



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114959261 A

(43) 申请公布日 2022.08.30

(21) 申请号 202210466982.8

(22) 申请日 2022.04.29

(71) 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72) 发明人 张家靓 王成彦 窦中堃 陈永强

(74) 专利代理机构 北京市广友专利事务所有限

责任公司 11237

专利代理师 张仲波

(51) Int. Cl.

G22B 3/08 (2006.01)

G22B 3/28 (2006.01)

G22B 23/00 (2006.01)

G22B 34/34 (2006.01)

G22B 34/36 (2006.01)

G22B 3/38 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

全湿法流程从多金属合金中回收钨、钼、镍、钴的方法

(57) 摘要

本发明提出一种全湿法流程从多金属合金中回收钨、钼、镍、钴的方法,属于固废资源化和有色金属冶炼领域。合金经破碎、细磨后得到100目以下的合金粉末,粉未经预浸处理后,将浆料转移至高压釜中,进行加压氧化酸浸选择性浸出镍、钴、钼,而钨、铁转化为沉淀进入酸浸渣中。酸浸液通过胺类萃取剂选择性萃取钼并经除杂、结晶制备钼酸铵产品。萃钼余液通过萃取分离镍、钴得到硫酸镍、硫酸钴产品;氧压浸出渣通过氨浸将钨选择性浸出并制备钨酸铵产品。本方法具有有价金属回收率高、分离过程简单、能耗低等优势,具有工业化应用前景。

1. 一种全湿法流程从多金属合金中回收钨、钼、镍、钴的方法,其特征在于,通过以下步骤完成:

(1) 将含钨、钼、镍、钴、铁的多金属合金细磨得到100目以下的合金粉末;

(2) 向合金粉末中加入25~60g/L的硫酸进行预浸,将预浸后的浆液转移到高压釜中进行氧压酸性浸出,控制浸出条件为釜内氧气分压为0.6MPa~1.0MPa、反应温度为180~210℃、液固比为10~20mL/g、反应时间1~3h;氧压酸性浸出后,合金中的镍、钴、钼进入到浸出液中,而钨和铁则分别以钨酸和氧化铁的形式沉淀进入酸浸渣中;

(3) 将步骤(2)中的酸浸液使用胺类萃取剂选择性萃取钼,负载钼有机相采用氨水反萃得到钼酸铵溶液,再经除杂、蒸发结晶得到钼酸铵;

(4) 步骤(3)中萃取钼后的萃余液使用磷酸酯类萃取剂萃取分离镍和钴,并通过除杂、蒸发结晶得到硫酸钴产品和硫酸镍产品;

(5) 将步骤(2)中产出的酸浸渣采用氨浸法将钨浸出至溶液中,并通过除杂、蒸发结晶得到钨酸铵。

2. 根据权利要求1所述的全湿法流程从多金属合金中回收钨、钼、镍、钴的方法,步骤(3)所述的萃取过程中所使用的萃取体系组成为10~30%胺类萃取剂、0~15%改质剂、60%~80%稀释剂,其中胺类萃取剂为 $N_{235}$ 、 $N_{1923}$ 、三辛胺中的一种,稀释剂为磺化煤油,改质剂为仲辛醇、异辛醇、TBP中的一种,萃取O/A为2/1~1/2,萃取振荡时间为5~10min;洗涤过程的洗涤剂为0.05~0.5mol/L的稀硫酸或去离子水,洗涤过程O/A为2/1~1/2。

3. 根据权利要求1所述的全湿法流程从多金属合金中回收钨、钼、镍、钴的方法,其特征在于步骤(3)所述反萃过程中所使用的反萃剂为3~6mol/L的氨水,O/A为2/1~1/2,反萃振荡时间为5~10min。

## 全湿法流程从多金属合金中回收钨、钼、镍、钴的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种全湿法流程从多金属合金中回收钨、钼、镍、钴的方法,属于固废资源化和有色金属冶炼领域。

