



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116081887 A

(43) 申请公布日 2023.05.09

(21) 申请号 202310091139.0 C02F 1/66 (2023.01)  
(22) 申请日 2023.02.09 C02F 1/52 (2023.01)  
(71) 申请人 中国恩菲工程技术有限公司 C02F 101/20 (2006.01)  
地址 100038 北京市海淀区复兴路12号  
申请人 中国有色工程有限公司  
(72) 发明人 孙宁磊 王淑婵 林洁媛 李诺  
韩国强 李勇 丁剑 刘国  
(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限  
责任公司 11240  
专利代理师 白雪  
(51) Int. Cl.  
C02F 9/00 (2023.01)  
C02F 1/04 (2023.01)  
C02F 1/00 (2023.01)  
C02F 1/72 (2023.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

含钴稀土废液的回收方法

(57) 摘要

本发明提供了一种含钴稀土废液的回收方法。该方法包括：在含钴稀土废液中进行置换除铜，得到除铜后液加入第一氧化剂和石灰乳，得到除置换剂后液加入第二氧化剂和石灰乳，得到沉钴后液加入石灰乳进行沉镍，得到沉镍后液进行蒸发结晶，得到包括氯化钙的结晶盐；第一氧化剂的氧化性小于第二氧化剂。本发明首先置换除铜，再除铁铝并富集稀土，之后氧化沉淀钴，再化学沉淀镍，最后回收废水中的盐类物质，通过分段沉淀的方式，分步回收其中的铜、稀土、镍、钴金属，产物分别出售处理，回收成本低，回收流程短，回收方法简便易操作，各种金属回收更彻底，经济效益大大提升，基本达到零排放，环境污染小。

1. 一种含钴稀土废液的回收方法,其特征在于,所述含钴稀土废液的金属元素包括铜、镍、钴和稀土元素,且所述含钴稀土废液的阴离子包括氯离子,所述回收方法包括以下步骤:

步骤S1,在所述含钴稀土废液中加入置换剂进行置换除铜,得到海绵铜和除铜后液;

步骤S2,在所述除铜后液中依次加入第一氧化剂和石灰乳,调节pH为4.0~5.0进行除置换剂,得到置换剂-稀土混合渣和除置换剂后液;

步骤S3,在所述除置换剂后液中依次加入第二氧化剂和所述石灰乳,调节pH为4.0~5.0进行沉钴,得到钴的高价氧化物和沉钴后液;

步骤S4,在所述沉钴后液中加入所述石灰乳进行沉镍,调节pH为7.5~8.5,得到氢氧化镍和沉镍后液;

步骤S5,将所述沉镍后液进行蒸发结晶,得到结晶盐,所述结晶盐包括氯化钙;

其中,所述置换剂为铁粉和/或铝粉;且所述第一氧化剂的氧化性小于所述第二氧化剂。

2. 根据权利要求1所述的回收方法,其特征在于,所述步骤S1中,所述置换剂的用量系数为1.0~5.0;优选地,所述步骤S1的置换温度为30~80℃,置换时间为5~120min。

