

# 湿法炼锌净化钴渣回收钴技术分析

范金星 倪珺

江西核工业兴中新材料有限公司

**[摘要]**工业不断发展,对金属资源的需求量越来越大,钴资源缺乏问题逐渐凸显,尤其新能源汽车崛起,钴资源作为电池的重要原料,其战略意义不言而喻。加强钴金属回收成为了业内共识,湿法炼锌净化钴渣工艺也备受重视。本文将围绕着湿法炼锌净化钴渣回收钴技术展开研究,对钴资源应用状况进行概述,对当前常用的各类湿法炼锌净化钴渣处理工艺的要点和优缺点做出分析,并进一步展望技术未来发展方向,以期促进回收钴工艺不断优化,促进金属资源的回收利用率提升。

**[关键词]**湿法炼锌;净化钴渣;回收钴技术分析

**[DOI]** 10.12252/j.issn.2096-627X.2020.03.672

## 引言

钴资源在自然界中含量稀少,且具有不可再生的特性,再加上过去我国对钴金属盲目开发,钴资源形势十分严峻。在当前能源危机压迫的情况下,各国都加强对新能源的开发利用,新能源汽车成为了未来汽车领域的重要方向之一,新能源电池也成为了研究重点。钴资源主要用途就是电池行业,属于稀缺的战略资源。在有色金属冶炼中,废渣的再利用工艺逐渐成为了与缓解资源短缺的重要技术,湿法炼锌净化钴渣技术对于提升钴资源利用率具有重要意义。

## 一、钴资源的利用

钴因其优良的物理和化学性能,在各个行业的多个领域都有着非常多样性的用途,特别是在工业领域的催化剂应用,电池生产制造的原材料应用,冶金领域的合金制造过程,以及颜料以及磁性材料等多个领域的重要应用。随着高科技技术的不断升级,电池的需求越来越大,电池在近几十年逐渐成为了世界上最大的消费需求种类,特别是锂离子电池在手机,汽车上的应用出现的快速增长,钴作为锂离子电池生产的重要核心极性材料也产生了巨大的需求,锂电池之所以需要钴元素,是因为钴作为锂电池的负极材料能够极大程度上提高电池的稳定性,这是提升锂电池安全性以及循环能力的重要基础性材料,同时,钴元素作为锂电池负极能够进一步延长其使用寿命。钴本身是一种合金,该合金主要由钴、镍、铬、钼、钨等元素构成,这使得锂电池的负极能够在高温环境下仍然体现出较高的强度、耐腐蚀性以及耐磨性,正是因为这种物理特性,使得钴元素作为材料组成了航空发动机和燃气涡轮所需的重要材料。根据国际钴业协会在近年发布的全球钴应用报告中显示,钴合金出现在了多个工业领域中的不同应用过程。钴资源占整个电池工业的47%,3c电池中的占比为29%,动力电池的占比为14%,储能电池的占比为3%。近年来,由于新能源汽车的迅速发展和5G网络技术的应用,使钴作为一种具有潜力的重要金属材料,在电池中的比重进一步增加。

## 二、湿法炼锌精制钴渣的工艺

在多种金属元素的获取方式上,行业中越来越依赖废物

利用回收机制。特别是近年来,随着资源的存量以及价格的浮动,与冶金相关的专家和学者开始重视针对固体废物的再利用研究,在该领域的研究中的主要研究对象又集中于冶金固体废物中有价值的金属元素的回收技术。例如,湿法炼锌净化除钴技术就是一种较为高效的技术,利用该技术所获得的钴渣中包含了众多的有价金属元素,除此之外,还包含了锌,镉,镍等金属元素,通过该技术能够实现钴的有效回收以及其他有价金属元素的获取。因为大多数冶炼企业都拥有适合自身平台的净化除钴技术,所以不同企业所产生的钴渣拥有多种不同的金属元素构成,所以在进行钴渣提取的过程中就需要针对不同的钴渣选择不同的回收技术。通过冶金科研人员的研究,针对钴渣资源回收的技术也逐渐成熟,当前已经出现了一种能够以一种技术实现对所有类型钴渣的提取技术,特别是针对钴渣浸出以及针对不同钴渣类型所产生的有针对性的浸出方法,包含溶剂萃取,氧化沉淀等多种不同的技术类型。