### 背景技术

[0002] 废旧石油加氢催化剂中包含大量的有价金属(Ni、Co、Mo、W、V等),其有价金属的含量远高于天然矿物中的品位,回收价值高。废旧催化剂的典型成分为Mo 10~30%、Ni 0.5~6%、Co 1~6%、W 10~30%,这些金属在我国都属于战略金属,尤其像镍、钴属于对外依存度特别高的金属。另外,废加氢催化剂属于危险废物,含有大量的碳、硫和有毒有机物,因此废加氢催化剂中有价金属回收和无害化处置具有重要意义。

[0003] 废加氢催化剂的处理可采取火法还原熔炼工艺,该工艺可实现铝、硅等杂质与造渣剂反应形成稳定渣与合金相完全分离,有利于简化后续溶液净化分离工序,并且没有危废渣产生。但目前对于还原熔炼合金的回收处理鲜有报道。

[0004] CN201510324532公布了一种从废催化剂中回收金属元素的方法,该方法是将废石油加氢催化剂还原熔炼后得到多元素合金,通过加压酸浸浸出镍、钴,酸浸渣采用碱浸将钨、钼浸出后,采用离子交换法得到钼酸铵和钨酸铵的混合盐。该方法存在的问题是在加压酸浸过程中,钼不可避免的会部分浸出,且未浸出的钼和钨会同进酸浸渣,由于钨和钼的性质极其相似,酸浸渣在碱浸时钨和钼会同步浸出,导致在后续流程中难以有效分离。

[0005] CN111235384A公布了一种从废催化剂中分离提取镍钒的方法,该方法中废催化剂经两段焙烧后得到富含镍钒海绵铁合金,合金经一次氧化焙烧金属单质转化为氧化物,再经过二次焙烧使钒转化为偏钒酸钠之后水浸浸出,采用铵盐沉钒法制备钒化合物;水浸渣采用硫酸化焙烧后接水浸回收镍。该方法的缺点是流程复杂,能耗高。

### 发明内容

[0006] 针对当前废加氢催化剂火法熔炼合金尚无有效方法分离回收的问题,发明人提出一种全湿法流程从多金属合金中回收钨、钼、镍、钴的方法。为了避免常规氧压酸浸少量钼会与镍、钴进入酸浸液的不利局面,“反其道而行之”地通过酸浸条件的精细调控将钼与镍、钴同步浸出,之后再采用萃取法将钼从镍、钴溶液中选择性分离并进一步制备为钼酸铵产品。由于钼的提前浸出,也一举两得地避免了钨钼同步进入碱性体系中无法有效分离的难题。

[0007] 本方法的具体步骤如下:

[0008] (1) 将含钨、钼、镍、钴、铁的多金属合金细磨得到100目以下的合金粉末;

[0009] (2) 向合金粉末中加入25~60g/L的硫酸进行预浸,将预浸后的浆液转移到高压釜中进行氧压酸性浸出,控制浸出条件为釜内氧气分压为0.6MPa~1.0MPa、反应温度为180~210℃、液固比为10~20mL/g、反应时间1~3h;氧压酸性浸出后,合金中的镍、钴、钼进入到浸出液中,而钨和铁则分别以钨酸和氧化铁的形式沉淀进入酸浸渣中;

[0010] (3) 将步骤(2)中的酸浸液使用胺类萃取剂选择性萃取钼,负载钼有机相采用氨水反萃得到钼酸铵溶液,再经除杂、蒸发结晶得到钼酸铵产品;

[0011] (4) 步骤(3)中萃取钼后的萃余液使用磷酸酯类萃取剂萃取分离镍和钴,并通过除杂、蒸发结晶得到硫酸钴产品和硫酸镍产品;