3. 根据权利要求1或2所述的回收方法,其特征在于,所述步骤S2中,所述第一氧化剂为双氧水、氧气和空气的一种或多种。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的回收方法,其特征在于,所述步骤S2中,所述第一氧化剂的用量系数为1.0~2.0;优选地,所述步骤S2的反应温度为30~80℃,反应时间为0.5~5h。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的回收方法,其特征在于,所述步骤S3中,所述第二氧化剂为过硫酸盐、氯酸盐、二氧化硫和臭氧的一种或多种;优选地,所述过硫酸盐为过硫酸钾、过硫酸钠和过硫酸钙的一种或多种;优选地,所述氯酸盐为氯酸钾、氯酸钠和氯酸钙的一种或多种;优选地,所述二氧化硫和/或臭氧的体积浓度为0.1~2vol%。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的回收方法,其特征在于,所述步骤S3中,所述第二氧化剂的用量系数为1.0~2.0;优选地,所述步骤S3的反应温度为30~80℃,反应时间为0.5~5h;更优选地,所述步骤S4的反应温度为30~80℃,反应时间为0.5~5h。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的回收方法,其特征在于,所述步骤S5中,所述蒸发结晶的温度为70~100℃,时间为0.5~3h。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的回收方法,其特征在于,按质量浓度计,所述含钴稀土废液中的阳离子包括钴离子8~15g/L,镍离子0.5~3g/L,铜离子1~5g/L,稀土元素离子0.01~1g/L,所述稀土元素离子包括Nd、Sm、Tb和Dy的一种或多种。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的回收方法,其特征在于,所述含钴稀土废液的pH为0.8~1.2。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的回收方法,其特征在于,所述含钴稀土废液中钴回收率 $\geq 99\%$ ,镍回收率 $\geq 98\%$ ,铜回收率 $\geq 92\%$ 。

## 含钴稀土废液的回收方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及工业废水处理技术领域,具体而言,涉及一种含钴稀土废液的回收方法。

### 背景技术

[0002] 稀土行业工业生产中会产生含钴的废液,其中含有少量的铜镍和稀土金属,具有一定的回收价值。现有的处理方法是采用石灰乳直接沉淀,通过将pH调整至碱性,将上述金属一并沉淀入渣。该方法简单易行,但获得的沉淀渣会含有大量石膏,且铜钴镍以及稀土元素混合在一起,利用价值较低。而且该渣属于危废,无法直接堆存,环境污染较大。

### 发明内容

[0003] 本发明的主要目的在于提供一种含钴稀土废液的回收方法,以解决现有技术中含钴稀土废液回收不彻底导致经济效益低、环境污染大的问题。

[0004] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种含钴稀土废液的回收方法,含钴稀土废液的金属元素包括铜、镍、钴和稀土元素,且含钴稀土废液的阴离子包括氯离子,回收方法包括以下步骤:步骤S1,在含钴稀土废液中加入置换剂进行置换除铜,得到海绵铜和除铜后液;步骤S2,在除铜后液中依次加入第一氧化剂和石灰乳,调节pH为4.0~5.0进行除置换剂,得到置换剂-稀土混合渣和除置换剂后液;步骤S3,在除置换剂后液中依次加入第二氧化剂和石灰乳,调节pH为4.0~5.0进行沉钴,得到钴的高价氧化物和沉钴后液;步骤S4,在沉钴后液中加入石灰乳进行沉镍,调节pH为7.5~8.5,得到氢氧化镍和沉镍后液;步骤S5,将沉镍后液进行蒸发结晶,得到结晶盐,结晶盐包括氯化钙;其中,置换剂为铁粉和/或铝粉;且第一氧化剂的氧化性小于第二氧化剂。

[0005] 进一步地,步骤S1中,置换剂的用量系数为1.0~5.0;优选地,步骤S1的置换温度为30~80℃,置换时间为5~120min。

[0006] 进一步地,步骤S2中,第一氧化剂为双氧水、氧气和空气的一种或多种。

[0007] 进一步地,步骤S2中,第一氧化剂的用量系数为1.0~2.0;优选地,步骤S2的反应温度为30~80℃,反应时间为0.5~5h。

[0008] 进一步地,步骤S3中,第二氧化剂为过硫酸盐、氯酸盐、二氧化硫和臭氧的一种或多种;优选地,过硫酸盐为过硫酸钾、过硫酸钠和过硫酸钙的一种或多种;优选地,氯酸盐为氯酸钾、氯酸钠和氯酸钙的一种或多种;优选地,二氧化硫和/或臭氧的体积浓度为0.1~2vol%。

