

高纯钴的制备

罗岁斌¹, 张力², 陈松², 王碧燕¹

(1. 北京科技大学应, 北京 100083)

(2. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要: 对目前高纯钴的制备方法进行了综述和评价。制备高纯钴的冶金工艺过程主要包括萃取法、膜分离法、离子交换法、电解法、区域熔炼法等, 这些方法在除杂方面发挥着不同的作用。溶剂萃取法对大多数金属离子有很好的效果, 但对 Ni, Cu, Zn 等金属离子的分离效果相对较差; 膜分离法存在稳定性差、成本高的缺点; 离子交换和萃取色层法对分离性质相近的元素有较好的效果, 但存在容量低等问题; 区域熔炼过程可以去除金属钴中的碱金属、碱土金属和气体杂质, 并有利于生成纯度高、RRR 值大的完整钴单晶。在总结上述各方法特点的基础上, 提出了制备高纯钴的合理工艺。

关键词: 高纯钴; 提纯方法; 溶剂萃取法; 离子交换; 区域熔炼法

中图分类号: TF816

文献标识码: A

文章编号: 1008-5939(2006)12-008-06

1 前言

纯度为 99.9%~99.99% 的钴已经广泛应用于磁性材料、超级合金的制造, 99.999% 甚至更高纯度的钴则用来做为先进电子元件的靶材。钴靶材中的杂质会影响电子器件的使用性能^[1]: 碱金属(如 Na, K)、非金属(S, C, P)等杂质可以在半导体之间迁移, 从而影响其性能; Fe 会导致电子器件磁性能的不一致; Ti, Cr, Cu 元素会影响半导体元件的导电性能; 气体杂质(如 O)可以增加半导体元件中的 Co 和 CoSi₂ 的电阻; Ni 会影响半导体的界面性能; 放射性元素如 U, Th 可以辐射出 α 射线, 使半导体失效。因此, 研究高纯钴的制备方法对提高钴靶材的质量有着重要的意义。

在国际上, 1956 年美国矿业局(Bureau of Mines)首次制备出纯度为 99.99% 高纯钴。K.K.Kershner 等^[2]人通过阳离子交换法和沉淀法除去四氨合钴(III)盐酸盐溶液中的铁、铜、镍等杂质, 最后采用汞阴

极电解法制备出高纯钴。随着离子交换法的发展和高效萃取剂 P507, Cynex272, Cynex301 等的出现, 钴溶液提纯技术得到长足发展。美国、加拿大、日本、韩国等国在钴提纯技术上进行了大量研究工作, 其中以日本最为突出。日本 JMC 公司于 1997 年开始生产高纯钴, 现有 99.998% 高纯钴产品。日矿(Nikko)公司和日本株式会社化学研究已经生产出 99.999% 的高纯钴; 日本 Furuchi 公司生产的高纯钴可以达到 99.999 5%(分析 70 种杂质元素), 是目前报道中纯度最高的。

在国内, 1961 年上海有色金属的研究所以粗钴为原料, 用次氯酸钠溶液除镍, 以离子交换除铝和锌, 中和水解法除铁, 制备高度纯净的氯化钴溶液进行电解精炼, 获得 99.99% 高纯钴。金川镍钴研究设计院的申勇峰等^[3]以 1* 电解钴为原料, 采用电溶、离子交换法除去溶液中的杂质离子, 电解提纯后的溶液, 得到 99.994% 的高纯钴。此外北京有色金属研究总院和北京矿冶研究总院也正

收稿日期: 2006-08-30

作者简介: 罗岁斌, 男, 1981 年生, 硕士研究生, 北京科技大学应用科学学院化学系, 电话: 010-82241310,

E-mail: luosuibin@sohu.com

在进行高纯金属的研究工作。金川有色金属公司是我国镍钴主要生产地，钴产量居全国之首，而且生产技术也代表了我国最高水平。其采用粗钴阳极隔板膜电解法生产出纯度大于 99.98% 的电解钴，达到 1# 电解钴的标准。

国外主要采用离子交换法除去溶液中大部分杂质离子，然后通过电解得到金属钴，再采用区域熔炼、电子束熔炼等手段进一步提纯得到高纯钴。国内研究工作主要集中在离子交换和电解精炼上，目前还没有扩大化生产的报道。

