



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114214526 A

(43) 申请公布日 2022.03.22

(21) 申请号 202111586465.6

H01M 10/54 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.21

B03C 1/30 (2006.01)

(71) 申请人 甘肃金麓银峰冶金科技有限公司  
地址 734500 甘肃省张掖市民乐县财富广场A段商铺5幢1层13号商铺

(72) 发明人 陈崇学

(74) 专利代理机构 成都弘毅天承知识产权代理有限公司 51230

代理人 丁存伟

(51) Int. Cl.

G22B 23/02 (2006.01)

G22C 33/00 (2006.01)

G22B 26/12 (2006.01)

G22B 7/00 (2006.01)

G22B 9/02 (2006.01)

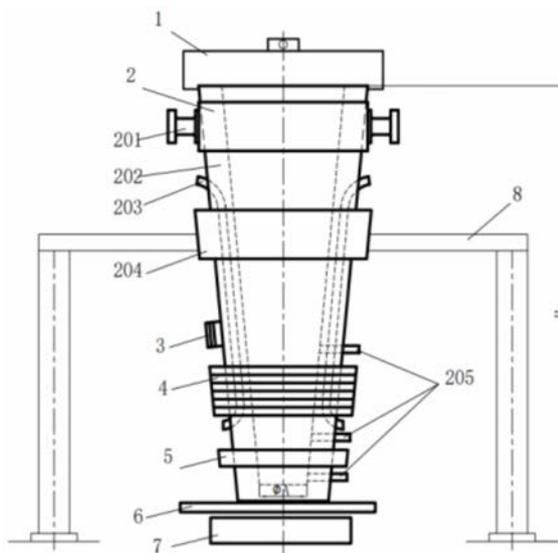
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

一种利用偏析结晶法从含钴合金中分离钴的装置及方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用偏析结晶法从含钴合金中分离钴的装置及方法,涉及冶金技术领域。所述装置包括分离包,分离包中部设有振动器,分离包下方设有电磁搅拌器,分离包底部设有包底加热器,分离包放置在包底水冷装置上,包底水冷装置下方设置有电磁铁。利用含钴合金中各金属元素的居里点温度不同和结晶偏析的原理,将合金在熔融热态下放入特制的分离装置内进行振动、静置、控温、加诱晶剂、钴晶偏析、电磁吸附、脱钴金属排出,最终使得合金中的钴在分离包底部结晶富集并升温排出,达到将钴分离的目的。本发明节约投资、环保低碳,无传统湿法工艺产生的废液和废渣。有利于解决含钴合金中钴回收难的问题,适合在镍钴冶炼行业推广。



1. 一种利用偏析结晶法从含钴合金中分离钴的装置,包括分离包(2),其特征在于,所述分离包(2)顶部设有保温包盖(1),分离包(2)中部设有振动器(3),分离包(2)下方设有电磁搅拌器(4),分离包(2)底部设有包底加热器(5),分离包(2)底部放置在包底水冷装置(6)上,包底水冷装置(6)下方设置有电磁铁(7)。

2. 根据权利要求1所述的一种利用偏析结晶法从含钴合金中分离钴的装置,其特征在于:所述分离包(2)为倒锥体结构,锥体下表面积与上表面面积之比为1:5-100。

3. 根据权利要求1所述的一种利用偏析结晶法从含钴合金中分离钴的装置,其特征在于:所述分离包(2)外设置有固定支架(8)。

4. 根据权利要求1所述的一种利用偏析结晶法从含钴合金中分离钴的装置,其特征在于:所述分离包(2)包括包耳(201)和包耳内设置的包体(202),所述包体(202)内安装包身水冷系统(203),包体(202)外部设有包身控温加热器(204)。

5. 根据权利要求4所述的一种利用偏析结晶法从含钴合金中分离钴的装置,其特征在于:所述包体(202)上设有若干排液口(205)。

6. 根据权利要求4所述的一种利用偏析结晶法从含钴合金中分离钴的装置,其特征在于:所述包体(202)由钢制外壳和钢制外壳内部砌筑的耐火材料构成。

7. 一种采用如权利要求1-6任一项所述装置从含钴合金中分离钴的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

