

含钴二次资源中钴的提取技术研究进展

黄艳芳,王美美,刘兵兵,孙虎,韩桂洪

郑州大学 化工学院,河南 郑州 450001

中图分类号:TD983;TF816;X758 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2022)03-0045-08
DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.03.007

摘要 当前社会对钴资源的需求量激增,仅从矿产资源中提取钴金属已不能完全满足市场的需求。从钴的二次资源中分离提取钴是解决钴资源供应不足问题的重要途径。本文对含钴资源和废旧催化剂、钴锰废渣、废旧电池等钴锰二次资源的特点进行了分析,对比介绍了化学沉淀法、溶剂萃取法、离子交换法、膜电解法分离溶液中钴锰离子的工艺、原理及技术效果,同时综述了适用于溶液中钴锰分离的选冶联合方法研究进展,其中浮游萃取法兼具界面分选与化工分离的双重优势,钴锰分离效率高、流程短、成本低,特别适用于选冶工业中大规模低浓度废液或废水有价金属的分离与富集,应用前景广阔。

关键词 钴锰分离;二次资源;钴;浮游萃取;选冶联合方法

1 引言

关键金属是欧美国家基于国际政治经济与产业发展需求、从国家发展的战略高度提出的一个概念^[1],指高端制造、新能源、电子信息等战略高技术产业必需的金属。关键金属主要包括稀有金属、稀土金属、分散金属和部分贵金属^[2]。钴作为稀贵金属的一种,在很多关键行业中都起到不可取代的作用,如钴是电动汽车与储能所用的锂离子电池所需的关键金属原材料。金属钴因具有优异的耐腐蚀性、铁磁性和电化学性被广泛应用于硬质合金、磁性材料以及电池等领域^[3]。

当前,随着消费电子、新能源、高端制造等下游应用的快速发展,未来全球对于关键矿产的需求将飞速增长,供需矛盾日益凸显,上游金属原材料供应链的安全日益受到重视。以往钴和锰主要来源于矿产资源,随着高品质矿产资源的加速消耗,加之传统技术对低品质矿产资源的利用率降低^[4],钴锰金属产品的社会累积量及报废量不断增大,使得钴锰金属的提取逐渐转向二次资源。从二次钴锰资源中提取钴,不仅会带来良好的经济社会效益,而且可以进一步缓解资源与环境的压力。含钴锰的二次资源主要包括废旧催化剂、废旧锂电池、工业废料等。本文综述了目前常见的钴锰分离技术及其原理,并提出了适用于溶液中钴锰高效分离的选冶联合新方法,可为从钴锰二次资源或

其他含钴锰资源中提取关键金属钴提供重要的理论和技术支撑。

2 钴资源现状

2.1 钴资源概况

根据美国地质调查局(USGS,2022)统计,已查明的世界陆地钴资源量约为25 000 kt。2021年全球钴矿产资源储量为170 kt,中国的储量为80 kt,占比为1.05%。2021年世界主要国家的钴储量占比分布如图1所示^[5-7]。目前,全球大约70%的钴资源分布在刚果、澳大利亚和印度尼西亚,其中接近50%的钴资源分布在刚果。我国是世界领先的精炼钴生产国,其中原材料大部分来自刚果;但由于刚果民主共和国国内形势影响,对于钴的获取存在极大的不稳定性^[8-9]。同时我国也是钴资源的主要消费国,大约76%的钴资源用于电池行业^[10]。随着钴资源的需求量不断增加,其供应链面临着严峻挑战,因此开展从二次钴资源中分离并提取钴是我国冶金工业发展的必然趋势。

2.2 钴二次资源

钴的二次资源主要包括废钴锰催化剂、废旧锂电池、工业废渣等。

收稿日期:2022-05-14

基金项目:国家自然科学基金(51904273、52174263);国家自然科学基金-河南联合重点支持项目(U2004215)

作者简介:黄艳芳(1983-),女,河南许昌人,博士,副教授,主要从事冶金分离与提取过程研究。

通信作者:刘兵兵(1989-),男,湖北襄阳人,博士,副教授,主要从事矿物资源加工、冶金过程强化研究,E-mail:liubingbing@zzu.edu.cn。