[0012] (5) 将步骤(2)中产出的酸浸渣采用氨浸法将钨浸出至溶液中,并通过除杂、蒸发结晶得到钨酸铵。

[0013] 进一步地,步骤(3)所述的萃取过程中所使用的萃取体系组成为10~30%胺类萃取剂、0~15%改质剂、60%~80%稀释剂。

[0014] 进一步地,所述胺类萃取剂为N235、N1923、三辛胺中的一种,稀释剂为磺化煤油,改质剂为仲辛醇、异辛醇、TBP中的一种,萃取O/A为2/1~1/2,萃取振荡时间为5~10min;洗涤过程的洗涤剂为0.05~0.5mol/L的稀硫酸或去离子水,洗涤过程O/A为2/1~1/2。

[0015] 进一步地,步骤(3)所述反萃过程中所使用的反萃剂为3~6mol/L的氨水,O/A为2/1~1/2,反萃振荡时间为5~10min。

[0016] 与现有技术相比,本技术具有如下优点:

[0017] (1) 本发明利用钨酸和钼酸溶解度的差异,通过对氧压酸浸过程进行精细调控,使钼以钼酰阳离子的形式进入溶液,而钨以钨酸的形式进入沉淀,从而实现了钨钼的有效分离,避免了钨钼同步进入碱性体系中无法有效分离的难题。

[0018] (2) 采用全湿法流程分离回收多金属合金,有价金属回收率高、能耗低、产品纯度高。

## 具体实施方式

[0019] 下面通过实施例对本发明做进一步详细说明,这些实施例仅用来说明本发明,并不限制本发明的范围。

### [0020] 实施例1

[0021] 将含钨、钼、镍、钴、铁的多金属合金细磨得到100目以下的合金粉末;将合金粉末中加入25g/L硫酸,在液固比为5mL/g,在50℃条件下用空气泵鼓入空气并进行搅拌1h;将预浸后的浆液转移到加压釜中进行氧压酸浸,通过控制氧压浸出条件氧气分压为0.6MPa、温度为180℃、液固比为20mL/g、反应时间1h,高压反应结束后经过滤分别得到含镍、钴、钼的酸浸液和含钨、铁氧化物的酸浸渣,此时钼的浸出率为95%、镍的浸出率为97%、钴的浸出率为96%。

[0022] 酸浸液使用组成为20%N<sub>235</sub>+10%仲辛醇+70%磺化煤油的有机相在O/A=1/1、萃取时间为5min条件下进行一级萃取,钼的萃取率为99%;萃取有机相使用0.05mol/L的稀硫酸以O/A为1/1洗涤三次;反萃时使用3mol/L的氨水以O/A为3/1、反萃时间为5min进行一级反萃,钼的反萃率为99%;反萃液经除杂、蒸发结晶得到钼酸铵产品;萃取钼后的萃余液使用磷酸酯类萃取剂在pH=4.5时萃取钴,再在pH=5.5时萃取镍,并分别采用稀硫酸反萃得到硫酸钴和硫酸镍溶液,通过除杂、蒸发结晶得到硫酸钴产品和硫酸镍产品;氧压酸浸渣采用氨浸法将钨浸出至溶液中,钨浸出率为95%,浸出液通过除杂、蒸发结晶得到钨酸铵。

### [0023] 实施例2

[0024] 将含钨、钼、镍、钴、铁的多金属合金细磨得到100目以下的合金粉末;将合金粉末

中加入35g/L硫酸,在液固比为5mL/g、60℃条件下用空气泵鼓入空气并进行搅拌1h;将预浸后的浆液转移到加压釜中进行氧压酸浸,通过控制氧压浸出条件氧气分压为0.8MPa、温度为200℃、液固比为20mL/g、反应时间1h,高压反应结束后经过滤分别得到含镍、钴、钼的酸浸液和含钨、铁氧化物的酸浸渣,此时钼的浸出率为93%、镍的浸出率为98%、钴的浸出率为97%。

