

## 节能减排

## 某公司钴精炼工艺技术改进

钟清慎<sup>1,2</sup> 贺秀珍<sup>1</sup>

(1. 金川集团铜业有限公司, 甘肃 金昌 737100; 2. 镍钴资源综合利用国家重点实验室, 甘肃 金昌 737100)

[摘要] 概述了钴精炼工艺现状,分析了某企业钴精炼过程中复杂钴原料高效浸出、溶液脱硅、硫酸钙结晶、萃取净化、镍钴萃取高效分离、深度除钙镁、高品质氯化钴制备、合成系三氧化二钴前躯体硝酸钴溶液转型生产、钴电积阳极液深度脱氯,以及氯化钴溶液深度净化等钴精炼技术难题,并提出了相应的解决方法。

[关键词] 钴精炼工艺; 高品质钴盐; 正极材料前躯体; 深度净化; 三元锂电池; 技术难题

[中图分类号] TF815 [文献标志码] B [文章编号] 1008-5122(2022)04-0016-07

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.04.004

## 0 前言

钴具有优良的物理性能和化学性能,是制造高强度合金、高温合金、硬质合金、磁性材料、颜料和催化剂等的重要原材料<sup>[1]</sup>。近年来,在“双碳”目标牵引和驱动下,随着电子信息产业和新能源产业的快速发展,电池行业成为全球最大的钴消费领域,用于制备钴酸锂和镍钴锰酸锂正极材料的钴消费量快速增长,尤其高品质的金属钴、锂离子电池用三氧化二钴或碳酸钴、制备三元正极材料的钴盐(硫酸钴、氯化钴或硝酸钴等)等钴精炼产品的消费量更是大增<sup>[2-3]</sup>。这些金属单质钴或钴化合物对杂质元素(钙、镁、铜、铁、锌、铅、镉、铬、硫、砷等)含量均有严格的要求。

钴很少形成独立矿床,均伴生于其他矿床中,如

铜钴矿床、含钴的硫化铜镍矿床、镍钴红土矿和含钴多金属矿,一般均需要通过选矿、火法冶金工艺或湿法冶金工艺进行富集,才能得到钴精炼的原料。钴精炼的原料主要有:铜钴矿及铜钴矿熔炼得到的钴铜合金(俗称“白合金”)、粗碳酸钴、粗氢氧化钴;含钴铜镍精矿冶炼得到的镍电净化钴渣(粗氢氧化镍渣)、富钴铜铈;红土镍矿浸出沉淀得到的粗氢氧化镍、粗硫化镍;水钴矿;砷钴矿;钴土矿;含钴硫铁矿;海底锰结核冶炼得到的粗氢氧化镍、粗硫化镍等<sup>[4-5]</sup>。典型的主要钴精炼原料化学成分见表1。由表1可知,这些钴精炼原料杂质含量均较高。可供钴精炼的钴矿产资源日益贫化和复杂,钴精炼企业面临钴原料竞争、下游产业对钴精炼产品质量要求苛刻和钴精炼技术经济指标提升等系列严峻挑战。本文概述了某公司的典型钴精炼工艺,分析了各工艺存在的问题,并提出了相关的解决方法。

## 1 典型的钴精炼工艺

20世纪80年代以来,世界钴精炼技术取得较大的进展<sup>[6-10]</sup>,主要体现在:溶剂萃取技术在钴湿法冶金中普遍应用;加压浸出处理红土镍矿的工艺迅速发展;氯化体系不溶阳极电积钴工艺的应用;钴精炼-钴新能源电池前躯体材料一体化制备技术的开发与应用等。某公司采用的典型钴精炼工艺包括复杂钴盐或粗氢氧化钴生产高品质氯化钴工艺(下文简称“工艺1”)、镍净化钴渣生产高品质硝酸钴

[收稿日期] 2021-12-23

[基金项目] 金川集团“十一五”至“十三五”重大科技攻关及产业项目

[作者简介] 钟清慎(1965—),男,江西吉安人,硕士,教授级高级工程师,从事镍钴铜稀贵金属冶金及锂离子电池正极材料研究。

[通讯作者] 贺秀珍,女,高级工程师,主要从事镍钴稀贵金属冶金材料研究。

[引用格式] 钟清慎,贺秀珍.某公司钴精炼工艺技术改进[J].有色冶金节能,2022,38(4):16-22.