1) 利用含钴合金中各元素的居里点温度不同和结晶偏析的原理,将含钴合金在熔融热态下放入所述分离钴的装置的分离包(2)内通过所述振动器(3)进行振动均质化、静置净化去渣;

2) 打开包身水冷系统(203),使得分离包(2)内的合金温度控制在1300-1320℃;

3) 通过包身控温加热器(204)使得液态含钴合金在其结晶点温度+100℃范围内;

4) 打开电磁搅拌器(4),并均匀地向分离包(2)内加入钴晶诱晶剂并逐步降温,使得液态合金内逐渐产生钴的偏析结晶晶核,晶核在电磁搅拌器(4)的作用下碰撞外部增加了磁场的分离包底部;

5) 打开包底水冷装置(6),再通过包底加热器(5)配合,在分离包(2)底部进一步控温使得底部液态合金温度在钴的居里点1150℃±50℃范围内,进一步促使晶核长大;

6) 打开电磁铁(7),大的晶核受到分离钴的装置底部电磁铁(7)的磁力吸附,使得钴晶核被磁力吸附在分离钴的装置底部富集并被冷却凝固,而在步骤(4)的温度下无磁的非钴合金继续被搅拌到分离包上部通过上方排出口排出,分离包底部富钴合金在包底加热器(5)的加热下熔融,通过最下面的排出口排出,完成合金中钴的分离。

## 一种利用偏析结晶法从含钴合金中分离钴的装置及方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及冶金技术领域,更具体的是涉及一种利用偏析结晶法从含钴合金中分离钴的装置及方法,特别适用于从利用红土镍矿火法冶炼的含钴合金产品和含钴电池金属废料中富集分离钴。

### 背景技术

[0002] 镍和钴都是国家战略资源,都是新能源汽车的核心原料之一。目前我国的镍产品大多采用红土镍矿冶炼生产镍铁合金,典型的工艺是采用回转窑+电炉的RKEF (Rotary kiln electric furnace) 技术来冶炼高品位红土镍矿(干基原矿中Ni>1.3wt%),同时一些工厂采用小型高炉冶炼低品位红土镍矿(干基原矿中Ni<1.2wt%)。常见红土镍矿原矿成分中含有0.01-0.1wt%的钴元素,导致其冶炼产品中含有0.05-1.0wt%的钴元素。

[0003] 无论是RKEF工艺还是高炉工艺,其产品90%以上用作不锈钢原料:例如RKEF工艺生产的合金产品用来生产300系不锈钢(常见产品含镍约8-12%),而高炉产品则用来生产200系不锈钢(常见产品含镍约1-2%)。

[0004] 由于此类含钴合金中铁钴镍性质相似,目前受技术和经济性限制,在此类含钴合金中无法分离出钴,下游工序直接将合金中的钴带入了不锈钢中。

[0005] 而在不锈钢中,过量的钴是有害的,其主要是两个方面的影响:第一,钴含量超过0.2wt%的不锈钢在下游加工变形抗力较大,不易加工且焊接性能下降,例如某些核电中不锈钢焊材要求钴含量小于0.20wt%;第二,当不锈钢中钴的含量大于0.3wt%时,其点蚀速率增加明显,说明钴可以降低不锈钢的耐点蚀性能。

[0006] 同时,含钴的电池回收中也遇到分离回收难的问题。例如镍钴锰三元锂离子电池正极材料三元材料的分离回收往往采用湿法,造成大量的废液和废渣。

[0007] 我国钴资源贫乏,目前大多原生钴资源主要从硫化镍矿和刚果金的铜镍伴生矿中采用湿法工艺提取钴。

[0008] 2020年钴的平均价约为45万人民币/吨,是较为贵重的金属资源,从红土镍矿冶炼的合金中提炼钴有很重要的战略和经济意义。除了昂贵而又产生很多废渣废水的湿法工艺技术外,需要一种简单而又环保低碳的装备和方法,将含钴合金产品中的钴富集分离出来,减少红土镍矿火法冶炼产品中的钴的浪费,避免对下游不锈钢造成钴的危害。

### 发明内容

[0009] 本发明的目的在于提出一种利用偏析结晶法从含钴合金中分离钴的装置及方法,以解决背景技术中提出的问题。

[0010] 本发明为了实现上述目的具体采用以下技术方案:

