

文章编号: 1005- 2712(1999)03- 0034- 03

从废旧稀土钴永磁材料中回收钴的研究

简启发

(赣州有色冶金研究所, 赣州 341000)

摘 要: 根据废旧稀土钴永磁材料的成分组成特点, 确定了以其为原料回收钴的工艺流程, 并分别对原料中钴的浸出、浸出液的净化、萃取提取纯钴、钴的沉淀和煅烧等进行了试验研究, 确定了回收工艺条件。试验获得的氧化钴产品钴含量大于 70%, 回收率达到 93.24%, 杂质元素稀土和铁的含量均小于 0.04%。

关键词: 钴; 浸出; 净化; 萃取

中图分类号: TF111.31

文献标识码: A

0 前 言

稀土钴永磁材料是由稀土元素(主要是 Nd、Sm、Dy 等)、钴元素与铁元素等组成的合金, 是综合性能较好的永磁材料之一。由于性能优异, 市场潜力大, 稀土钴永磁材料的发展速度极快。我国是稀土钴永磁材料生产大国, 每年也必然会产出相当数量的废旧稀土钴磁性料。尽管我国稀土资源较为丰富, 但由于各稀土元素开发应用程度不同, 稀土元素间产、销极不平衡。对于钴资源极为贫乏的我国来说, 欲缓解稀土钴永磁材料生产原料的紧张状况, 从废旧稀土钴永磁料中综合回收钴和稀土元素十分必要。因此, 开展了从废旧稀土钴永磁料中回收钴的研究, 通过试验, 确定了钴的回收工艺流程及工艺条件。

1 研究方法

根据废旧稀土永磁材料的特征, 首先对原料进行预处理, 之后用盐酸溶液浸出钴, 在保证钴充分浸出的同时, 尽量降低铁的溶解率, 将铁与钴初步分离, 浸出液用碱调节达到

一定 pH 值后, 加氧化剂氧化, 并控制体系的氧化电位及 pH 值, 使溶液中的铁转化为过滤性能良好的针铁矿沉淀, 通过过滤将铁除去, 而钴仍留在溶液中^[1]。由于针铁矿生成过程会吸附硅、砷、磷、铅等杂质元素, 因而也可以使它们从溶液中除去。净化后的钴溶液用 P507 萃取稀土元素, 从而得到纯度高、杂质元素低的钴产品^[2]。回收钴的工艺流程示意图见图 1。

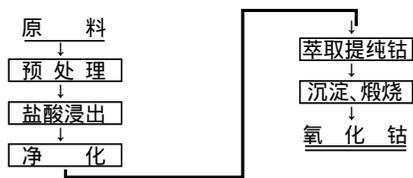


图 1 工艺流程示意图

2 试验部分

2.1 原料及主要试剂

原料成分为 REO 28.8%、Co 10.38%、Fe 36.96%、Cu 0.061%、Mn 0.065%、Al 0.21%、Ca 0.31%、Si 0.00097%、As < 0.001%；盐酸, 氨水, 草酸, 氧化剂 G, P507。

收稿日期: 1999- 04- 28

作者简介: 简启发(1963-), 男, 江西高安市人, 赣州有色冶金研究所工程师, 主要从事稀有稀土金属冶炼及再生利用。

2.2 试验仪器

试验仪器主要有: 6511型电动搅拌机、旋片式真空泵、酸度计、恒流输液泵、可调压电炉、温度计、康氏振荡器、马弗炉、烧杯、分液漏斗、天平。

2.3 分析方法

(1) 钴浓度分析采用原子吸收光谱法或电极电位滴定法。

(2) 杂质元素分析采用原子吸收光谱法或比色法。

(3) 酸碱分析采用标准酸碱滴定法。

(4) pH 值测定采用酸度计测定法。

3 结果与讨论

3.1 原料中钴的浸出

3.1.1 浸出方式的影响 为了考查原料中钴与铁的存在形式, 确定钴和铁的浸出能力, 以便保证钴充分浸出的同时减少铁的浸出。试验分别采用了3种不同浸出方式并作了对比, 3个试验均取原料200g, 结果见表1。从表1

表 1 浸出方式对浸出率的影响 %

试验编号	浸出方式	HCL 消耗 mL	浸出率	
			Co	Fe
C-1	控制反应过程 pH= 2~ 2.5	240	74.82	37.48
C-2	控制反应过程 pH= 0.5~ 1.0	300	87.13	48.49
C-3	酸料同时一次加入	300	91.83	54.17

可见, 铁的浸出率在试验中均比钴低, 表明原料中铁有部分以 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 形式存在。同时也发现, 钴与铁基本上是成正比例方式浸出, 随着钴的浸出率提高铁的浸出率也相应提高。在酸耗相同的情况下, 采用 C-3 的浸出方式钴的浸出最高。