[0009] 进一步地,步骤S3中,第二氧化剂的用量系数为1.0~2.0;优选地,步骤S3的反应温度为30~80℃,反应时间为0.5~5h;更优选地,步骤S4的反应温度为30~80℃,反应时间为0.5~5h。

[0010] 进一步地,步骤S5中,蒸发结晶的温度为70~100℃,时间为0.5~3h。

[0011] 进一步地,按质量浓度计,含钴稀土废液中的阳离子包括钴离子8~15g/L,镍离子

0.5~3g/L,铜离子1~5g/L,稀土元素离子0.01~1g/L,稀土元素离子包括Nd、Sm、Tb和Dy的一种或多种。

[0012] 进一步地,含钴稀土废液的pH为0.8~1.2。

[0013] 进一步地,含钴稀土废液中钴回收率 $\geq 99\%$ ,镍回收率 $\geq 98\%$ ,铜回收率 $\geq 92\%$ 。

[0014] 应用本发明的技术方案,针对稀土生产过程中产生的伴有少量的铜、镍、稀土的含钴废液进行回收,首先置换除铜,再除铁铝并富集稀土,之后氧化沉淀钴,再化学沉淀镍,最后回收废水中的盐类物质,通过分段沉淀的方式,分步回收其中的铜、稀土、镍、钴金属,产物分别出售处理,回收成本低,回收流程短,回收方法简便易操作,各种金属回收更彻底,经济效益大大提升。此外,本方法的最终废水为氯化钙为主的盐,通过蒸发结晶的方式进行回收,蒸发冷凝水还可以回稀土生产系统中使用,基本达到零排放,环境污染小。

### 具体实施方式

[0015] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将结合实施例来详细说明本发明。

[0016] 术语解释:

[0017] 用量系数:化学计量比,也就是按方程式反应的配平值的比例,此时用量系数为1,当用量系数为1.1时,意为这种物质过量10%。

[0018] 正如本发明背景技术中所述,现有技术中存在含钴稀土废液回收不彻底、经济效益低的问题。为了解决上述问题,在本发明一种典型的实施方式中,提供了一种含钴稀土废液的回收方法,含钴稀土废液的金属元素包括铜、镍、钴和稀土元素,且含钴稀土废液的阴离子包括氯离子,回收方法包括以下步骤:步骤S1,在含钴稀土废液中加入置换剂进行置换除铜,得到海绵铜和除铜后液;步骤S2,在除铜后液中依次加入第一氧化剂和石灰乳,调节pH为4.0~5.0进行除置换剂,得到置换剂-稀土混合渣和除置换剂后液;步骤S3,在除置换剂后液中依次加入第二氧化剂和石灰乳,调节pH为4.0~5.0进行沉钴,得到钴的高价氧化物和沉钴后液;步骤S4,在沉钴后液中加入石灰乳进行沉镍,调节pH为7.5~8.5,得到氢氧化镍和沉镍后液;步骤S5,将沉镍后液进行蒸发结晶,得到结晶盐,结晶盐包括氯化钙;其中,置换剂为铁粉和/或铝粉;且第一氧化剂的氧化性小于第二氧化剂。

[0019] 在对稀土生产过程中产生的伴有少量的铜、镍、稀土的含钴废液进行回收的过程中,本发明先在含钴稀土废液中加入置换剂进行置换除铜,置换剂为铁粉和/或铝粉,先将铜元素置换出来,得到海绵铜和除铜后液;随后在除铜后液中依次加入第一氧化剂和石灰乳,调节pH为4.0~5.0进行除置换剂,其中第一氧化剂的氧化性较弱,只能将铁、铝和稀土氧化并沉淀下来,得到置换剂-稀土混合渣和除置换剂后液;然后在除置换剂后液中依次加入第二氧化剂和石灰乳,调节pH为4.0~5.0进行沉钴,第二氧化剂的氧化性较强,可以将钴氧化并沉淀下来,在上述偏酸性的pH条件下又不会把镍沉淀下来,得到较纯的钴的高价氧化物和沉钴后液;再在沉钴后液中加入石灰乳进行沉镍,调节pH为7.5~8.5,在较高的pH条件下,直接将镍沉淀下来,得到氢氧化镍和沉镍后液,通过分段沉淀的方式,分步回收其中的铜、稀土、镍、钴金属,产物分别出售处理,回收成本低,回收流程短,回收方法简便易操作,各种金属回收更彻底,经济效益大大提升。最后将本方法的最终废水沉镍后液进行蒸发结晶,得到氯化钙为主的结晶盐,蒸发冷凝水还可以回稀土生产系统中使用,基本达到零排