[0011] 一种利用偏析结晶法从含钴合金中分离钴的装置,包括分离包2,所述分离包2顶部设有保温包盖1,分离包2中部设有振动器3,分离包2下方设有电磁搅拌器4,分离包2底部设有包底加热器5,分离包2底部放置在包底水冷装置6上,包底水冷装置6下方设置有电磁

铁7。

[0012] 所述分离包2为倒锥体结构,锥体下表面积与上表面面积之比为1:5-100。

[0013] 所述分离包2外设置有固定支架8。

[0014] 所述分离包2包括包耳201和包耳内设置的包体202,所述包体202内安装包身水冷系统203,包体202外部设有包身控温加热器204。

[0015] 所述包体202上设有若干排液口205。

[0016] 所述包体202由钢制外壳和钢制外壳内部砌筑的耐火材料构成。

[0017] 一种利用偏析结晶法从含钴合金中分离钴的方法,包括以下步骤:

[0018] 1) 利用含钴合金中各元素的居里点温度不同和结晶偏析的原理,将含钴合金在熔融热态下放入所述分离钴的装置的分离包2内通过所述振动器3进行振动均质化、静置净化去渣;

[0019] 2) 打开包身水冷系统203,使得分离包2内的合金温度控制在1300-1320℃;

[0020] 3) 通过包身控温加热器204使得液态含钴合金在其结晶点温度+100℃范围内;

[0021] 4) 打开电磁搅拌器4,并均匀地向分离包2内加入钴晶诱晶剂并逐步降温,使得液态合金内逐渐产生钴的偏析结晶晶核,晶核在电磁搅拌器4的作用下碰撞外部增加了磁场的分离包底部;

[0022] 5) 打开包底水冷装置6,再通过包底加热器5配合,在分离包2底部进一步控温使得底部液态合金温度在钴的居里点1150℃±50℃范围内,进一步促使晶核长大;

[0023] 6) 打开电磁铁7,大的晶核受到分离钴的装置底部电磁铁7的磁力吸附,使得钴晶核被磁力吸附在分离钴的装置底部富集并被冷却凝固,而在步骤4的温度下无磁的非钴合金继续被搅拌到分离包上部通过上方排出口排出,分离包底部富钴合金在包底加热器5的加热下熔融,通过最下面的排出口排出,完成合金中钴的分离。

[0024] 综上所述,由于采用了上述技术方案,本发明的有益效果是:

[0025] 1. 本发明装置简单、占地面积小、投资小;可以直接在镍铁冶炼车间内设置此发明设计的装置来生产,大大节约了投资成本;

[0026] 2. 本发明利用高炉或矿热炉冶炼红土镍矿完成后,排出的熔融状态的含钴液态合金,节约了能源,无需再熔化加热;

[0027] 3. 本发明同时运用多种无重大污染物产生的冶金原理,非平衡凝固、不平衡结晶、控温偏析、磁吸富集,全过程无重大污染物质产生,环保低碳,为钴资源的获取开辟了一种新的工艺方法;

[0028] 4. 本发明有效解决了利用红土镍矿冶炼产品来冶炼不锈钢中钴超标的问题,优化了下游生产不锈钢的性能,解决了不锈钢中钴超标带来的点蚀问题,变害为宝;

[0029] 5. 本发明可配合三元电池正极材料废料提锂的工艺技术,承接其提锂工序完成后的含钴固废金属,将三元电池正极材料内最贵的锂(2021年11月锂平均价约115万/吨金属锂)和钴(2021年11月钴平均价约45万/吨金属钴)按序提取出来,将剩下的锰和镍作为特钢材料添加剂直接外销,其经济性和环保性大大加强。

## 附图说明

[0030] 图1为本发明分离钴的装置的结构示意图;

- [0031] 图2为本发明从红土镍矿生产含钴合金中分离钴的工艺流程图；
- [0032] 图3为本发明从含钴电池金属废料中富集分离钴的工艺流程图；
- [0033] 图4为本发明偏析结晶过程中电磁搅拌示意图；
- [0034] 图5为本发明铁钴镍合金偏析结晶完成后分离包内物相组份示意图；
- [0035] 图中所示：保温包盖1；分离包2；振动器3；电磁搅拌器4；包底加热器5；包底水冷装置6；电磁铁7；固定支架8；包耳201；包体202；包身水冷系统203；包身控温加热器204；排液口205。