韩桂洪(1981-),男,博士,教授,主要从事矿物加工与提取冶金研究,E-mail:hanguihong@zzu.edu.cn。

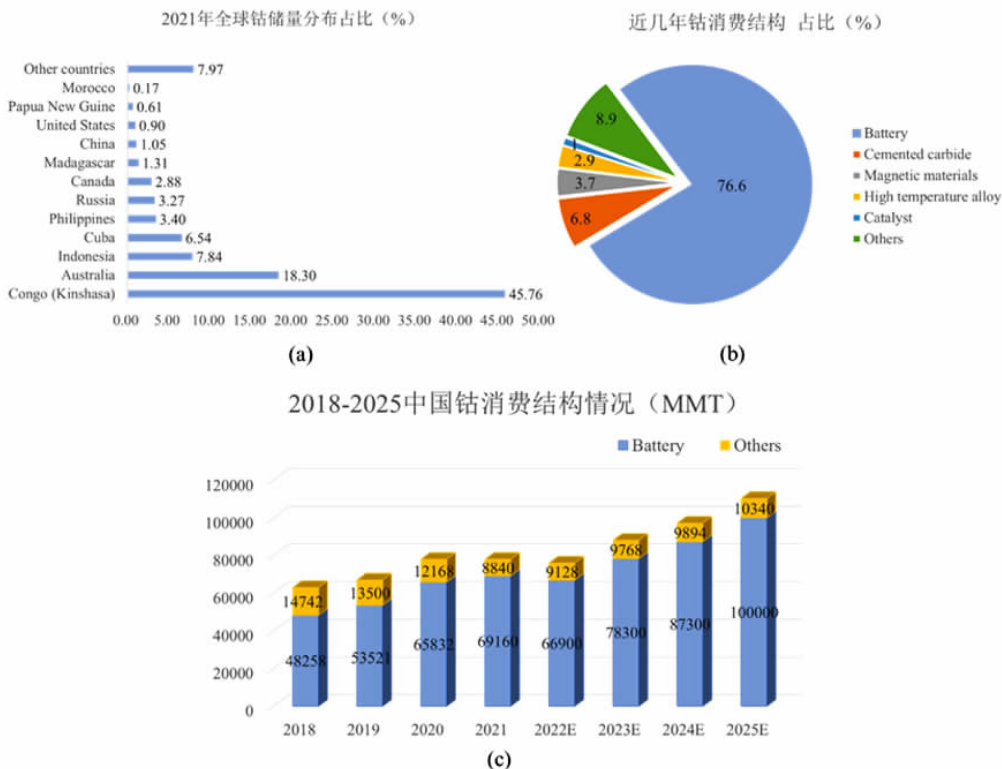


图1 (a) 2021年钴储量分布^[5]; (b) 近几年钴消费结构^[6]; (c) 中国钴消费量情况及预测^[7]

Fig. 1 (a) Distribution of cobalt reserves in 2021^[5]; (b) Consumption structure of cobalt in China in recent years^[6]; (c) Forecast and actual of the cobalt consumption in China in each year^[7]

2.2.1 废钴锰催化剂

钴锰催化剂因其优良的催化活性,常被用作贵金属催化剂潜在的替代品,在催化领域有着巨大的潜力^[11]。但随着催化剂的循环使用,其活性会不断衰退直至成为废弃催化剂。废弃催化剂中含有大量以钴锰混合氧化物形式存在的钴、锰元素。

钴锰催化剂用途广泛,其主要用于生产精对苯二甲酸(PTA),当催化剂失效后,会随废水排出^[12]。在这些废水中钴、锰重金属含量分别高达 65.23 mg/L 及 153.49 mg/L^[13]。随着国内 PTA 的生产能力持续提高^[14],含钴锰的废水也随之增多,污染更为严重。因此,含有 Co(II)和 Mn(II)重金属离子工业废水的处理对化工行业尤为重要。

2.2.2 钴锰渣

国内的钴资源多为共伴生矿且含钴量较低,但在矿石冶炼过程中能以矿渣的形式对钴起到良好的富集作用,这一现象在锰冶炼和湿法炼锌过程中普遍存在。在锰冶炼净化过程产生的矿渣中,钴、锰等主要以硫化物形式存在,部分锰以硫酸盐形式存在,钴含量为 8% 左右,锰含量为 19% 左右^[15]。在湿法炼锌过程中,经氧化净化除杂后得到钴锰渣,其中钴以二价和三价化合物形态并存,锰主要呈四价化合物状态。通常在钴锰渣中钴含量约为 15%,锰含量约为 10%^[16]。这些相关产品生产过程中大约每吨产品会产生 6~9 t 的钴