3.1.2 浸出酸度的影响 试验时取原料200g, 浸出液过滤后用少许水洗涤滤渣, 滤渣于烘箱中120℃烘干2h后化验, 得出盐酸浸出时不同浸出酸度对钴的浸出率的影响情

况, 结果见表2和图2。

表 2 浸出酸度对浸出率的影响

试验编号	浸出酸率 mol/L	干渣量 g	渣中钴含量	
			%	钴浸出率 %
C-4	0.01	67.3	2.52	91.83
C-5	0.29	58.8	2.05	94.19
C-6	0.50	42.5	2.55	94.78
C-7	1.05	35.0	1.41	97.62
C-8	1.46	27.0	1.07	98.61
C-9	2.10	23.0	0.98	98.91
C-10	2.85	22.2	1.00	98.93

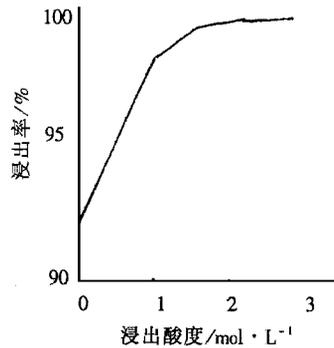


图 2 浸出酸度与浸出率关系曲线

从表2和图2可见, 在其他条件相同情况下, 提高浸出酸度, 钴的浸出率也提高, 但浸出酸度达到1.5mol/L以上时, 钴的浸出率随之变化不大, 浸出率曲线开始走平。由于浸出酸度的增大, 酸耗也随之增加, 同时下道工序的中和碱用量也会增加, 综上各因素, 浸出酸度以控制在1.5mol/L左右为宜。

3.1.3 浸出时间的影响 为了考查浸出反应时间对钴的浸出率的影响, 以确定最佳的浸出时间, 为此选择了3个不同的浸出时间作试验, 试验均选用 C-9 的酸用量, 其结果见表3。由表3可见, 随着反应时间的延长, 钴的

表 3 浸出时间对浸出率的影响 %

试验编号	浸出时间 h	干渣量 g	渣中成分		浸出率	
			Co	Fe	Co	Fe
C-11	0.5	59.34	7.07	58.96	79.79	52.67
C-12	1.0	23.0	0.98	47.24	98.91	85.30
C-13	1.5	19.5	0.88	44.01	99.17	88.39

浸出率会提高,当反应达到一定时间后,浸出率变化不大,因此反应时间以1~ 1.5h为宜。

3.2 浸出液净化

根据针铁矿生成原理和钴的化学性质,

表 4 浸出和净化综合试验结果

试验 编号	Co g/L	RE ³⁺ g/L	Fe mg/L	Si mg/L	Al mg/L	As mg/L	Cu mg/L	钴收率 %	过滤强度 m ³ /m ³ ·h
C- 14	18.80	42.40	8.4	< 5	< 5	< 1	< 1	97.12	1.59
C- 15	18.53	41.76	9.8	< 5	< 5	< 1	< 1	97.03	1.54
C- 16	19.18	43.24	7.14	< 5	< 5	< 1	< 1	97.38	1.72

Cu、Ni 等元素的含量均小于5mg/L,钴的回收率达到了97%以上,生成的针铁矿沉淀物过滤性能良标,其过滤强度平均达1.62m³/m³·h。

3.3 净化渣洗涤回收钴

由于原料中铁含量高达近37%,故净化产出的针铁矿渣量较多,且渣中含钴量一般在5%~8%,因此从净化渣中回收钴对提高钴的回收率至关重要。试验中采用了简单方便的洗涤回收法,洗涤回收的关键在于确定洗涤剂,为了获得既能洗涤回收钴又能避免铁等杂质洗出的效果,分别对不同类型的洗涤剂作了试验,结果见表5。

表 5 净化渣洗涤试验结果 %

试验 编号	洗涤剂	残渣 中钴	洗余液铁浓度 mg/L	钴回 收率
C- 17	洗- 1 [#]	2.02	19.80	56.90
C- 18	洗- 2 [#]	1.60	21.75	68.00
C- 19	洗- 3 [#]	0.42	39.80	91.60
C- 20	洗- 4 [#]	0.40	524.70	96.81
C- 21	洗- 5 [#]	0.16	13.60	96.34

从表5可见,采用5[#]和4[#]洗涤剂时钴的洗涤回收率最高,但4[#]洗涤剂的洗余液中铁浓度高达524.7mg/L,将会污染净化液,因而不可取;5[#]洗涤剂不仅可以回收渣中96%以上的钴,且洗余液中Fe浓度仅为13.6mg/L,效果十分良好。