放,环境污染小。

[0020] 典型的但非限定性的,步骤S2中的pH为4.0、4.2、4.4、4.5、4.6、4.8、5.0;步骤S3中的pH为4.0、4.2、4.4、4.5、4.6、4.8、5.0;步骤S4中的pH为7.5、7.7、7.9、8.0、8.1、8.3、8.5。

[0021] 在一种优选的实施方式中,步骤S1中,置换剂的用量系数为1.0~5.0,可以将废水中的铜更充分地置换,进一步提高铜回收率,同时尽可能减少试剂用量,从而进一步降低回收成本;为提高置换反应速率,进一步缩短回收流程,优选地,步骤S1的置换温度为30~80℃,置换时间为5~120min。

[0022] 用于氧化铁或铝、以及稀土元素的氧化剂氧化性不能太强,否则容易将钴一并氧化,导致加入石灰乳后沉淀难以分离,因此在一种优选的实施方式中,步骤S2中,第一氧化剂为双氧水、氧气和空气的一种或多种,上述氧化剂的氧化性能既可以将铁或铝、以及稀土氧化进而沉淀到渣中,又不至于将钴氧化影响后续钴的回收,各元素回收更彻底,经济效益也得到进一步提高。

[0023] 出于在节约成本的同时达到充分氧化的目的,在一种优选的实施方式中,步骤S2中,第一氧化剂的用量系数为1.0~2.0;为进一步提高步骤S2的氧化反应速率,优选地,步骤S2的反应温度为30~80℃,反应时间为0.5~5h。

[0024] 上述第一氧化剂的氧化性较弱,无法将废水中的钴完全氧化,因此在一种优选的实施方式中,步骤S3中,第二氧化剂为过硫酸盐、氯酸盐、二氧化硫和臭氧的一种或多种;优选地,过硫酸盐为过硫酸钾、过硫酸钠和过硫酸钙的一种或多种;优选地,氯酸盐为氯酸钾、氯酸钠和氯酸钙的一种或多种;优选地,二氧化硫和/或臭氧的体积浓度为0.1~2vol%,其中体积浓度是指二氧化硫和/或臭氧和空气或氧气的混合气体,相对于氧气的浓度。过硫酸盐性质较稳定,氧化性较强,且具有低毒、价格低廉、易于操作等优点;氯酸盐含有三角锥型的氯酸根离子,其中氯原子的氧化态为+5,因此具有强氧化性,上述氧化剂可以将废水中的钴充分氧化,进行更充分的钴金属回收,从而可以进一步提高本发明的稀土废水回收的经济效益。

[0025] 在一种优选的实施方式中,步骤S3中,第二氧化剂的用量系数为1.0~2.0,上述用量的第二氧化剂已经可以达到较好的钴氧化效果,又不至于由于强氧化剂加入过多导致废水溶液中其他成分发生副反应影响金属回收效果;优选地,步骤S3的反应温度为30~80℃,反应时间为0.5~5h;更优选地,步骤S4的反应温度为30~80℃,反应时间为0.5~5h,上述温度和时间条件下,废水中钴和镍的沉淀速率更快,有利于进一步缩短回收流程,降低回收成本。