锰渣。据统计^[17],2019 年我国电解锰产能已经达到 235 万 t,但是国内大部分电解锰企业产生的锰渣处置方式以堆存为主,基本没有将其进行分类处理或综合利用。

2.2.3 废弃锂离子电池

锂离子电池因其优异的性能被广泛应用于先进电子设备以及电动汽车中,在锂离子电池中钴能稳定材料的层状结构,锰可以降低材料成本,提高电池的安全性,目前工业化的锂离子电池正极材料主要含有钴酸锂(LiCoO₂)、层状镍钴锰酸锂(LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂)、尖晶石型锰酸锂(LiMn₂O₄)等^[18]。随着使用循环次数增加锂离子电池的电化学性能会逐渐下降,当达到一定极限时将失去储能能力。因此,在日常生活中会产生大量的废弃锂离子电池。据中国汽车技术研究中心数据显示^[19],2020 年我国动力电池累计退役量约 20 万 t,预计到 2025 年累计退役量将达 78 万 t。通常锂离子电池中含有 5%~20% 的钴和 10%~20% 的锰^[20],其含量远高于同类元素的原生矿物。目前我国废旧锂离子电池利用率不足 10%,加大锂离子电池的循环回收力度不仅可以处置危险废弃物,还将减少电池制造商对传统原材料供应链的依赖。

3 钴锰二次资源浸出液中钴锰的分离与提取

金属资源绿色加工与提取是矿冶低碳发展和循环经济战略的重要支撑。湿法浸出工艺具有流程简洁、

灵活、有价金属元素综合利用率高等优势,是钴锰二次资源中钴锰金属回收的常规和有效方法^[21]。钴锰二次资源经焙烧预处理、酸浸或碱浸将钴锰金属离子转移到溶液中,再从浸出液中分离回收钴锰,具体流程如图 2 所示^[22-24]。钴锰二次资源经湿法浸出后,需要对浸出液中的钴锰选择性分离,依据分离原理的不同,从溶液中分离钴锰的方法包括化学沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法、电解法、胶结—磁选法以及浮游萃取法等。

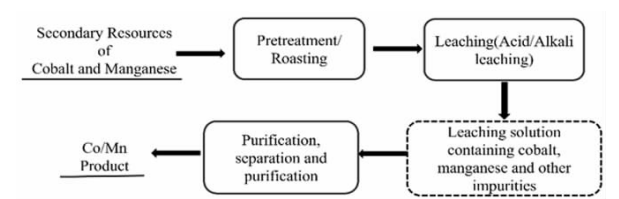


图 2 钴锰二次资源浸出流程
Fig. 2 Common leaching process of secondary resources containing cobalt and manganese

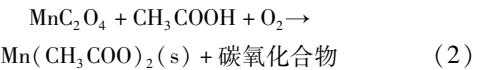
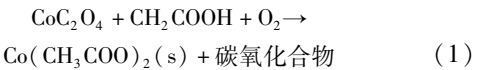
3.1 化学沉淀法

化学沉淀法是通过添加沉淀剂将可溶性金属和无机物转化为相对不溶的金属和无机盐沉淀物的方法,其主要包括氢氧化物沉淀法、氨/碳酸盐沉淀法和氧化沉淀法。

3.1.1 氢氧化物沉淀法

氢氧化物沉淀法主要与 pH 值的范围相关,从图 3 可以看出,钴、锰金属离子在水溶液中的平衡浓度与 pH 值有很大关系。在钴、锰金属离子浓度相同的条件下,钴与锰的 pH 差值为 2,理论上可以通过调节 pH 值将两者进行分离。碱性试剂可以提高溶液的 pH 值使钴锰沉淀,常用的碱性沉淀剂有石灰、氢氧化镁、苛性碱等碱性化合物及其混合物。调节 pH 值常用到的酸分为两类:有机酸和无机酸。它们对重金属的溶解速率可以通过高温处理和氧化剂来提高。通常,有机酸的酸度通常低于无机酸,但是无机酸不能沉淀金属,一般只作溶解剂。