表1 典型钴原料化学成分

成分	Ni	Cu	Fe	Co	Ca	Mg	Mn	Cr	%
粗碳酸钴	—	0.14	1.59	22.78	4.50	1.95	12.850	0.160	
粗氢氧化钴	—	0.17	2.40	25.62	3.560	2.23	13.710	0.130	
粗氢氧化镍	47.60	0.24	0.86	1.40	0.027	0.23	1.630	0.052	
镍净化钴渣	32.49	0.19	1.64	9.93	0.071	0.20	0.095	—	
富钴铜硫	38.90	13.18	16.90	2.30	0.600	0.30	0.080	—	
水钴矿	3.30	2.98	5.29	6.10	1.610	1.23	2.050	0.260	
铜钴合金	—	30.00	26.00	25.00	0.790	0.65	0.970	—	
成分	S	Pb	Zn	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	As	Cd	%
粗碳酸钴	—	0.350	0.16	—	—	0.65	0.030	0.050	
粗氢氧化钴	—	0.310	0.17	—	—	0.56	0.029	0.051	
粗氢氧化镍	4.05	0.010	0.32	0.38	1.62	2.40	0.030	0.048	
镍净化钴渣	—	0.0057	0.33	—	—	0.30	0.032	0.046	
富钴铜硫	24.90	0.080	0.03	—	—	0.26	0.010	0.010	
水钴矿	—	0.260	0.37	—	—	1.38	—	0.210	
铜钴合金	0.56	1.290	0.65	—	—	1.57	0.610	0.410	

工艺(下文简称“工艺2”)、氯化钴溶液生产电积钴工艺(下文简称“工艺3”),其流程如图1~3所示。

尽管钴精炼技术经过多年的研发有所改进和优化,但是随着资源贫化,钴原料成分变得日益复杂,市场竞争日益激烈,上述的钴精炼工艺仍然存在一系列技术难题<sup>[11-15]</sup>。例如,钴浸出液的液固分离效果差及硫酸钙结晶,钴溶解渣的钴浸出率低,铁渣含钴量高,萃取氯化钴溶液产品质量波动,氯化钴转型硝酸钴工艺流程长,钴直收率低,电积钴杂质含量高。这些问题均影响钴精炼产品质量和工艺技术经济指标的提升。

## 2 钴精炼过程主要技术改进

### 2.1 钴浸出液的液固分离效果差及硫酸钙结晶沉淀问题与技术改进

工艺1(图1)存在一个比较棘手的难题:钴浸出液的液固分离效果差及硫酸钙结晶沉淀。该难题制约钴精炼生产运行稳定性和技术经济指标的提升。

#### 2.1.1 液固分离难题及其解决方法

工艺1使用浓密机进行简单的液固分离,液固分离效果普遍不好,主要不利影响表现在:1)后续Lix984萃取除铜工序有机相分相困难,导致萃取除铜工序无法正常运转;2)铁渣含钴量较高;3)后续P204萃取除杂工序的钴料液中铜含量高达0.5~2.5 g/L,导致P204萃取除铜深度不足,最终氯化钴溶液含铜量超标;4)除铁后液管道乃至P204萃取箱均容易发生硫酸钙结晶沉降堵塞问题,影响生产正常运行。

溶解液过滤困难主要是因为溶液中含有大量的

硅溶胶胶体。传统除硅方法是往溶液中加入适量明胶或絮凝剂后进行过滤,但此方法引入大量絮凝剂,不仅增加处理成本,而且对后续萃取工序影响很大,甚至导致萃取工序无法正常运行。