2 高纯钴的制备

制备高纯钴的原料是工业电解钴、钴盐等，应用的冶金方法主要有湿法冶金、火法冶金、电化学冶金等。制备过程分为钴盐溶液净化和钴金属精炼 2 个阶段：第 1 阶段主要采用湿法冶金方法，如溶剂萃取、离子交换、膜分离、电解等，用以除去粗钴溶液中的大多数金属杂质，主要是镍、铜、锌、铁等杂质，并经电解得到金属钴；第 2 阶段主要采用火法冶金方法，如区域熔炼、真空脱气等，用以进一步脱除金属钴中的碱金属、碱土金属、非金属、气体杂质，最终得到高纯金属钴。

2.1 钴盐溶液的净化

2.1.1 溶剂萃取法

溶剂萃取法是利用杂质离子在有机相和水相之间的分配比不同达到分离杂质的目的。Ritcey 等^[4]在 20 世纪 70 年代研究了使用 D2EHPA 进行钴、镍分离的工艺。N.B Devi^[5]研究了硫酸盐体系中采用 D2EHPA, PC88A, Cyanex272 萃取 Co 的行为，并讨论了相比、皂化率对萃取因子的影响。M.V.Rane^[6]采用 LIX84 从废旧的催化剂中萃取钴，然后用沉淀法除铁和铝，得到了纯度大于 99.9% 的钴。N.V. Thakur 等^[7]采用 P204 和 P507 实现了钴与镍、铜等杂质的分离。

Wang Guangxin 等^[8]采用溶剂萃取法和离子交换法净化钴溶液，然后经电解得到金属钴，其结果见

表 1。可以看出，溶剂萃取法对大多数金属离子有很好的除杂效果，但对铜、锌、钛、铅等金属离子反而起了富集作用。溶剂萃取法适用于大规模提纯钴溶液，但在制备高纯钴方面效果却不明显。

表 1 离子交换和溶剂萃取后的杂质含量 ($\times 10^{-4}\%$)
Table 1 Impurities content of cobalt after ion exchange and solvent extraction

杂质元素	钴粉	工艺 A ^①	工艺 B ^②	工艺 C ^③
Mg	12	0.45	0.04	0.41
Al	2.0	1.7	0.36	0.79
Ti	2	5	1.1	9
V	0.13	0.007	0.005	<0.001
Cr	16	1.4	2.8	1.4
Mn	35	0.09	0.004	0.61
Fe	20	2.7	2.2	1.2
Ni	21	3.2	2.3	1.9
Cu	3.5	42	1.8	0.14
Zn	30	45	16	5.5
Zr	0.15	0.15	0.03	0.03
Nb	0.95	<0.005	0.05	<0.005
Mo	4.5	0.1	4.7	0.15
W	<0.01	0.02	0.09	0.38
Pb	0.31	1.5	2.2	1.5
合计	147.75	103.32	33.68	23.02
纯度/%	99.985 225	99.989 668	99.996 632	99.997 698

注：① 溶剂萃取-电积工艺；② 离子交换-电积工艺；③ 溶剂萃取-4 次离子交换-电积工艺。

2.1.2 离子交换法

离子交换法是利用离子交换树脂的功能基团和溶液中杂质离子的交换、解析能力的差异达到分离的目的。K.Mimura 等^[9]采用阴离子交换法净化钴溶液，再经电解、电弧熔炼、电子束熔炼得到纯度为 99.999 7% 的高纯钴。Nagao 等^[9]采用阴离子交换法除去 Fe, Zn, Sn, Ni, Ca, Mg, Na 等，然后采用有机胺萃取分离其它杂质，得到的高纯钴盐溶液经结晶、干燥后氢气还原得到高纯钴粉，其中的 Fe, Zn, Sn, Ni, Ca, Na, Mg 含量都低于 0.000 1%。