### 具体实施方式

[0036] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。通常在此处附图中描述和示出的本发明实施例的组件可以以各种不同的配置来布置和设计。

[0037] 因此，以下对在附图中提供的本发明的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本发明的范围，而是仅仅表示本发明的选定实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0038] 本发明提供一种利用偏析结晶法从含钴合金中分离钴的装置，如图1-5，包括分离包2，所述分离包2顶部设有保温包盖1，分离包2中部设有振动器3，分离包2下方设有电磁搅拌器4，分离包2底部设有包底加热器5，分离包2底部放置在包底水冷装置6上，包底水冷装置6下方设置有电磁铁7。所述分离包2外设置有固定支架8。

[0039] 所述分离包2包括包耳201和包耳内设置的包体202，所述包体202内安装包身水冷系统203，包体202外部设有包身控温加热器204。包体202上设有若干排液口205。所述包体202由钢制外壳和钢制外壳内部砌筑的耐火材料构成。

[0040] 所述分离包2为倒锥体结构，锥体下表面积与上表面面积之比为1:5-100。若锥体为圆锥体时，其高度H与底部直径A与比值为 $H:A=3-20$ ；上述比例是根据经常处理合金中钴的含量来设计的。

[0041] 本发明利用钴的居里点(磁性材料中自发磁化强度降到零时的温度，也就是磁性材料失去磁性的温度)是 $1150^{\circ}\text{C}$ ，而往往与钴伴生的磁性材料铁的居里点温度是 $786^{\circ}\text{C}$ ，镍的居里点温度是 $376^{\circ}\text{C}$ 。常见的含钴合金中各金属与钴是相互无限互溶的，是固溶体，要想分离钴就得首先使得钴在合金中偏析结晶出来，然后利用其高居里点，在结晶降温的过程中来磁吸逐渐变大的钴晶核使其富集在分离包底部分离出来。为了达到这个目的，本发明采用了非平衡凝固和不平衡结晶理论使得钴晶在可控温度内产生晶内偏析。具体的工艺方法上是通过控温、加入诱晶剂、电磁搅拌、磁吸等方法。进一步的工艺方法如下：其特点是利用含钴合金中主要元素的居里点温度不同和结晶偏析的原理，将含钴合金在熔融热态下放入特制的分离装置内进行振动均质化、静置净化去渣；然后包身控温使得液态含钴合金在其凝固点 $+100^{\circ}\text{C}$ 范围内；再加入钴晶诱晶剂逐步降温，使得液态合金内逐渐产生钴的偏析结晶晶核，晶核在电磁搅拌的作用下碰撞外部增加了磁场的分离包底部；分离包底部设置有急冷水循环系统和强磁电磁吸附装置，进一步控温使得底部液态合金温度在钴的居里点

温度1150℃±50℃范围内,进一步促使晶核长大,大的晶核受到分离装置底部磁力吸附,使得钴晶核偏析在分离装置底部富集,达到将钴富集分离的目的。

#### [0042] 实施例1

[0043] 如图1、2、4、5,本实施例提供一种利用偏析结晶法从含钴合金中分离钴的方法,包括以下步骤:

[0044] 1) 某镍铁工厂采用的是回转窑+矿热电炉RKEF工艺技术冶炼高镍低铁的红土镍矿,其生产的镍铁产品经过精炼主要组份为:含钴wt0.13%,含镍wt18%,含铁wt76%,含铬wt2.6%,含碳wt2.8%,其余为杂质;其精炼完成后投入分离钴的装置的分离包2内的温度约为1390℃,一次投入合金约5吨.经过计算和实测,此组份合金结晶温度约为1260℃;

[0045] 2) 首先使用分离钴的装置上的振动器3,使得合金组份均质化并排除气体和上浮杂质,然后打开包身水冷系统203,使得分离包2内的合金温度控制在1310-1360℃,若过程中温度低于此范围,可以使用包身控温加热器204配合控制;

[0046] 3) 打开电磁搅拌器4,并均匀地向分离包2内加入约1kg200目的镍钴合金粉(Ni70%Co30%)做为诱晶剂,一直搅拌,并通过包身控温加热器204进一步将包身控温到1250-1280℃之间,钴晶逐渐偏析;