### (一) 选择性提取法

锌粉-铋盐纯化工艺和合金锌粉纯化工艺去除钴后的钴渣,是一种新的分离工艺。研究人员根据25℃条件下Zn-Co-H<sub>2</sub>O体系的E-pH曲线Zn<sup>2+</sup>1mol/L,Co<sup>2+</sup>0.01mol/L,Zn<sup>2+</sup>/Zn的电极电势(-0.687)大于Co<sup>2+</sup>/Co的电极电势(-0.298)。因此,在理论上,利用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液浸出钴渣后,在控制酸碱度不超过5.94的情况下,可以将钴渣中的锌元素溶于溶液中,使钴不能参与反应,在渣中进行富集。从选择浸出机制出发,国外冶金科学家对用160克/升的硫酸溶液从钴纯化渣中提取钴进行了研究,并在反应过程中对pH进行了严格的控制,最终获得了8%~13%的高钴萃取渣液,并将其送至锌精炼系统。

同时还有其他的冶金学者以锌粉-砷盐纯化工艺对含钴钴废渣进行了选择性浸出,并在最佳的出口和出口,60℃,120min,pH5,固体-液比160g/L,搅拌速率634rpm)择性浸出,锌的浸出率大于96%,其它金属的溶解率很低。

还有一种技术是分别以硫酸溶液浸出了一家炼锌厂实际生产的钴渣,获得了含Zn152g/L,Cd63g/L,Co0.02g/L,Ni0.002g/L。

选择浸出技术可以很好地将锌、钴等金属钴渣从熔渣中分离出来,将锌金属溶于溶液中,而钴则在渣中富集,回收至锌熔炼体系,回收后的富钴废渣可作为后续钴的原料。但是,选择性萃取只能使锌-钴的部分分离,而且不能完全阻止少量的钴的溶出。

### (二) 氨-硫酸铵生产工艺

氨-硫酸铵法是一种用来浸出废渣中有价金属的氧化法。利用锌、镉、铜、钴、镍等元素与氨-硫酸铵溶液反应生成氨络合物,有效地将钴渣中的有价金属浸入溶液。按该流程,在氨浸法中,Zn、钴、Cu、Cd的浸出率分别为92.23%、88.21%、97.43%和99.79%。同时,该工艺的钴回收率高达99.28%,所制得的富钴废渣的钴含量是原料钴的9倍。氨-硫酸铵工艺对钴渣的浸出率和有价金属的回收率都很高,但其缺点在于氨-硫酸铵工艺的缺点是:氨-硫酸铵工艺对环境的污染和设备的腐蚀。

### (三) 萃取

在湿法冶金行业中,溶剂萃取技术是一种非常重要的分离和净化方法。溶剂提取是指通过溶质在不同的溶液中溶解程度的差异来进行分离和浓缩。本文介绍了溶剂萃取分离钴、锌的方法,通过使用D2EHPA为萃取剂,成功地分离了锌、钴。科学家通过对Zn、Co进行了pH3.6的萃取,并将其分成了pH1.6和2.7的两个阶段,Zn和Co的回收率均大于92%。目前,采用溶剂萃取法分离锌-钴的工艺已有一定的工业化应用,但由于溶剂提取工艺本身的高成本、杂质离子对提取效果的影响,仍然有待于进一步的研究。