钴盐溶液中的铜在酸性条件下始终能弱吸附

综 合 评 述

在树脂上,难以与钴分离。为解决铜的共吸附问题, Masahito 等^[10]将钴溶液中的 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ , 再采用阴离子交换树脂除去 Cu^+ (Co^{2+} 不被吸附), 净化后的高纯 CoCl_2 溶液结晶、干燥后经氢气还原得到纯度为 99.999 7% 的金属钴 ($\text{RRR}=207$), 结果见表 2。由表 2 可见, 铜杂质含量低于 0.000 005%。

表 2 阴离子交换法制备的高纯钴中的杂质含量 ($\times 10^{-4}\%$)

Table 2 Impurities content in the high purity cobalt prepared by anion exchange

元素	含量	元素	含量	元素	含量
Al	0.035	Fe	0.570	Rh	<0.010
As	0.700	Ga	<0.020	Ru	0.020
B	<0.010	Hf	0.010	Sb	<0.020
Ba	<0.010	In	0.005	Si	<0.010
Be	<0.010	K	0.010	Sn	0.050
Bi	<0.010	Li	<0.010	Th	0.001
Ca	0.045	Mg	<0.010	Ti	<0.010
Cd	<0.050	Mn	<0.010	U	0.002
Cl	<0.050	Mo	<0.050	V	0.080
Cr	0.026	Na	<0.010	Zn	<0.050
Cu	0.045	Ni	0.720	Zr	<0.010
F	<0.050	P	<0.050	Pb	<0.010

离子交换法对 Zn, Mo, W, Cu 的分离效果并不明显, 对铅有明显的富集作用。

2.1.3 萃取色层法

萃取色层法是利用吸附在大孔树脂上的萃取剂对溶液中离子的选择性萃取达到分离目的。刘扬中等^[11]研究了添加配位剂氨基乙酸, 以取代传统的树脂转型方法进行萃取色层法净化钴溶液。他们考察了淋洗液 pH 值、进样量及料液中 Co、Ni 比等因素对分离的影响, 在 pH 值为 3.40 的条件下用 5 g 萃淋树脂实现将钴、镍质量比在 1~100 范围内的钴、镍(总量为 1.6 mg)完全分离, 并研究了氨基乙酸的配位、缓冲作用对分离过程的影响。

周移等^[12]将 P507 萃淋树脂转型为 Mg 型, 提高了对 Co^{2+} 的萃取能力, 实现了钴与镍的完全分离, 并提高了柱子使用寿命。周春山等^[13]采用转

型后的 P204 萃淋树脂以 pH 值为 2.5 的氯乙酸-氯乙酸钠为淋洗液, 实现了钴与铜、锌、锰、铬等金属离子的完全分离。

刘展良等^[14]详细研究了 HCl 体系中 Zn、Ca、Mg、Fe、Co、Ni 和稀土离子在 P507 萃淋树脂上的淋洗行为, 并探讨了 Fe^{3+} 在柱床上可能存在的反应机理。萃取色层法既具有液-液萃取中萃取剂的高度选择性, 又具有离子交换色层分离的多级性, 在分离性质相近的元素上有着优良的性能, 因此在湿法冶金中受到越来越多的重视。同时萃取色层也存在一些自身的弱点, 如柱子萃取容量比较低, 萃取剂容易流失, 寿命相对较短等。提高柱子的萃取容量, 克服萃取剂流失, 开发选择性更好的萃取剂是今后萃取色层法取得重大突破的关键。

2.1.4 膜分离法

膜分离法是利用液膜能够选择性地透过离子并在水相富集而达到分离的目的。Jerzy 等^[15]采用支撑液膜和大块液膜做载体, D2EHPA 做萃取剂分离钴和镍, 探讨了溶液酸度、膜离子载体浓度、金属离子浓度对分离结果的影响。

Li Longquan 等^[16]研究了乳化液膜法在硫酸体系中分离钴、镍的过程。他们采用 EDTA 作为掩蔽剂掩蔽料液中的镍离子, 以 P204 的乳化液膜作为载体从硫酸盐体系中回收钴。通过考察 pH 值、分离时间等因素, 确定了最佳的分离条件。