[0047] 4) 打开包底水冷装置6,和包底加热器5配合,将分离包2底部耐材温度控制在1100-1200℃之间;

[0048] 5) 打开分离包底部电磁铁7,并向分离包2内加入500-1000g粒径10-30mm的钴粒,部分未熔钴粒沉入包底,吸附在分离包2底部;根据相似相溶原理,在电磁搅拌的作用下碰撞到分离包底部的偏析钴晶在电磁和钴颗粒的吸附下,逐渐富集并凝固到分离包底部;

[0049] 6) 经过多次富集操作,达到富集分离合金中钴的目的,将分离包上层合金通过上方排出口排出,排空上层镍铁合金后,热态送往不锈钢工厂使用;分离包底部富钴合金在包底加热器5的加热下熔融,通过最下面的排出口排出,完成合金中钴的分离。

#### [0050] 实施例2

[0051] 如图1、2、4、5,本实施例提供一种利用偏析结晶法从含钴合金中分离钴的方法,包括以下步骤:

[0052] 1) 某镍铁工厂采用的是高炉冶炼低镍高铁高钴红土镍矿.其生产的镍铁产品经过精炼主要组份为:含钴wt0.2%,含镍wt3.8%,含铁wt90%,含铬wt1.6%,含碳wt4.12%,其余为杂质;其精炼完成后投入分离钴的装置的分离包2内的温度约为1380℃,一次投入合金约5吨.经过计算和实测,此组份合金结晶温度约为1250℃;

[0053] 2) 使用分离钴的装置上的振动器3,使得合金组份均质化并排除气体和上浮杂质,然后打开包身水冷系统203,使得分离包2内的合金温度控制在1300-1320℃,若过程中温度低于此范围,可以使用包身控温加热器204配合控制;

[0054] 3) 打开电磁搅拌器4,并均匀地向分离包2内加入约500g粒径1-5mm的含碳化钴的钨钢颗粒和500g的100目镍粉做为诱晶剂,一直搅拌,并进一步将包身控温到1230-1270℃之间,钴晶逐渐偏析;

[0055] 4) 打开包底水冷装置6,和包底加热器5配合,将分离包2底部耐材温度控制在1100-1180℃之间;

[0056] 5) 打开分离包底部电磁铁7,并向分离包2内加入300-500g粒径10-30mm的钴粒,部

分未熔钴粒沉入包底,吸附在分离包底部;根据相似相溶原理,在电磁搅拌的作用下碰撞到分离包底部的偏析钴晶在电磁和钴颗粒的吸附下,逐渐富集并凝固到分离包底部;

[0057] 6) 经过多次富集操作,达到富集分离合金中钴的目的,将分离包上层合金通过上方排出口排出,排空上层镍铁合金后,热态送往不锈钢工厂使用;分离包底部富钴合金在包底加热器5的加热下熔融,通过最下面的排出口排出,完成合金中钴的分离。

[0058] 实施例3

[0059] 如图1、3、4、5,本实施例提供一种利用偏析结晶法从含钴合金中分离钴的方法,包括以下步骤:

[0060] 含钴电池正极材料可按本发明内容,以电池正极材料内的金属价值高低逐渐提取分离所含金属。

[0061] 1) 例如某电池拆解厂拆解含钴三元正极废料。经过原料工序首先将价值最高的锂提取出去(2021年11月锂平均价约115万/吨金属锂),并将剩下的含钴固废氧化物还原和精炼成含钴合金。

[0062] 2) 三元电池正极材料提锂后提供的含钴精合金成分举例如下:含钴wt18%,含镍wt18%,含锰wt55%,含铁wt5%(主要由壳体和包装带入),含碳wt2.3%(还原工序带入),其余为杂质,其精炼完成后投入分离钴的装置的分离包2内的温度约为室温冷态,一次投入合金约2吨.经过计算和实测,此组份合金结晶温度约为1220℃;

[0063] 3) 投料完成后,我们开启分离钴的装置上的包身控温加热器204(中频感应)给分离包2内的合金加热熔融,待全部金属熔融并升温到1300-1350℃;