参考文献[3]的研究结果,确定了浸出液净化的试验条件。表4为浸出和净化综合试验结果。由表4可知,在试验条件下可获质量优异的净化液,净化液中Fe<10mg/L, Si、Al、As、

3.4 萃取提纯钴

3.4.1 逆流萃取提纯 试验了5级逆流萃取提纯钴的效果,萃取剂为1.5mol/L P507,皂化率36%,萃余液中钴用草酸铵沉淀,500℃煅烧^[4],获得的氧化钴质量为:Co 66.54%、REO 1.47%、Fe 0.048%、LOI 1.87%。钴的萃取、沉淀、煅烧的收率为94.97%。

3.4.2 分馏萃取提纯钴 试验选用的级数为14级,其中萃取和洗涤均为5级,有机相反萃3级,有机相水洗1级。萃取剂仍为1.5mol/L P507,洗涤剂为3.0mol/L HCl溶液。萃余液中钴仍用草酸铵沉淀,并于500℃下煅烧,试验获得的氧化钴质量为:Co>70%、Fe 0.035%、REO 0.017%、LOI 1.62%。钴萃取、沉淀、煅烧的收率为95.55%。从试验结果可见,采用试验中的萃取提纯工艺条件,可获得Co含量大于70%的高纯度氧化钴产品。

4 结 论

(1) 根据废旧稀土钴永磁料的成分组成特点,试验研究了用盐酸溶液浸出钴的影响因素,确定了合理的浸出工艺条件。在总结以往研究的基础上,采用针铁矿沉淀除铁工艺,获得了质量良好的钴净化液。从原料到制成净化液,钴的收率平均达97.18%。

(2) 采用P507萃取剂萃取提纯钴,获得的

(下转第42页)

浓度波动范围较大时,控制好操作条件,稀土能较好沉淀,产品收率大于 99%。

在其他条件相同的情况下,直接加入固体草酸沉淀,草酸加入比 LaCl_3 需大于 1: 1.30, PrCl_3 、 NdCl_3 为 1: 1.40, 沉淀上清液稀土浓度才能达到小于 0.1g/L; 加入草酸溶液沉淀,其加入量需一次性加足。否则,当草酸加入比 LaCl_3 小于 1: 1.25 和 PrCl_3 、 NdCl_3 小

于 1: 1.30 时,上清液稀土浓度达不到生产上控制要求,仍需补加草酸,这样草酸总用量均在 LaCl_3 1: 1.30 和 PrCl_3 、 NdCl_3 1: 1.40 以上(见表 2)。

2.3 经济评估

按年产量 250t 氧化稀土产品计,草酸用量比较结果见表 3。

由表 3 可知,加入固体草酸,草酸加入比

表 3 固体与液体草酸用量比较结果 t

产品名称	年产量	固体草酸		溶液草酸		差值
		加入比	用量	加入比	用量	
La_2O_3	120	1: 1.30	156	1: 1.25	150	+ 6
Pr_6O_{11}	30	1: 1.40	42	1: 1.30	39	+ 3
Nd_2O_3	100	1: 1.40	140	1: 1.30	130	+ 10

需在 1: (1.30~ 1.40); 而加入溶液草酸,草酸加入比则在 1: (1.25~ 1.30), 仅此一项可节约草酸约 19t。

3 结 语

萃取分离轻稀土所得单一产品 LaCl_3 、 PrCl_3 、 NdCl_3 的沉淀,将草酸以溶液的形式加入,产品沉淀完全,颗粒均匀,质量稳定。经

洗涤、过滤、离心脱水,在 800~ 1000℃ 温度下灼烧得氧化稀土产品,在生产实践中,节约了草酸用量,降低了成本,具有一定的经济效益和社会效益。

参考文献

- 徐光宪. 稀土(上册) 第二版. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 816~ 818

(上接第 36 页)

氧化钴产品质量好; 萃取、沉淀、煅烧三过程钴的回收率为 95.55%。全流程钴的回收率达到了 92.86%。

(3) 试验表明,该研究的工艺流程合理、可行,具有流程短、衔接好、操作简单、产品质量好、回收率高等优点,为钴元素的回收利用提供了一条新途径。

参考文献

- 钟竹前,梅光贵. 湿法冶金过程. 长沙: 中南工业大学出版社, 1988. 97~ 102
- 日本金属学会. 有色金属冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 326~ 334
- 简启发. 从废旧稀土铁合金材料中回收稀土的研究. 江西有色金属, 1998, (1): 36~ 39
- 刘德荣. 草酸钴和氧化钴. 江西冶金, 1997, (5): 55~ 56