针对液固分离效果差的难题,可对钴溶解液进行预除铁、除硅。其原理是:Fe(OH)<sub>3</sub>固体颗粒表面的Fe(OH)<sub>3</sub>分子在酸性条件下电离生成FeO<sup>+</sup>离子,可以使Fe(OH)<sub>3</sub>形成带正电的胶体。水溶液中的硅主要以SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>形式存在,在酸性溶液中将形成硅酸。硅酸不溶于水而聚结形成胶核,HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子留在胶核表面,作为反离子的H<sup>+</sup>,一部分进入紧密层,一部分分布在扩散层中,从而使得硅溶胶带负电。带负电荷的硅溶胶与带正电荷的Fe(OH)<sub>3</sub>胶体相互吸附,生成大体积的絮凝物,通过沉降、过滤等方法便可将溶液中的硅溶胶除去。

具体措施为:通过控制加入的氧化剂氯酸钠或还原剂亚硫酸钠的量来控制溶解液中Fe<sup>3+</sup>与Si的摩尔比为1:(2~3),然后用浓度10%的碳酸钠溶液将钴溶解液pH值调节至3.0,使带正电的Fe(OH)<sub>3</sub>胶体与带负电的硅溶胶胶体相互作用聚沉,从而提高溶液的过滤性能。

粗钴盐浸出液经预除铁、除硅处理后,硅含量可由1.5~3 g/L降至0.2 g/L以下,钴浸出液过滤性能大幅改善,每吨钴的铁渣产出量降至1.1 t,铁渣含钴量由0.7%降至0.4%以下;钴精炼系统Lix984除铜工序可正常运行,P204料液的含铜量由0.5~2.5 g/L降至0.1 g/L以下,Ca<sup>2+</sup>浓度降低约50%,再经过精密过滤,可保持P204、P507萃取体系稳定运行,提高P204萃取除杂能力,从源头上解决氯化