[0064] 4) 接下来使用分离钴的装置上的振动器3,使得合金组份均质化并排除气体和上浮杂质,然后打开包身水冷系统203,使得分离包2内的合金温度控制在1270-1300℃,若过程中温度低于此范围,可以使用包身控温加热器204配合控制;

[0065] 5) 打开电磁搅拌器4,并均匀地向分离包2内加入约500g粒径1-5mm的含碳化钴的钨钢颗粒和200g的100目镍粉做为诱晶剂,一直搅拌,并进一步将包身控温到1200-1250℃之间,钴晶逐渐偏析;

[0066] 6) 打开包底水冷装置6,和包底加热器5配合,将分离包2底部耐材温度控制在1100-1150℃之间;

[0067] 7) 打开分离包底部电磁铁7,并向分离包2内加入约200g粒径10-30mm的坡莫合金颗粒,部分未颗粒沉入包底,吸附在分离包2底部;根据相似相溶原理,在电磁搅拌的作用下碰撞到分离包2底部的偏析钴晶在电磁和钴颗粒的吸附下,逐渐富集并凝固到分离包底部;

[0068] 8) 将分离包上层合金通过上方排出口排出,排空上层去钴合金后,作为含锰镍的特钢原料使用或外销;分离包底部富钴合金在包底加热器5的加热下熔融,通过最下面的排出口排出,完成合金中钴的分离。

[0069] 通过上述方法,配合三元电池废料提锂的工艺技术,可以将三元电池正极材料内最贵的锂(2021年11月锂平均价约115万/吨金属锂)和钴(2021年11月钴平均价约45万/吨金属钴)提取出来,将剩下的锰和镍做为特钢材料添加剂直接外销,其经济性和环保性大大加强,是值得推广的工艺技术。