[0026] 蒸发结晶使用本领域常用工艺参数即可,在一种优选的实施方式中,步骤S5中,蒸发结晶的温度为70~100℃,时间为0.5~3h,更适合于本发明的含盐废水的处理。

[0027] 为了使得本发明的回收方法更加贴合生产实际,在一种优选的实施方式中,按质量浓度计,含钴稀土废液中的阳离子包括钴离子8~15g/L,镍离子0.5~3g/L,铜离子1~5g/L,稀土元素离子0.01~1g/L,稀土元素离子包括Nd、Sm、Tb和Dy的一种或多种,阴离子包括氯离子,上述含钴稀土废液更适合于本发明的回收方法,其中所含特定质量浓度的金属元素能够得到更彻底的回收,经济效益更高。

[0028] 在一种优选的实施方式中,含钴稀土废液的pH为0.8~1.2,上述pH条件下,含钴稀土废水中的各金属元素的存在更加稳定,更便于后续使用本发明的方法进行回收操作。

[0029] 使用本发明的回收方法已经可以达到较好的回收效果,在一种优选的实施方式中,含钴稀土废液中钴回收率 $\geq 99\%$ ,镍回收率 $\geq 98\%$ ,铜回收率 $\geq 92\%$ 。

[0030] 以下结合具体实施例对本申请作进一步详细描述,这些实施例不能理解为限制本申请所要求保护的范

[0031] 实施例1

[0032] 含钴稀土废液组成(按质量浓度计):钴8g/L,镍0.8g/L,铜5g/L,稀土元素0.2g/L, pH为1。

[0033] 步骤S1,在含钴稀土废液中加入铁粉置换除铜,铁粉用量系数为1.8,置换温度为80℃,置换时间为10min,过滤,最终获得海绵铜和除铜后液。

[0034] 步骤S2,对除铜后液进行除铁,加入双氧水进行弱氧化,双氧水用量系数为1.5,除铁温度为80℃,反应时间为3h,然后采用石灰乳作为中和剂,控制溶液体系的终点pH在4.6,过滤,获得富集稀土的氢氧化铁渣返回稀土生产系统回收,同时获得除铁后液。

[0035] 步骤S3,对除铁后液进行沉淀钴,控制除铁后液pH在4.6,加入过硫酸钠,并加入石灰乳稳定pH,氧化沉淀溶液中的钴,过硫酸钠用量系数为1.5,沉钴温度为80℃,反应时间为2h,过滤,获得钴的高价氧化物和沉钴后液。

[0036] 步骤S4,对沉钴后液进行沉淀镍,采用石灰乳对镍进行沉淀,控制溶液体系的终点pH为8.0,沉镍温度为80℃,反应时间为2h,过滤获得氢氧化镍和沉镍后液。

[0037] 步骤S5,将沉镍后液进行蒸发结晶,结晶温度为90℃,时间为2h,最终获得氯化钙为主的盐类产品。

[0038] 实施例2

[0039] 实施例2与实施例1的区别在于,含钴稀土废液组成(按质量浓度计):钴8g/L,镍3g/L,铜5g/L,稀土元素1g/L, pH为0.8。

[0040] 实施例3

[0041] 实施例3与实施例1的区别在于,含钴稀土废液组成(按质量浓度计):钴15g/L,镍0.5g/L,铜1g/L,稀土元素1g/L, pH为1.2。

[0042] 实施例4

[0043] 实施例4与实施例1的区别在于,步骤S1中,置换剂为铝粉,用量系数为1.0,置换温度为80℃,置换时间为5min。

[0044] 实施例5

[0045] 实施例5与实施例1的区别在于,步骤S1中,置换剂为铝粉,用量系数为5.0,置换温度为30℃,置换时间为120min。

[0046] 实施例6

[0047] 实施例6与实施例1的区别在于,步骤S2中,通入氧气进行弱氧化,氧气用量系数为1.0,除铁温度为80℃,反应时间为0.5h,然后采用石灰乳作为中和剂,控制溶液体系的终点pH在4.0;步骤S3中,控制除铁后液pH在4.0。

