



中华人民共和国国家标准

GB/T 33071—202X
代替 GB/T 33071-2016

含钴废料处理处置技术规范

Technical specification for cobalt scrap treatment and disposal

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件替代GB/T 33071—2016《含钴废料处理处置技术规范》，与GB/T 33071—2016相比，除结构和编辑性改动外。主要技术变化如下：

- a) 增加了加压浸出法工艺要求（见5.2.2）；
- b) 增加了压缩空气作为氧化剂（见5.2.1.3和5.3.1.3）；
- c) 增加了溶剂油作为稀释剂（见5.3.4.5）；
- d) 删除了萃取级数要求（见2016年版的4.3.4.5）；
- e) 更改了控制温度为34℃~45℃（见7.3，2016年版的4.3.4.5）；
- f) 更改了钴的回收率（见6.2，2016年版的4.5.2）；
- g) 更改了回收利用过程中产生的粉尘为颗粒物（见7.3，2016年版的4.3.4.5）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国废弃化学品处置标准化技术委员会（SAC/TC 294）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——2016年首次发布为GB/T 33071—2016；

——本次为第一次修订。

含钴废料处理处置技术规范

1 范围

本文件规定了含钴废料的分类、处理处置要求、钴的浸出率和回收率计算、环境保护与安全要求。本文件适用于含钴废料的处理处置。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 5085 危险废物鉴别标准

GB 8978 污水综合排放标准

GB 9078 工业炉窑大气污染物排放标准

GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准

GB 16297 大气污染物综合排放标准

GB 18597 危险废物贮存污染控制标准

GB 18599 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准

GB 25467 铜、镍、钴工业污染物排放标准

GB/T 25954 钴及钴合金废料

HJ 550 水质 钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯分光光度法

YS/T 928.3 镍、钴、锰三元素氢氧化物化学分析方法 第3部分：镍、钴、锰量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

HJ 2025 危险废物收集、贮存、运输技术规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 含钴废料的分类

按照GB/T 25954的规定进行分类。

5 处理处置要求

5.1 预处理

5.1.1 焙烧

5.1.1.1 含钴废料中含有有机物或难溶钴化合物时，应采用焙烧处理。

5.1.1.2 应利用高温将含钴废料中的有机物热解脱除和金属氧化。

5.1.1.3 主要设备应包括焙烧炉、回转窑等。

5.1.1.4 应将含钴废料投入焙烧设备，废料经升温、恒温、降温等阶段焙烧，废料经冷却后收集待用。

5.1.1.5 控制条件：

a) 焙烧温度：600℃~700℃；

b) 停留时间：1 h~3 h。

5.1.2 破碎

5.1.2.1 应通过对固体施加外力，使其破碎为尺寸小于 1 mm 的颗粒。

5.1.2.2 主要设备应包括气流破碎机、球磨等。

5.1.2.3 应将含有大颗粒或块状的含钴废料投入破碎设备，破碎后的废料经过分级，粗颗粒返回破碎设备，细颗粒废料收集后待用。

5.1.2.4 通过破碎、分级后含钴废料的粒度宜小于 1 mm。

5.1.3 磁选

5.1.3.1 应利用物料的磁性差异，在磁力作用下进行选别。

5.1.3.2 主要设备应为磁选机。

5.1.3.3 应将含有磁选物质的含钴废料投入磁选设备，经分离后的含钴废料收集待用。

5.1.3.4 磁场强度应为：0.1 T~0.25 T。

5.2 浸出

5.2.1 化学法溶解

5.2.1.1 应利用浸出溶剂将废料中的金属选择性溶解或全部溶解进入溶液。

5.2.1.2 主要设备包括衬有防腐层的槽、罐等设备，配套搅拌器使用。

5.2.1.3 浸取剂可选用工业硫酸、工业盐酸等；氧化剂可选用工业过硫酸钠、工业双氧水、工业氯酸钠、氧气、压缩空气等；还原剂可选用工业二氧化硫、工业焦亚硫酸钠、工业硫酸亚铁等。

5.2.1.4 应将预处理好的含钴废料置于选定的反应设备中，在搅拌下添加浸取剂与废料反应，金属溶解得到含钴浸出液，根据废料特性可在化学溶解过程添加氧化剂或还原剂促进溶解。

5.2.1.5 控制条件：

a) 浸取剂硫酸浓度：10%~98%；

- b) 浸取剂盐酸浓度：5%~37%；
- c) 浸取时间：2 h~10 h；
- d) 温度：60 °C~100 °C。

5.2.2 加压浸出

5.2.2.1 应将预处理的含钴废料经氧压釜升温加压达到金属元素浸出。

5.2.2.2 主要设备包括衬有防腐层的槽、氧压釜等设备，配套搅拌器使用。

5.2.2.3 浸取剂可选用工业硫酸等；氧化剂可选用氧气、蒸汽等；

5.2.2.4 应将预处理好的含钴废料送至预浸槽进行预调后进入氧压釜，在氧压釜内通入氧气、蒸汽控制氧压釜压力，矿浆在氧压釜内进行反应后送到闪蒸槽减压降温，之后再矿浆送到氧压浓密机进行固液分离。