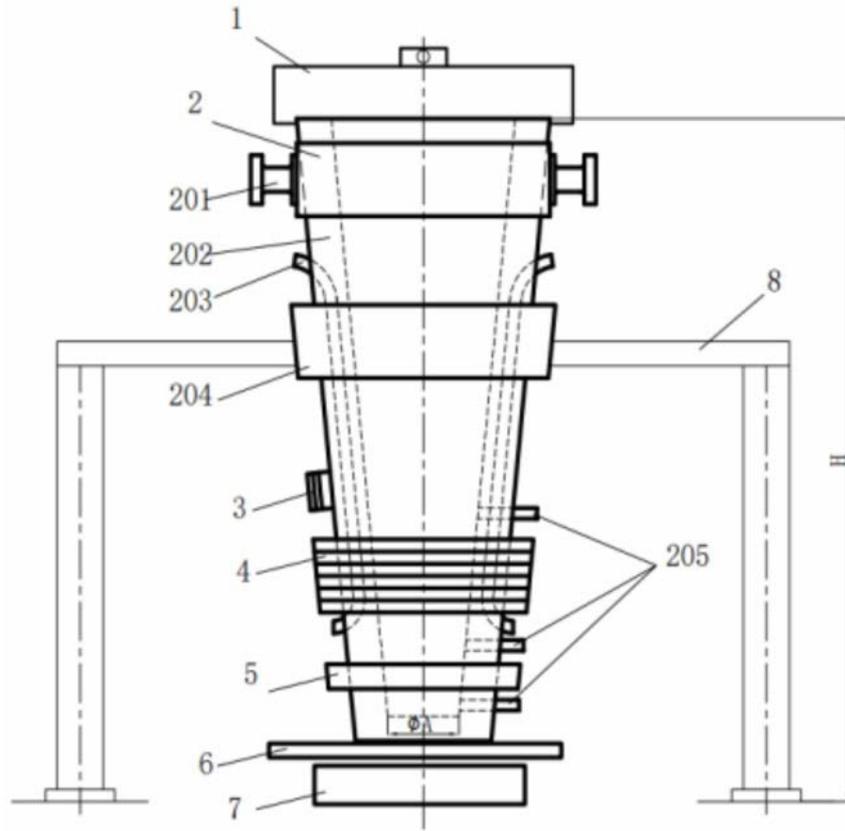


图1

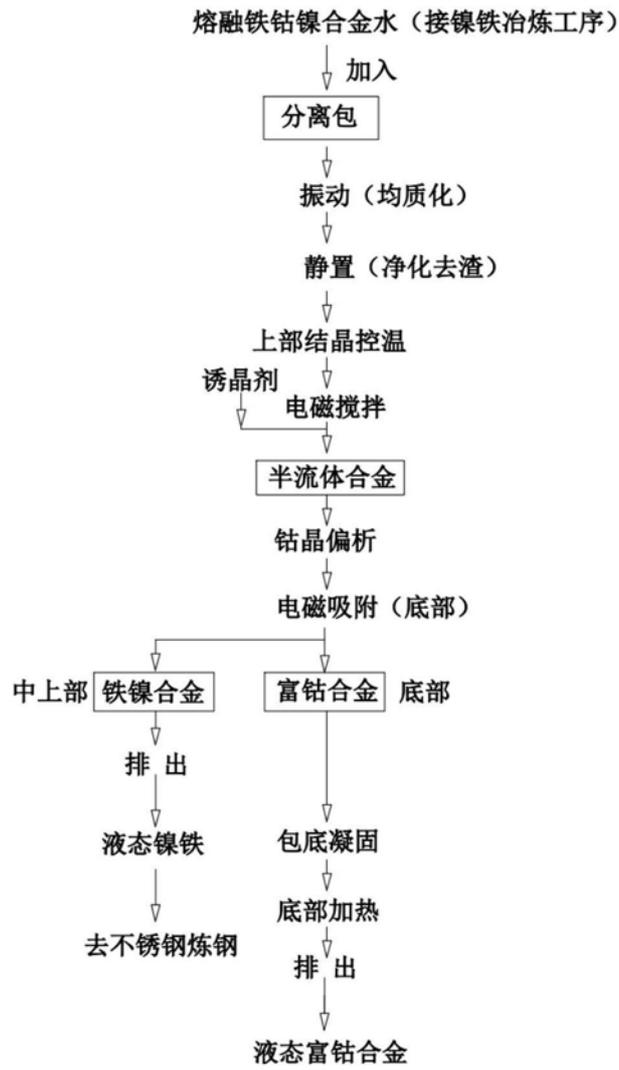


图2

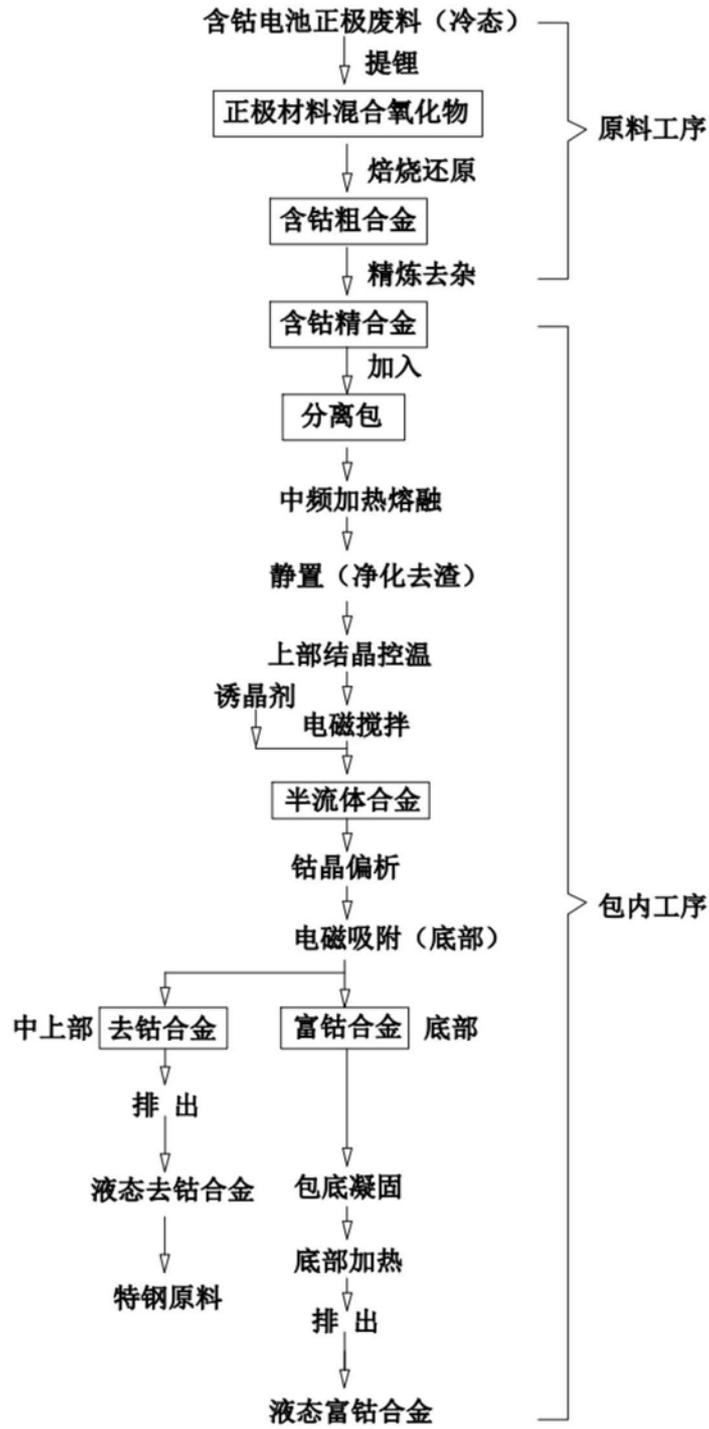