尽管膜分离法具有高的选择性和传质快等优点, 但因膜的稳定性差、成本较高等原因, 目前还处于实验室中试阶段。

2.1.5 电解法

钴电解是在酸性钴盐溶液中进行的。电解液的组成、浓度、酸度、温度、电流密度等条件应该严格控制^[17]。由于溶液中的 Cu^{2+} , Cu^+ , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+} 等杂质离子的电势比钴高(正)或者和钴接近, 在电解时会与 Co^{2+} 同时析出; 电势比钴更低(负)的金属离子如 Fe, Mn, Zn, Na 等杂质离子的存在对钴的质量影响不大, 但含量较高也会带来一定的

危害。因此要严格控制溶液中的杂质离子含量。净化后的钴溶液中溶解的少量萃取剂会增加

金属钴的杂质含量^[18]。经活性炭处理得到的电积钴中的 C, O, N, H 含量大大降低, 见表 3 所示。

表 3 活性炭处理后电积钴的杂质含量(×10⁻⁴%)

Table 3 Impurities content of electrodeposited cobalt treated by active carbon

样 品	Fe	Ni	Na	K	U	Th	C	O	N	H
原 料	20	300	1.8	3.4	0.10	0.06	100	120	10	40
CoCl ₂ ·2H ₂ O (阴离子交换)	0.05	0.07	<0.05	<0.05	<0.01	<0.01				
Example1 (电积)	0.2	0.2	<0.05	<0.05	<0.01	<0.01	10	80	8	40
Example2 (电子束熔炼) ^①	0.2	0.2	<0.05	<0.05	<0.01	<0.01	6	80	2	<0.1
Example3 (电积) ^②	5.5	0.2	<0.05	<0.05	<0.01	<0.01	10	80	8	40
Example4 (电积) ^③	0.2	0.2	<0.05	<0.05	<0.01	<0.01	90	600	40	100

注: ① 溶解的有机相用经 6 mol/L 的 HCl 处理过的活性炭除去, 经电解、EBM 后得到的数据; ② 过程类似 Example 2, 经电积得到数据, 使用的活性炭未经酸处理; ③ 过程类似 Example 2, 经电积得到数据, 溶液未经活性炭处理。

Isshiki 等^[19]采用聚乙烯电解槽, 用直径为 1 mm 的高纯钴丝(99.998%)做阴极, 用铂板做阳极, 电解高纯 CoCl₂ 溶液得到直径 5 mm 的钴棒。

Shindo 等^[20]采用离子交换法除去溶液中的杂质, 然后经多次电解和电子束熔炼得到金属钴。

多次电解和电子束熔炼后的杂质含量见表 4。

由表 4 可以看出, 电解可以分离 Ni, Fe, K, U, Th 等杂质, 多次电解精炼可以进一步降低杂质含量; 电解精炼后的电子束熔炼可以有效去除 Na 杂质。

表 4 钴电解精炼和电子束熔炼后的杂质含量

Table 4 Impurities content of the cobalt by electrolytic refining and electron-beam melting

	Ni /×10 ⁻⁴ %	Fe /×10 ⁻⁴ %	Na /×10 ⁻⁴ %	K /×10 ⁻⁴ %	U /×10 ⁻⁷ %	Th /×10 ⁻⁷ %
原料	300	5	1.8	3.4	0.14	0.09
1 次电解精炼	34	5	1.9	0.05	0.03	0.01
2 次电解精炼	3.8	5	1.7	0.05	<0.01	<0.01
3 次电解精炼	0.46	0.4	1.8	0.05	<0.01	<0.01
EB 熔炼后	0.46	0.4	0.03	<0.01	<0.01	<0.01

2.2 钴金属精炼

为脱除金属钴中残余的碱金属杂质和部分气体杂质, 电解得到的金属钴还需要经过火法精炼。常用的方法有电子束熔炼、区域熔炼等。区域熔炼是根据杂质元素在液态和固态中分配系数的差别, 使金属得到提纯。但是, 对分配系数接近 1 的元素, 如 Fe, Ni, Co, Cr, Mn, Al, Cu, Si 很难用区域熔炼法互相提纯。电子束悬浮区熔是制备高纯金属常用的方法, 它能够生长完整的单晶,