[0025] 酸浸液使用组成为10% $N_{235}$ +10%仲辛醇+80%磺化煤油的有机相以O/A=1/2,萃取时间为5min进行一级萃取,萃取率为97%;萃取有机相使用0.1mol/L的稀硫酸以O/A为1/2洗涤三次;反萃时使用5mol/L的氨水以O/A为1/1、反萃时间为5min进行一级反萃,反萃率为95%;反萃液经除杂、蒸发结晶得到钼酸铵产品;萃取钼后的萃余液使用磷酸酯类萃取剂在pH=4.0时萃取钴,再在pH=5.0时萃取镍,并分别采用稀硫酸反萃得到硫酸钴和硫酸镍溶液,通过除杂、蒸发结晶得到硫酸钴产品和硫酸镍产品;氧压酸浸渣采用氨浸法将钨浸出至溶液中,钨浸出率为97%,浸出液通过除杂、蒸发结晶得到钨酸铵。

[0026] 实施例3

[0027] 将含钨、钼、镍、钴、铁的多金属合金细磨得到100目以下的合金粉末;将合金粉末中加入45g/L硫酸,在液固比为5mL/g、80℃条件下用空气泵鼓入空气并进行搅拌2h;将预浸后的浆液转移到加压釜中进行氧压酸浸,通过控制氧压浸出条件氧气分压为1.0MPa、温度为200℃、液固比为20mL/g、反应时间3h,高压反应结束后经过滤分别得到含镍、钴、钼的酸浸液和含钨、铁氧化物的酸浸渣,此时钼的浸出率为97%、镍的浸出率为99%、钴的浸出率为99%。

[0028] 酸浸液使用组成为20% $N_{235}$ +10%仲辛醇+70%磺化煤油的有机相以O/A=1/1,萃取时间为5min进行一级萃取,萃取率为99%;萃取有机相使去离子水以O/A为1/1洗涤三次;反萃时使用6mol/L的氨水以O/A为1/2、反萃时间为5min进行一级反萃,反萃率为99%;反萃液经除杂、蒸发结晶得到钼酸铵产品;萃取钼后的萃余液使用磷酸酯类萃取剂在pH=4.5时萃取钴,再在pH=6.0时萃取镍,并分别采用稀硫酸反萃得到硫酸钴和硫酸镍溶液,通过除杂、蒸发结晶得到硫酸钴产品和硫酸镍产品;氧压酸浸渣采用氨浸法将钨浸出至溶液中,钨浸出率为97%,浸出液通过除杂、蒸发结晶得到钨酸铵。

[0029] 实施例4

[0030] 将含钨、钼、镍、钴、铁的多金属合金细磨得到100目以下的合金粉末;将合金粉末中加入60g/L硫酸,在液固比为5mL/g、80℃条件下用空气泵鼓入空气并进行搅拌1h;将预浸后的浆液转移到加压釜中进行氧压酸浸,通过控制氧压浸出条件氧气分压为1.0MPa、温度为210℃、液固比为20mL/g、反应时间3h,高压反应结束后经过滤分别得到含镍、钴、钼的酸浸液和含钨、铁氧化物的酸浸渣,此时钼的浸出率为98%,镍的浸出率为96%,钴的浸出率为98%。

[0031] 酸浸液使用组成为30% $N_{235}$ +10%仲辛醇+60%磺化煤油的有机相以O/A=2/1,萃取时间为5min进行一级萃取,萃取率为92%;萃取有机相使用0.05mol/L的稀硫酸以O/A为1/2洗涤三次;反萃时使用5mol/L的氨水以O/A为2/1、反萃时间为5min进行一级反萃,反萃率为98%;反萃液经除杂、蒸发结晶得到钼酸铵产品;萃取钼后的萃余液使用磷酸酯类萃取剂在pH=5.0时萃取钴,再在pH=5.5时萃取镍,并分别采用稀硫酸反萃得到硫酸钴和硫酸镍溶液,通过除杂、蒸发结晶得到硫酸钴产品和硫酸镍产品;氧压酸浸渣采用氨浸法将钨浸

出至溶液中,钨浸出率为97%,浸出液通过除杂、蒸发结晶得到钨酸铵。