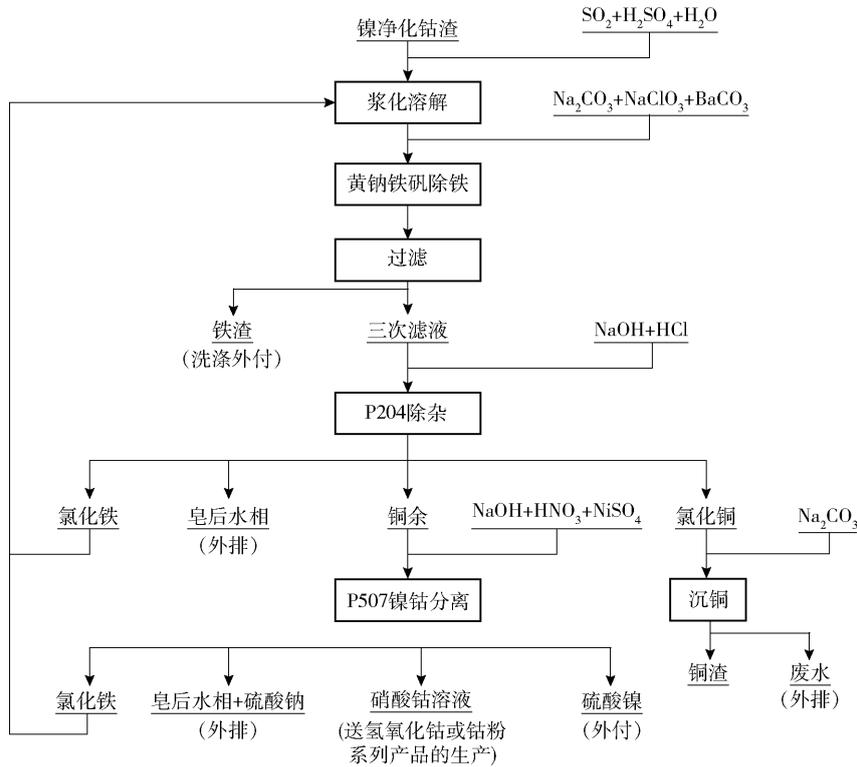


图2 镍净化钴渣生产高品质硝酸钴工艺流程

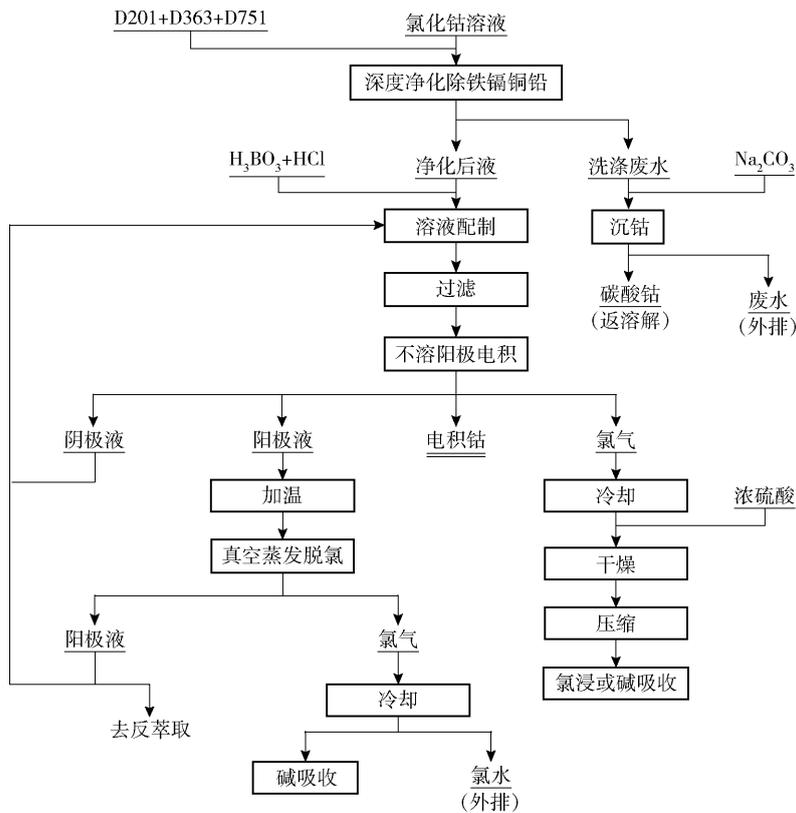


图3 氯化钴溶液生产电积钴工艺流程

相溶液)管道,通过往萃取箱内加入新有机相,降低 萃取第8~10级 pH值,提高有机相对钙的萃取能

力以减少萃取水相的含钙量,从而缓解萃取箱内的结晶。同时根据萃取工序生产情况定期清理箱内的结晶,减少结晶问题对萃取工序的影响。

## 2.2 钴溶解渣钴浸出率低的问题及其解决方法

工艺 1 和工艺 2 存在钴溶解渣含钴量高的问题。由于各类钴原料如粗碳酸钴、粗氢氧化钴原料中杂质成分日益复杂,含有大量如氧化钴、硫化钴或钴合金等物质,溶解较为困难,所需溶解时间长,溶解不彻底,钴浸出率低,且溶解液过滤困难,浸出渣夹带溶液严重,含钴量较高,有时达 7% ~ 8%。

针对上述问题,采用二次常压浸出溶解或高压釜浸出溶解的方法。其工艺过程控制参数为:终点 pH 值根据渣中的钴品位调整,起始硫酸浓度控制在 1 ~ 2.5;浸出液固比为(3 ~ 5):1;常压浸出时间为 8 ~ 12 h,高压釜浸出时间为 3 ~ 5 h;常压浸出溶解温度为 80 ~ 90 °C;高压釜浸出溶解温度为 140 ~ 150 °C。

二次浸出后,溶解渣洗涤后含钴量为 0.5% ~ 1%。

## 2.3 铁渣含钴量高及其解决方法

工艺 1 和工艺 2 中,由于钴原料来源越来越复杂,除铁后液的过滤性能越来越差,导致铁渣的含钴量居高不下。铁渣含钴量一般为 2.5% ~ 3.5%,当除铁分离效果不好时最高可超过 7%。铁渣含钴量

高是影响钴精炼回收率的主要因素。

经分析,铁渣中携带的钴多数以溶液夹杂、晶间吸附、孪晶包裹的形式存在,少量以类质同相形式存在于晶体内部,理论上可通过多级逆流洗涤脱除。铁渣的最优水洗条件为:液固比为(2 ~ 3):1;洗涤级数为 3 级逆流洗涤;末级洗涤酸度应控制为 pH 值为 1 左右,1 ~ 3 级洗涤酸度应控制 pH = 2;机械搅拌浆化时间应在 20 min 以内;洗水温度应控制在 60 °C 左右。