明显提高金属的 RRR 值, 如表 5 所示。经过区域熔炼后, 金属钴的 RRR 值分别由 236 和 116 提高到 334 和 245。

Miller 等^[21]利用真空脱气烧结法使金属钴中的 Zn, Cd, S, O, C 等杂质元素含量明显降低, 结果如表 6 所示。

由表 6 可以看出, 真空脱气烧结法可以有效地脱除金属中的 C, O, N 等非金属杂质, 但对于金属杂质效果并不明显。

综合评述

表5 不同工艺下杂质含量及 RRR 值的变化($\times 10^{-4}\%$)

Table 5 Impurities content and the change of RRR values after different processes

	A	B	C	D	E	F
Cu	69	1.6	10	10	10	5
Mg	16	20	1	5	1	5
Mn	50	32	0.5	1	0.5	0.5
Si	130	130	5	5	5	5
Sl	9.5	8.3	1	0.5	0.5	5
Fe	10	10	1	1	1	1
Ni	10	5	5	50	50	5
Pb	<3	<3	<3	<3	<3	<3
Sn	<3	<3	<3	<3	<3	<3
Bi	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ca	5	5	5	5	5	5
In	5	5	5	5	5	5
Cr	2	2	2	2	2	2
RRR	-	-	115	120	116	245

注: A, CoCl_2 原料; B, 氢还原钴; C, 电解+6 次电子束悬浮区域熔炼; D, 氢还原+4 次电子束悬浮区域熔炼; E, 氢还原+8 次电子束悬浮区域熔炼; F, 氢还原-氟气处理+4 次电子束悬浮区域熔炼。

表6 真空烧结脱气效果($\times 10^{-4}\%$)

Table 6 Effect of degassing with vacuum sintering

元素	原料	产品一	产品二
S	10	<5	<5
Zn	13	<5	<5
C	110	14	22
O	5 000	260	260
N	-	2	<1
Cd	7	<5	<5

3 结 语

单一的提纯方法无法满足制备 5N 以上高纯钴的要求。溶剂萃取法对大多数金属离子有很好的效果的, 但对 Ni, Cu, Zn 等金属离子的分离效果

相对较差; 膜分离法存在稳定性差、成本高的缺点。离子交换和萃取色层法对分离性质相近的元素上效果良好, 但存在容量低等问题。火法精炼过程中, 区域熔炼可去除金属钴中的碱金属、碱土金属和气体杂质, 并有利于生成纯度高、RRR 值大的完整钴单晶。

因此, 制备 5N 以上的高纯钴合理的工艺流程为: 首先采用离子交换或萃取色层法除去钴盐溶液中的镍、铜、铁、锌等杂质, 然后采用电解进一步除去 Ni, Fe, K, U, Th 等杂质得到高纯金属钴, 最后采用区域熔炼除去其中的碱金属和蒸气压较大的杂质, 得到晶型完整的高纯钴产品。

参考文献 References

- [1] Wang Guangxin, Hydock Daniel M, Lehman John. *Method for Processing Metals* [P]. US: 6818119 B2. 2004-11-16
- [2] Kershner K K, Hoertel F W, STAHL J C. *Experimental Production of High-Purity Cobalt*[R]. Report of Investigations, 5175, Washington: United States Bureau of Mines, 1956: 1-11
- [3] Shen Yongfeng(申勇峰), Chen Zijiang(陈自江). 离子交换电积法制取高纯钴[J]. *Hydrometallurgy of China*(湿法冶金), 1999(3): 54-59
- [4] Fittock John E, Price Malcolm J, Reid John G, et al. *Solvent Extraction of Cobalt from Cobalt Sulfate Solution* [P]. US: 5605668. 1997-2-25
- [5] Devi N B, Nathsarma K C, Chakravorty V. Separation of Divalent Manganese and Cobalt Ions from Sulphate Solutions using Sodium Salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex272[J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 54: 117-131
- [6] Rane M V, Bafna V H, Sadanandam R, et al. Recovery of High Purity Cobalt from Spent Ammonia Cracker Catalyst [J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 77: 247-251
- [7] Thakur N V, Mishra S L. Separation of Co, Ni and Cu by Solvent Extraction using di-(2-ethylhexyl)Phosphonic Acid, PC88A[J]. *Hydrometallurgy*, 1998, 48: 277-289
- [8] Mimura K, Uchikoshi M, Kekesi T, et al. Preparation of High-Purity Cobalt[J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, A334: 127-133