5.2.2.5 控制条件：

- a) 浸取剂硫酸浓度：10%~98%；
- b) 氧压釜压力：1.8 MPa~2.0 MPa；
- c) 釜温：180 °C~200 °C；
- d) 机封压力：20 bar~25 bar。

5.2.3 电化学溶解

5.2.3.1 应将含钴废料作为阳极，在直流电源的作用下，阳极的金属因失去电子进入溶液。

5.2.3.2 主要设备应为电解槽。

5.2.3.3 应将预处理好的含钴废料置于电解槽内作为阳极，在直流电的作用下，阳极废料中的金属选择性溶解或全部溶解进入液相，得到含钴浸出液。

5.2.3.4 控制条件：

- a) 电流密度：150 A/m²~400 A/m²；
- b) 电解液温度：40 °C~60 °C；
- c) 电流效率：不低于80 %；
- d) $c(\text{H}^+)$ ：0.5 mol/L~2 mol/L。

5.3 净化

5.3.1 除铁

5.3.1.1 应利用氧化剂氧化 Fe^{2+} ，再利用 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等离子与钴离子的沉淀 pH 差异，达到分离目的。

5.3.1.2 主要设备应为衬有防腐层的槽、罐等反应设备，应配套搅拌器、加热器、管道混合器。

5.3.1.3 应向浸出液中加入氧化剂，并充分搅拌反应得到氧化后液，再调节 pH 使铁、铝等沉淀分离，沉淀分离后得到除铁后液。氧化剂可选用工业双氧水、工业过硫酸钠、工业氯酸钠、压缩空气等。

5.3.1.4 控制条件：

- a) 氧化剂添加量宜为除铁理论用量的1.2倍~2倍;
- b) 反应时间: 1 h~3 h;
- c) 反应温度: 60℃~90℃;
- d) 氧化过程pH: 0.5~1.5, 氧化后液中 $c(\text{Fe}^{2+})$ 宜小于0.1 g/L;
- e) 除铁后溶液终点pH: 4.5~5.0, 除铁后液中 $c(\text{Fe}^{3+})$ 宜小于0.05 g/L。

5.3.2 除钙、镁

5.3.2.1 应将料浆加热后缓慢加入氢氧化钠溶液, 保持搅拌, 保证料浆的 pH 和温度, 加入氟化钠或氟化铵, 过滤除去钙镁。

5.3.2.2 控制条件:

- a) 反应pH: 5~5.5;
- b) 反应时间: 1.5 h~2 h;
- c) 反应温度: 90℃~100℃;
- d) 氟化物除钙镁沉淀后, 溶液中钙、镁含量宜小于0.05 g/L。

5.3.3 除重金属

5.3.3.1 应向料浆加入硫化钠溶液, 应控制 pH 和反应温度, 使得重金属沉淀, 过滤洗涤, 滤渣可堆积回收锌、铜、铅、镉等。

5.3.3.2 控制条件:

- a) 反应pH: 3~6;
- b) 反应时间: 1 h~2 h;
- c) 反应温度: 40℃~70℃。

5.3.4 萃取

5.3.4.1 应利用萃取剂对金属的选择性, 实现金属分离、提纯、富集。

5.3.4.2 主要设备: 应包括萃取箱、萃取罐等设备, 且配套搅拌器, 相应的电器设备应选用防爆型设备。

5.3.4.3 除杂后溶液与萃取剂混合, 经澄清将负载有机相、水相分离, 实现钴与铜、锰、锌、铁、铝、钙等金属分离, 有机相再经洗水洗涤、反萃酸反萃、碱液皂化过程, 有机回用, 含钴萃余液送提纯、反萃液另行处理。可选用工业硫酸、工业盐酸等配制洗水、反萃酸, 可选用工业氢氧化钠、工业氨水等配制皂化的碱液。

5.3.4.4 萃取流程见图1。

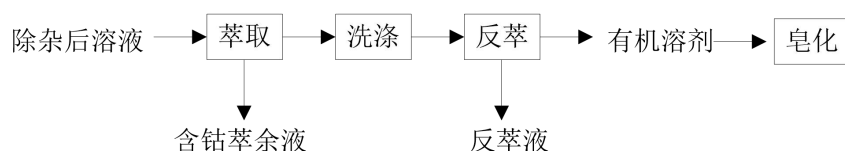


图 1 萃取工艺流程图

5.3.4.5 控制条件:

- a) pH调节剂: 硫酸(盐酸)、氢氧化钠(氨水);
- b) 萃取剂: 二(2,4,4-三甲基戊基)膦酸(Cyanex272)、2-乙基己基膦酸单2-乙基己基酯(P204)、二(2-乙基己基)膦酸酯(P507);
- c) 稀释剂: 磺化煤油、溶剂油等;
- d) 萃取剂稀释比: 1:(2~5);
- e) 萃取体系: $V_{\text{有机相}}:V_{\text{水相}}=(1\sim3):1$;
- f) 皂化剂: 氢氧化钠(氨水);
- g) 控制温度: 35℃~45℃。