秦娟等人^[25]利用草酸和氢氧化钠溶液回收草酸钴和草酸锰沉淀。在回收对二甲苯(PX)中的废旧钴锰催化剂时,关键在于分解出 Co²⁺、Mn²⁺ 离子,其分解原理如下:



HE H P 等人^[26]在处理废旧电池中的 LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 时,使用草酸作为溶解剂与沉淀剂,将锂溶解,其他三种金属转化为草酸盐沉淀。将共沉淀物在大气压下高温煅烧转化为混合金属氧化物(NiO · Mn₂O₃ · Co₃O₄)。首先使用硫酸选择性溶解混合金属氧化物中

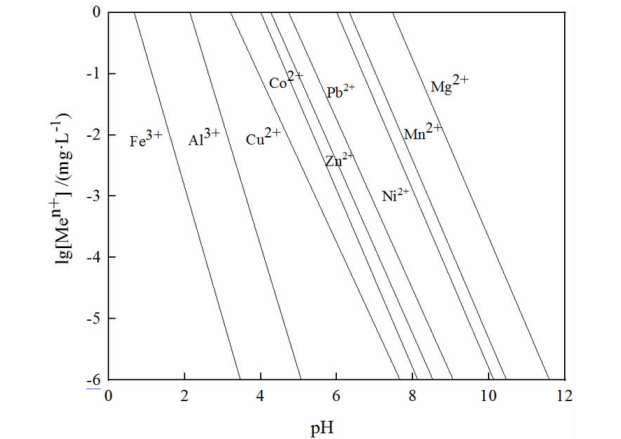
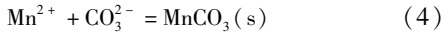
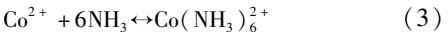


图 3 金属离子在水溶液中的平衡浓度与 pH 的关系(25 °C)
Fig. 3 Relationship between equilibrium concentration of metal ions in aqueous solution and pH (25 °C)

的 CoO,混合金属氧化物转化为 NiO · Mn₂O₃ · Co₂O₃,其次使用超声波将致密的 NiO 膜打破,使 NiO 更有效地在硫酸溶液中溶解,残留颗粒转化为 Mn₂O₃ · Co₂O₃,最后加热硫酸溶液将 Mn₂O₃ 转化为 MnO₂。根据 Co₂O₃ 和 MnO₂ 颗粒的大小与形状的差异将 Co₂O₃ 与 MnO₂ 分离。

3.1.2 氨—碳酸盐沉淀法

Co、Mn 的原子序数相近,化学性质相似,所以易发生共沉淀。如果只添加碳酸钠对钴锰进行分离,则所需条件比较严苛,因为钴与锰的碳酸盐溶度积非常接近(CoCO₃ 为 1.4 × 10⁻¹³,MnCO₃ 为 1.8 × 10⁻¹¹),不能将钴、锰彻底分离。如果在溶液中加入络合剂,形成络合一沉淀体系,由于络合剂能抑制金属沉淀,可以更好地调节金属的分离。当向含 Co²⁺ 离子的溶液中加入过量的氨时,可以形成络合物。钴的氨络合物比锰的氨络合物更稳定,并且在络合剂存在下更易氧化成钴(Ⅲ)六胺盐,同时锰与碳酸盐生成沉淀,而钴则留在溶液中,以络合物的形式存在。具体反应如下:

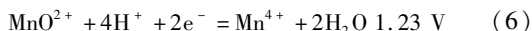
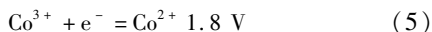


何沁华^[27]采用氨浸法分离回收 PTA 中的废旧钴锰催化剂,当氨与碳酸盐的用量分别为理论化学反应计量的 1.4 倍和 1.3 倍时,浸出液中锰的回收率达到了 99.9%,钴的剩余率达到 99.8%。何显达^[28]用硫酸铵—碳氨—氨水混合溶液在 pH = 10 左右将锰进行沉淀,钴与氨形成钴氨络合物,然后通过加碱蒸氨的方法得到氢氧化钴。A. Katsiapi 等人^[29]也是通过使用氨—碳酸铵浸出法将钴锰从混合的 Co - Mn 氢氧化物中分离。何家成^[30]在对人造金刚石的酸洗废液进行处理时,用氨溶液浸出,使锰离子与碳酸钠形成共沉淀分离出锰,钴的浸出率可达 95% 左右。S. P. Barik 等人^[31]在对废旧电池中的电极材料进行回收时,使用盐酸浸出获得了浓度高于 99% 的钴锰混合溶液,之后使