- [9] Junko Nagao, Susumu Sekine, Minoru Tanaka. Manufacture of High Purity Cobalt[P]. JP: 2001020021. 2001-9-22
- [10] Uchikoshi Masahito, Yokoyama Norio, Kekesi Tamas, et al. High Purity Cobalt, Method of Manufacturing thereof, and High Purity Cobalt Target [P]. US: 6740290B2, 2004
- [11] Liu Yangzhong(刘扬中), Chen Zhenlong(陈真龙), Zhou Yi(周 移), et al. 配位萃取色谱法分离 Co(II)、Ni(II) 的研究[J]. *Journal of University of Science and Technology of China*(中国科学技术大学学报), 1997, 27(2): 186-188
- [12] Zhou Yi(周 移), Chen Hongjin(陈虹锦), Zhu Danyun(朱丹云). P507 萃取色谱对硫酸盐体系的钴、镍分离研究[J]. *Ion Exchange and Adsorption*(离子交换与吸附), 1992, 8(2): 147-152
- [13] Zhou Chunshan(周春山), Jiang Xinyu(蒋新宇). 钴的阴离子交换-CL-P204 萃取色谱分离提取研究[J]. *Mining and Metallurgy*(矿冶), 1999, 8(3): 97-100
- [14] Liu Zhanliang(刘展良), Liang Yuanming(梁远明), Lin Miaojia(林妙佳). P507 萃淋树脂分离稀土元素-VI·Fe(III)、Co(II)、Ni(II)与 RE(III)离子分离[J]. *Chinese Rare Earths*(稀土), 1994, 15(3): 24-27
- [15] Gega Jerzy, Waklowski Wladyslaw, Gajda Bernadeta. Separation of Co(II) and Ni(II) Ions by Supported and Hybrid Liquid Membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 22: 551-558
- [16] Li Longquan, Wang Cheng, Li Yadong. Separation of Cobalt and Nickel by Emulsion Liquid Membrane with the Use of EDTA as Masking Reagent[J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, 135: 173-177
- [17] He Huanhua(何焕华), Cai Qiaofang(蔡乔方). *Chinese Nickel and Cobalt Metallurgy*(中国镍钴冶金)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2000. 408-409
- [18] Shindo Yuichiro, Suzuki Tsuneo. High Purity Cobalt Sputtering Targets [P]. JP: 5810983. 1998-05-25
- [19] Isshiki M, Fukuda Y, Igaki K. Preparation of High Purity Cobalt[J]. *Journal of the Less-Common Metals*, 1985, 105(2): 211-220
- [20] Yuichiro Shindo. Production of High Purity Cobalt[P]. JP: 11193483. 1999-07-21
- [21] Miller Michael J, MacInnis Martin B. High Purity Cobalt Article [P]. US: 4606885. 1986-08-19

Preparation of High Purity Cobalt

Luo Sui^{bin}¹, Zhang Li², Chen Song², Wang Biyan¹

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The various metallurgical processes of preparing high purity cobalt, including solvent extraction, ion-exchange, extraction chromatography, electrolysis refining and vacuum melting, play different roles in the removal of impurities: solvent extraction can remove most of the metallic impurities but with a poor effect for Ni, Cu, Zn; Liquid membrane has the disadvantages of instability and high costs; ion-exchange and extract chromatography are effective for separating the elements with similar properties, but with the disadvantage of low capability; zone refining can remove alkali metal, alkali earth metal and gas impurities easily and produce perfect cobalt crystal with higher RRR. The progresses in this filed was introduced in this paper. On the basis of aforementioned analysis, a practical process for manufacturing high purity cobalt was proposed.

Keywords: high purity cobalt; purification method; solvent extraction; ion-exchange method; zone refining

Biography: Luo Sui^{bin}, Candidate for Master, School of Applied Science, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P.R. China, Tel: 010-82241310, E-mail: luosuibin@sohu.com