经过多级洗涤,铁渣含钴量降低到 0.2% ~ 0.5%,洗液含钴量可达 29 ~ 30 g/L,含铁量为 0.01 ~ 0.001 g/L,通过水洗可回收铁渣中 99% 以上的钴。

## 2.4 萃取氯化钴溶液产品质量波动问题及其解决方法

工艺 1 和工艺 2 中,关键工序 P204 萃取除杂和 P507 萃取分离镍钴普遍存在的问题是水相和有机相分相效果不佳,夹带现象严重,导致氯化钴溶液产品质量波动。针对上述问题,可对萃取箱级数进行优化,改变萃取级数,并在相应各段增加澄清级,从而解决有机相和水相的夹带问题,提高澄清效果,保证氯化钴溶液产品质量稳定性和均一性,满足前躯体材料对高质量钴盐溶液的需求。

P204 和 P507 萃取箱的改造措施和改造效果分别见表 2、表 3。

表 2 P204 萃取箱改造前后对比表

项目	改造前	改造后	改造后效果
钠皂段	3 级皂化 + 1 级皂后水相澄清	2 级皂化 + 1 级皂后水相澄清 + 1 级 钠皂后有机澄清	有机相和水相分相彻底,一方面减少了钠离子的夹带;另一方面减少了有机相随水相的流失

表 3 P507 萃取箱改造前后对比表

项目	改造前	改造后	改造后效果
钠皂段	3 级皂化 + 1 级皂后水相澄清	2 级皂化 + 1 级皂后水相澄清 + 1 级 钠皂后有机相澄清	有机相和水相分相彻底,一方面减少了钠离子的夹带,另一方面减少了有机相随水相流失
镍皂段	5 级镍皂 + 1 级硫酸钠澄清	4 级镍皂 + 1 级硫酸钠澄清	有机相和水相分相彻底,一方面减少了钠离子的夹带,另一方面减少了有机相随水相的流失
洗铁段	3 级洗铁 + 1 级洗铁后有机澄清	4 级洗铁 + 1 级洗铁后有机澄清	增加了洗铁后有机相的澄清时间,有效地避免有机相夹带水相导致的有机相再循环利用时铁离子超标,影响萃取剂有效容量的问题

## 2.5 氯化钴转型硝酸钴工艺存在问题及其解决方法

工艺 1 和工艺 2 中的氯化钴溶液难以满足高电压、高密度、大容量钴酸锂正极材料前躯体四氧化三钴的形貌、粒度分布、杂质含量、产品稳定性和均一性等性能要求。该前躯体四氧化三钴生产流程为:

以高品质硝酸钴溶液为原料,采用氢氧化钠-氨水混合溶液经沉淀合成、晶体生长、陈化结晶等步骤得到合成系氢氧化钴,氢氧化钴再经过洗涤、干燥、分段煅烧热处理即可得到高密度四氧化三钴。其中,高品质硝酸钴溶液一般采用氯化钴溶液经过离心萃取二次转型工艺而得,其生产工艺流程长,钴直收率

低。为了保证最终产品中钙、镁含量符合要求,在合成氢氧化钴之前必须进行除钙、镁,从而导致氟化钠试剂的消耗以及动力、人工等费用增加,加工成本高。此外,离心萃取器旋转部件磨损严重、使用寿命短、维护成本高,容易泄漏。

高品质硝酸钴溶液生产技术改进方法概述如下:

1)改进硝酸钴溶液生产工艺,缩短工艺流程。将传统氯化钴溶液-氟化钠除钙镁-离心萃取器二次转型工艺,改为采用萃取箱一次转型产生硝酸钴溶液,并且在萃取过程中直接深度除钙、镁。

2)P204、P507直接萃取除钙、镁。将料液中的钴离子浓度保持在30 g/L以上,P204料液中的钙、镁浓度均控制在1 g/L以下;P204有机配比调整到20%,P507有机配比调整到25%;根据P507有机皂化率调整洗镍酸的流量,当P507皂化率偏高时,加大洗镍酸的流量,使P507萃取段和酸洗段协调控制,降低硝酸钴溶液中的镁浓度。产出硝酸钴溶液