[0048] 实施例7

[0049] 实施例7与实施例1的区别在于,步骤S2中,通入空气进行弱氧化,氧气用量系数为2.0,除铁温度为30℃,反应时间为5h,然后采用石灰乳作为中和剂,控制溶液体系的终点pH在5.0,步骤S3中,控制除铁后液pH在5.0。

[0050] 实施例8

[0051] 实施例8与实施例1的区别在于,步骤S3中,控制除铁后液pH在4.0,加入氯酸钾,并加入石灰乳稳定pH,过硫酸钠用量系数为1.0,沉钴温度为30℃,反应时间为5h。

[0052] 实施例9

[0053] 实施例9与实施例1的区别在于,步骤S3中,控制除铁后液pH在5.0,加入二氧化硫(体积浓度为0.1vol%),并加入石灰乳稳定pH,过硫酸钠用量系数为2.0,沉钴温度为80℃,反应时间为0.5h。

[0054] 实施例10

[0055] 实施例10与实施例9的区别在于,步骤S3中,二氧化硫的体积浓度为2vol%。

[0056] 实施例11

[0057] 实施例11与实施例1的区别在于,步骤S4中,控制溶液体系的终点pH为8.5,沉镍温度为30℃,反应时间为5h。

[0058] 实施例12

[0059] 实施例12与实施例1的区别在于,步骤S4中,控制溶液体系的终点pH为7.5,沉镍温度为80℃,反应时间为0.5h。

[0060] 实施例13

[0061] 实施例13与实施例1的区别在于,步骤S5中,结晶温度为100℃,时间为0.5h。

[0062] 实施例14

[0063] 实施例14与实施例1的区别在于,步骤S5中,结晶温度为70℃,时间为3h。

[0064] 对比例1

[0065] 对比例1与实施例1的区别在于,步骤S2中,加入过硫酸钾进行氧化。

[0066] 对比例2

[0067] 对比例2与实施例1的区别在于,步骤S4中,控制溶液体系的终点pH为6.0。

[0068] 对比例3

[0069] 含钴稀土废液组成(按质量浓度计):钴8g/L,镍0.8g/L,铜5g/L,稀土元素0.2g/L,pH为1。在含钴稀土废液中加入石灰乳,调节pH至7,进行沉淀,沉淀中铜、镍、钴和稀土元素混合,无法计算各金属单一回收率。

[0070] 实施例1至14和对比例1至2的各金属元素回收结果见表1。

[0071] 表1

	钴回收率%	镍回收率%	铜回收率%
实施例 1	99.6	98.9	99.5
实施例 2	99.6	99.8	99.5
实施例 3	99.8	98.9	99.3
实施例 4	99.6	98.9	93.1

[0072]

[0073]	实施例 5	99.6	98.9	92.5
	实施例 6	99.7	99.1	99.5
	实施例 7	99.3	98.9	99.5
	实施例 8	99.3	98.9	99.5
	实施例 9	99.2	98.9	99.5
	实施例 10	99.3	98.9	99.5
	实施例 11	99.6	98.5	99.5
	实施例 12	99.6	98.3	99.5
	实施例 13	99.6	98.9	99.5
	实施例 14	99.6	98.9	99.5
	对比例 1	85.1	92.9	93.5
	对比例 2	95.6	80.1	96.5

[0074] 由上可知,与对比例相比,本发明各实施例首先置换除铜,再除铁铝并富集稀土,之后氧化沉淀钴,再化学沉淀镍,最后回收废水中的盐类物质,通过分段沉淀的方式,分步回收其中的铜、稀土、镍、钴金属,产物分别出售处理,回收成本低,回收流程短,回收方法简便易操作,各种金属回收更彻底,经济效益大大提升,基本达到零排放,环境污染小。

[0075] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。