴高温合金废料的处理。外商要求的钴回收率为80%，本工艺流程一次直收率即为84.6%，有明显的经济效益，且不产生难于满足环保要求的废物，符合废料综合利用的原则。

COMPREHENSIVE UTILIZATION OF WASTE COBALT ALLOY

Cai Chuansuan, Liu Rongyi, Chen Jinzhong, Xia Zhongrang
Department of Non-ferrous Metallurgy,
Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT The research has been done on recovery of valuable metals from the waste alloy contained Co, Ni and Cr in relative high content. By adopting the flowsheet of acid leaching with air injection combined with P₂₀₄ extraction for purification and separation, 84.6% Co was recovered. The final product of CoO powder in high quality was achieved and also the NiO could be obtained.

Key words acid leaching with air injection p₂₀₄ extraction recovery of Co and Ni

(编辑 吴家泉)