含钙量达到0.06 g/L以下,含镁量低于0.015 g/L,含铜量 $\leq 0.002$  g/L。

3)改进萃取设备,确保产出合格硝酸钴溶液。对P507萃取箱级数进行优化,改变萃取级数并在相应各段增加澄清级,延长有机澄清时间,使有机相和水相分相彻底,防止出现有机相中夹带水相或水相夹带有机相的现象;增加洗镍段有机相挡流板高度2~3 cm,防止水相进入硝酸钴溶液中造成镁的富集,从而有效解决硝酸钴溶液杂质含量波动的问题。

4)加强操作控制。加强洗镍后有机相澄清级水相控制,降低硝酸钴溶液的镁含量。加强观察洗镍后有机相澄清级反射板,若发现有水相累积,及时清理,保证有机相的澄清时间,防止洗镍后有机相中夹带大量的水相进入反萃段,并在反萃段富集,造成硝酸钴溶液含镁量高。在反萃取段第一级通入纯净水,洗涤进入反萃取段的有机相,降低硝酸钴溶液中的硝酸根离子浓度。

采取以上措施后,硝酸钴溶液化学成分见表4。

表4 硝酸钴溶液化学成分

化学成分	Co	Fe	Ca	Mg	Ni	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mn	Pb	Cd	Cl <sup>-</sup>	Cu	pH(无量纲)
含量	$\geq 120$	$\leq 0.003$	$\leq 0.06$	$\leq 0.015$	$\leq 0.02$	$\leq 0.3$	$\leq 0.005$	$\leq 0.005$	$\leq 0.003$	$\leq 1.0$	$\leq 0.002$	$\geq 2.5$

## 2.6 电积钴生产工艺主要问题及解决方法

工艺3存在的主要问题有:一是不溶阳极电积钴生产工艺中循环阳极液的游离氯含量高,现场作业环境差及溶液体积平衡困难;二是钴精炼原料中铜、镉、铅、铁等杂质元素含量较高,导致萃取产出的氯化钴溶液中杂质元素浓度经常发生波动,无法稳定产出99.95%品级的电积钴产品。解决方法如下:

### 2.6.1 阳极液真空脱氯及蒸发浓缩

不溶阳极电积钴生产过程中,钴离子在阴极析出,氯离子在阳极析出,同时电解液中钴离子浓度下降,从电解槽阳极中抽出来的钴电积阳极液被电解产生的氯气所饱和,含有大量游离氯。

真空脱氯采用的原理是亨利定律,即气体在液相中的溶解度与该气体在气相中的分压成正比。在真空减压条件下,大部分游离氯更容易从氯化钴溶液中解吸出来,真空度升高,溶液的沸点就下降,溶液沸点降低后,溶液更容易沸腾、气化,从而实现游离氯与溶液分离,水分快速蒸发,CoCl<sub>2</sub>溶液中的钴浓度提高的目的。

真空脱氯、蒸发技术集蒸发和脱氯两种功能于一身,采用一种特殊结构设计的闪蒸蒸发器。蒸发

器抽真空时,内压降低。采用蒸汽作为加热源,使氯化钴稀溶液在板式换热器中加热至过热状态,进入蒸发器闪蒸。脱氯后,阳极液的游离氯含量低于4.2 mg/L;蒸发后,阳极液温度一般达80℃以上,与温为30℃的氯化钴溶液(萃取产生)配液产生的新液温度为60℃,可以直接进入电积钴循环体系。真空蒸发脱氯装置实现了脱氯过程和蒸发过程的连续作业,保证电积钴循环阳极液钴离子浓度的稳定,为电积钴产品质量稳定提升创造条件。

### 2.6.2 氯化钴溶液深度净化除杂

钴精炼原料的铜、镉等杂质元素含量较高。钴原料经过酸溶后,其中的杂质元素也进入钴精炼生产体系。因此,要稳定产出99.95%品级电积钴产品,必须对氯化钴溶液中的铜、镉等元素进行深度净化。