### (四) 氧化-沉淀-反应

氧化-沉淀是利用氧化剂将 $\text{Co}^{2+}$ 氧化成 $\text{Co}^{3+}$ ,通过调节溶液的pH,使 $\text{Co}^{3+}$ 水解沉淀,形成 $\text{Co}(\text{OH})_3$ ,这是由于 $\text{Co}^{3+}$ 具有-1.08的pH,并且比其它金属离子具有更低的pH,所以能从溶液中有选择地分离钴,由此获得 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 。根据氧化剂种类,目前氧化沉淀法主要有 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{NaClO}$ 工艺。而 $\text{NaClO}$ 工艺因其氧化会导致 $\text{Cl}^-$ 进入水中而引起二次污染而没有得到推广。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 $\text{NaClO}$ 相比,仅生成 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Na}^+$ ,而不会有新的杂质进入溶液。我国的冶金专家将湿法冶炼锌精矿的钴渣进行酸性浸提,再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 进行氧化、沉淀,获得 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 渣,其钴含量约为52%,钴含量为6mg/L。

采用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化-沉淀法分离和富集钴,对钴的氧化和沉淀具有显著的作用,而且不会再有新的杂质进入到溶液中,因此被公认为一种高效、洁净的氧化沉钴剂。但 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在钴的氧化和沉淀中会生成 $\text{H}^+$ ,从而降低了溶液的pH,而当pH值下降时, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的氧化 $\text{Co}^{2+}$ 的能力就会减弱,因此,在运行中需要不断添加 $\text{NaOH}$ 来严格地控制pH。另外,据有关文献报

道, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化沉钴工艺的加入量是理论用量的8倍,从而极大地增加了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的消耗,而过量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 则会引起 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Na}^+$ 含量的迅速增加,给钴后液的处理带来了新的问题。由于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{NaClO}$ 等氧化剂的使用,使得新型氧化剂的研制成为了一个新的热点。

### 三、发展前景

冶金行业通过采用湿法练锌实现了针对钴渣的规模化净化能力,相比较传统的钴渣处理方式,这种湿法练锌净化大幅度地提升了钴渣的精华提取效率,对于钴渣中存在的钴以及其他类型的有价金属的回收利用率进行了提升,使其回收价值得到了有效的提升。在冶金研究领域通过建立相关的理论研究并进行对应的实践活动,逐渐形成了针对钴渣净化处理的新技术,例如通过低酸浸出以及煅烧加上还原浸出再进行氧化沉淀的湿法炼锌净化工艺能够实现针对钴渣的逐级分离,同时还能够实现针对钴元素的富集过程,该技术工艺不仅提高了钴渣的有价金属回收利用效率,同时还反映出了有机物钴渣在进行钴富集的过程中所包含的物象转化规律,最终通过这种方法获得的钴渣中的钴富集产品,其中的钴含量超过了52%。

相比较传统的技术工艺有了进一步的提升。该技术工艺中通过对钴渣进行煅烧,能够有效地将钴渣中的有机物进行有效分解,这种分解过程能够有效提升钴渣浸出过程中的物象水平,除此之外,该工艺流程所产生的硫氧化物和氮氧化物的排放会对周边环境产生一定的污染,因此还需要解决煅烧过程中废气的收集和处理。

### 结束语

综上所述,在资源危机的威胁之下,对冶炼废渣进行回收处理于环境保护和经济发展都具有重要意义。在湿法炼锌过程中会产生大量废渣,其中钴渣不仅数量大,还具有较高的回收价值。当前常用的净化钴渣回收钴技术主要有选择性浸出法、氧化沉淀法、氨-硫酸铵法、溶剂萃取法等方法,各工艺在回收效率、质量、环保性和成本上各有优劣,工作者应当结合钴渣特性选择合适的回收工艺,并加强对回收钴技术的开发和优化,不断调整工艺参数和试剂,促进钴渣的回收利用。

### 参考文献:

- [1] 韩桂洪,王静雯,刘兵兵,等.湿法炼锌净化钴渣回收钴技术进展及展望[J].贵州大学学报:自然科学版,2019(039-002).
- [2] 刘庆杰,贾玲,李广海.从湿法炼锌镉盐净化钴渣中回收钴、锌、镉、铜[J].资源再生,2010.