图3

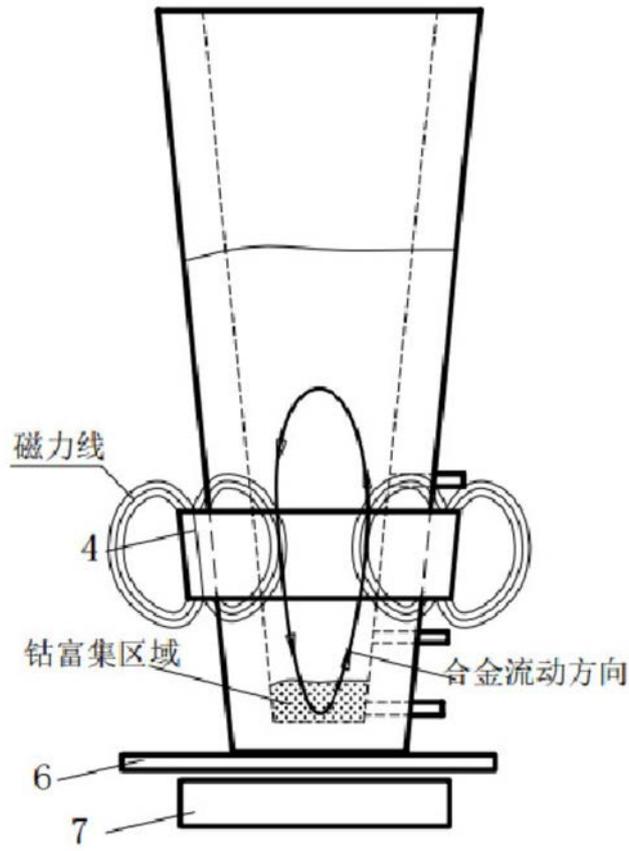


图4

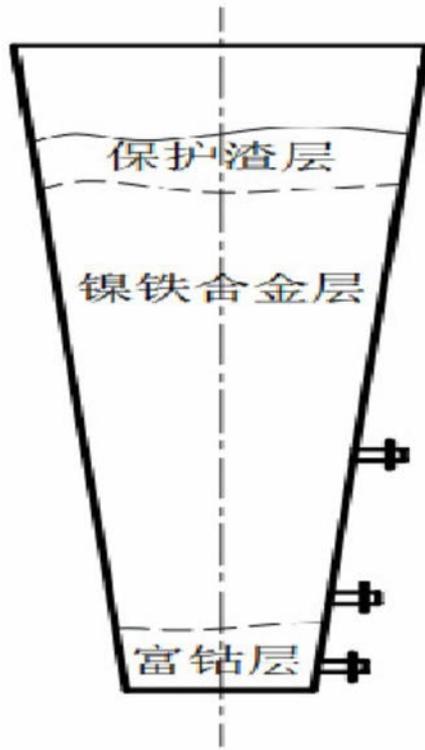


图5