5.4 提纯

5.4.1 应利用萃取剂对金属的选择性, 实现金属分离、提纯、富集。

5.4.2 主要设备同 5.3.4.2。

5.4.3 含钴萃余液与萃取剂混合, 经澄清将负载有机相、水相分离, 含钴有机相经洗涤, 再用酸反萃富集得到钴盐溶液(企业根据需要生产相应含钴化工产品, 且产品质量应满足相应产品标准技术要求), 反萃后有机相经皂化回用, 萃余液另行处理; 可选用工业硫酸或工业盐酸配制洗水、反萃酸, 可选用工业氢氧化钠、工业氨水配制有机皂化的碱液。

5.4.4 提纯流程见图 2。

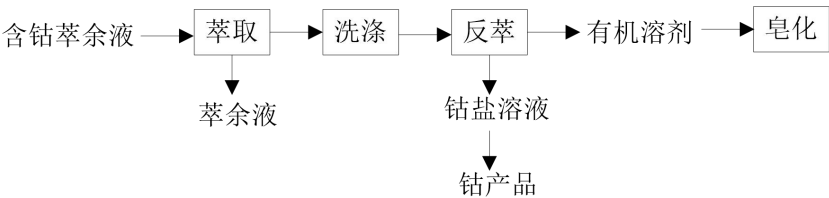


图 2 提纯工艺流程图

5.4.5 控制条件:

- a) 提纯萃取条件同5.3.4.5;
- b) 反萃酸液: 硫酸溶液或盐酸溶液, $c(H^+)=1.0\text{ mol/L}\sim5.0\text{ mol/L}$;
- c) 反萃体系: $V_{\text{反萃酸液}}:V_{\text{有机相}}=1:(8\sim20)$;
- d) 反萃取级数: 3~6。

6 钴的浸出率和回收率计算

6.1 钴浸出率

钴浸出率的计算方法按附录 A.1 进行。

6.2 钴回收率

钴回收率的计算方法按附录 A.2 进行。

6.3 钴含量测定

钴含量的测定方法可参照附录 B 进行。

6.4 钴的浸出率

钴的浸出率不宜低于 98%。

6.5 钴的回收率

钴的回收率不宜低于 98%。

7 环境保护与安全要求

7.1 环境保护

7.1.1 企业在回收利用过程中产生的废水，经处理钴离子排放浓度应达到 GB 25467 的要求，其他离子排放浓度应达到 GB 8978 的要求。

7.1.2 回收利用过程中产生的固体废物应按 GB 5085 的规定进行鉴别，并符合下列规定：

- a) 经鉴别属于危险废物，应按 GB 18597 和 HJ 2025 要求进行收集、贮存、运输，并交由有资质单位进行处理。
- b) 经鉴别属于一般固体废物，应按 GB 18599 的要求执行。

7.1.3 回收利用过程中产生的废气经处理后应符合 GB 16297 的要求。

7.1.4 回收利用过程中产生的颗粒物，经处理后应符合 GB 9078 的要求。

7.1.5 回收处理企业厂界噪声应符合 GB 12348 的要求。

7.2 安全要求

7.2.1 设备和容器宜设置安全阀、压力表、温度计等安全附件，并定期检查和维修。

7.2.2 设备和容器应具备良好的密封性能，防止有害物质泄漏。

7.2.3 应为设备和容器配备必要的防护装置，如防爆装置、防腐蚀装置等。

附 录 A
(规范性)
钴的浸出率和回收率计算

A.1 钴的浸出率计算方法

钴的浸出率以质量分数 w 计，按式（A.1）或（A.2）计算：

$$w = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \dots\dots\dots (A.1)$$

$$\text{或 } w = \left(1 - \frac{m_3}{m_2}\right) \times 100\% \dots\dots\dots (A.2)$$

式中：

m_1 ——1 吨废料处理后浸出液中钴的质量的数值，单位为千克（kg）；

m_2 ——1 吨废料中钴的质量的数值，单位为（kg）；

m_3 ——1 吨废料处理后浸出废渣中钴的质量的数值，单位为（kg）。

A.2 钴的回收率计算方法

回收率以质量分数 R 计，按式（A.3）计算：

$$R = \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) \times 100\% \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：

m_1 ——处理1 吨废料过程中产生的废渣和废水中钴的质量的数值，单位为千克（kg）；

m_2 ——1 吨废料中钴的质量的数值，单位为千克（kg）。

附 录 B
(资料性)
钴含量测定方法

B.1 含钴废料及处理过程中钴含量宜按表B.1 中方法进行测定。

表 B.1 钴含量测定方法

目标金属	测定方法标准名称	方法标准编号
钴	水质 总钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯分光光度法	HJ 550
	镍、钴、锰三元素氢氧化物化学分析方法 第3部分：镍、钴、锰量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	YS/T 928.3
	电位滴定法/络合滴定法	HG/T 4822
注：钴含量测试应采用相应产品标准中测定方法。		