镉、铜、铅、铁离子在氯离子溶液中容易形成阴离子络合物,以MeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>形态存在溶液中。选用D201阴离子交换树脂除镉(铁),选用D751树脂除铜,采用D363树脂除铅,便能将氯化钴溶液中的杂质元素进行选择吸附分离。因此,在电积系统中安装6台D201阴离子交换柱除镉、铁,将萃取后的氯化钴溶液由除镉前液槽泵至离子交换柱,溶液

中的杂质镉离子形成络阴离子附着在树脂上而除去;除杂后的氯化钴溶液由离子交换柱顶部流出进入除镉后液槽,再由除镉后液泵打至6台D751树脂阴离子交换柱除铜工序进行除铜,最后是利用6台D363树脂阴离子交换柱除铅。

利用离子交换技术,可以把镉含量、铁含量、铜含量、铅含量分别由0.005~0.01 g/L净化到小于0.0001 g/L。采取上述措施后,某公司钴电积精炼系统连续三年产出99.95%品级电积钴12 000 t。

### 3 结束语

通过进行上述系列改进,某公司的钴精炼工艺日益完善,更好地适应复杂钴原料的变化,能够快速高效处理各类复杂钴原料,钴精炼技术经济指标和钴精炼产品质量稳步提升,钴精炼产能不断扩大,向着20 kt/a目标迈进。

#### [参考文献]

- [1] 何焕华,蔡乔方.中国镍钴冶金[M].北京:冶金工业出版社,2001.
- [2] 刘昱辰,张邦胜,刘贵清,等.2020年钴市场分析[J].中国资源综合利用,2020,38(11):110-114.
- [3] 曹昱生.钴工业现状及发展前景[J].中国金属通报,

2006,(1):6-9.

- [4] 赵武壮.应重视钴资源的战略地位[J].世界有色金属,2007(10):6,31.
- [5] 佚名.钴精矿矿业简史[J].西部资源,2012(6):50-51.
- [6] 孟宪宣.金川公司钴冶炼生产技术进展[J].有色冶炼,1997,26(4):1-6.
- [7] 廖沛元.钴冶炼新工艺实践[J].有色金属(冶炼部分),1981(6):1-4.
- [8] 何焕华.镍钴分离新工艺[J].中国有色冶金,2013,42(1):1-9.
- [9] 李永军,李尚勇,李娟,等.99.95%电积钴生产技术开发.甘肃省,金川集团有限公司,2005-01-01.
- [10] 史文峰,吴涛,冯朝雨,等.利用含钴尾渣生产电积钴新工艺.新疆维吾尔自治区,新疆新鑫矿业股份有限公司阜康冶炼厂,2006-11-13.
- [11] 李正根.提高钴冶炼回收率的生产实践[J].有色冶炼,1993,22(3):11-13,5.
- [12] 张豫川,王晓东.  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  在镍厂钴工艺中的行为及控制[J].新疆有色金属,2000(3):14-18.
- [13] 樊甲斌,杨立斌.钴萃取工艺的控制系統[J].石油化工自动化,2004(6):51-54.
- [14] 王振文,张爱青,江培梅,等.密闭电解槽在钴电积上的产业化应用[J].有色金属(冶炼部分),2013(5):10-12.
- [15] 曾辉,丁庆华.真空蒸发脱氯技术在电积钴生产中的应用[J].有色金属(冶炼部分),2015(11):10-12.

## Improvements on the Cobalt Refining Process of a Plant

ZHONG Qing-shen, HE Xiu-zhen

**Abstract:** The article first provided an overview of the current cobalt refining process of the plant, and then discussed various technical problems that exist in different unit operations: high-efficiency leaching of complex raw material, solvent silicon removal, calcium sulphate crystallization, extraction purification, Ni & Co high-efficiency separation, intensified Ca & Mg removal, high-quality cobalt chloride preparation, conversion production of cobalt nitrate (as precursor to synthetic cobaltosic oxide) solution, intensified chloride removal for the anodic solution of cobalt electrodeposition, and intensified purification of cobalt chloride solution, and finally proposed solutions accordingly.

**Key words:** cobalt refining process; high-quality cobalt salt; cathode material precursor; advanced purification; NCM battery; technological problems