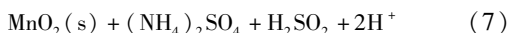
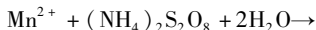
用次氯酸钠选择性去除锰,再于无锰溶液中使用碳酸钠沉淀钴。该试验在中试规模下锰和钴的回收率分别达到了 95% 和 90%,是一种简单有效的工业回收技术。

3.1.3 氧化沉淀法

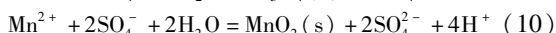
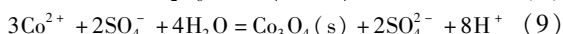
锰与氧化剂反应会生成锰的氧化物,主要是以二氧化锰的形式进行沉淀,以此达到钴、锰分离的目的。公式(5)和(6)可以看出两者电位差较大,只需控制氧化剂的用量和溶液的 pH 值,就可以使 Mn^{2+} 优先被氧化,在混合溶液中生成二氧化锰沉淀,使钴与锰分离。



刘爱贤^[32]在处理金刚石厂硝酸溶解工段的废液时,采用高锰酸钾作为氧化剂将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_2 沉淀,虽然 Mn^{2+} 可以被快速氧化生成沉淀,但生成的二氧化锰对钴有吸附作用,会造成钴的流失,导致钴锰分离不完全。Deblina Dutta^[33]提出了一个完整的锂离子电池回收工艺,在这个过程中使用过硫酸铵 $[(NH_4)_2S_2O_8]$ 作为氧化剂将 Mn^{2+} 和微量的 Fe^{2+} 沉淀,钴和锂则留在溶液中,锰离子与过硫酸铵反应方程式为:



HE H P 等人^[26]在废弃锂离子电池正极材料回收试验中,根据沉淀热力学结果可知, NH_4HCO_3 在水浸体系中不能将 Mn 和 Co 进行分离,但在 $pH < 2$ 时使用 $(NH_4)_2S_2O_8$, Mn 可以优先氧化沉淀。在分离过程中,发生的主要反应如下:



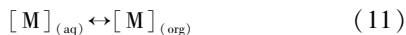
试验结果表明,在最佳条件下, Mn 的氧化析出率达到 99.95%, Co 的沉淀率为 98.03%。而且 NH_4^{+}/NH_3 可以循环再利用,可见这是一种清洁高效的回收方法。王艳等人^[34]对某锌厂含钴废渣浸出液进行铁、钴和锰分离时,加入黄铁矾将铁去除后,同样将质量分数 10% 的 $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液注入浸出液中进行反应, Mn^{2+} 的去除率达到了 99.8%, 而钴的损失率只有 2.5%。A. Biswal 等人^[35]从废钴锰溴三元催化剂(CMB)污泥中提取钴锰时,使 Co 与混合硫化物反应产生沉淀,将 Co 与 Mn 分离,分离出的钴与锰分别制成电解二氧化锰(EMD)和钴金属。在最优条件下, EMD 和金属钴的总回收率分别约为 96.4% 和 88.2%。

化学沉淀法适合处理高浓度的金属离子浸出液,技术方法成熟,易于操作且具有良好的经济效益。但对于低浓度的浸出液,化学沉淀法会导致处理过程复杂、能耗高、效率低,限制了化学沉淀法的进一步大规模推广。

3.2 溶剂萃取法

溶剂萃取法是利用溶解度的差异对目标物质进行

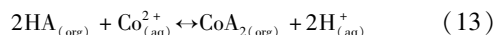
选择性分离。该方法将目标金属离子从水相转移到有机相,建立一个液-液平衡体系。该状态下两相之间的金属(M)分布可表示为:



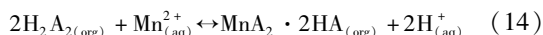
阳离子萃取剂与二价金属萃取反应可表示为:



钴提取反应可以表示为:



锰提取反应可以表示为:



其中:公式(12)中的 M 表示金属阳离子,公式(12)~(14)中的 HA 表示萃取剂,下标“org”表示有机相,“aq”表示水相。

溶剂萃取法(SX)广泛应用于从各种矿物以及废渣中分离回收钴和锰。目前已探索了各种酸性、碱性、溶剂化等萃取剂,可用于从不同材料浸出液中提取并分离钴和锰。A. A. Nayl 等人^[36]使用 Na - CYA-NEX272 从混合锂离子电池的浸出液中分离和萃取金属离子, Mn(II) 的提取率可达 92.5%。Guillaume Zante 等人^[37]利用一种新型溶剂萃取系统对废旧锂离子电池中的钴、锰进行分离。它是基于 TODGA(N,N,N',N'-四正辛基二甘醇酰胺)在疏水离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺中稀释的新型溶剂萃取系统,锰离子提取率可达 99%。在此基础上利用[P66614]Cl 将 Co(II) 从剩余溶液中进行溶剂萃取,钴的提取率超过 90%。

二价金属离子的协同萃取与使用单一萃取剂相比,萃取剂混合物可以产生协同效应并增加萃取剂的选择性,提高溶剂萃取过程中金属萃取和分离效率。Sung - Ho Joo 等人^[38]使用 PC88A/Versatic 10 从废旧锂离子电池浸出溶液中分离出锰同时降低钴的提取率, Versatic10 添加到 PC88A 溶液中能起到拮抗作用。N. A. Milevskii 等人^[39]首次将 Aliquat 336 和环保型 L-薄荷醇结合形成疏水性深共晶溶剂(HDES),用于从盐酸溶液中分离 Li(I)、Co(II)、Ni(II)、Mn(II) 和 Fe(III),结合沉淀技术,可以实现有价金属的全面有效回收。Fuchun Wang 等人^[40]使用有机酸+有机酸的组合作为萃取剂,对废弃锂离子电池浸出液中的铜、钴和锰等金属离子进行回收,使用 Cyanex272、PC88A 及其混合物在正庚烷中萃取分离硫酸钠介质中的 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 。J. M. Zhao 等人^[41]同样使用 Cyanex272、PC88A 从锂离子电池废阴极材料中协同提取和分离有价金属,试验发现 Cyanex272 + PC88A 显示出明显的协同作用。但在这一试验中,将 EDTA 添加到协同萃取系统中后,分离因子(Mn/Co)提高了大约两个数量级,EDTA 作为一种水溶性络合剂,其协同萃取系统的选择性优于单一萃取剂。Teerapon Pirom 等人^[42]使用 D2EHPA 通过串联三重中空纤维支撑液膜(HFSLM)从硫酸盐介质中分离 Co(II) 和 Mn(II), Mn

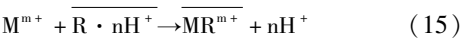
(Ⅱ)的最高萃取率为 98.14%。

溶剂萃取法(SX)是从复杂基质中分离和回收金属的首选技术。与其他技术相比,该技术具有耗时少、运行成本低、分离效率高等优势,在实践过程中可以避免大量的过滤沉淀操作,易从试验台水平扩展到中试工厂,有利于实现自动化及高纯度产品的制备。

3.3 离子交换法

离子交换法(IX)是将离子交换剂作为载体,以吸附、结合和交换的方式将目标金属离子进行分离^[43]。该过程中离子交换是可逆过程,一般在离子交换器中进行。该方法广泛应用于处理低浓度废水^[44]。

M. L. Strauss 等人^[45]从废旧锂离子电池浸出液中分离镍、钴和锰,使用 Dowex M4195 树脂进行吸附和洗脱,在整个过程中,仅需要添加少量化学添加剂并适当调节 pH,就可从 LIB 浸出液中选择性分离出 98.5% 的钴产物。树脂对金属离子的吸附方程式如(15)、(16)式所示^[46],其中 R 代表树脂结构:



$$K' = \frac{\overline{(MR^{m+})} (H^+)^n}{(R \cdot nH^+) (M^{m+})} \tag{16}$$

离子交换法可以作为溶剂萃取法的替代方案,该方法很少或不使用挥发性有机溶剂、可在较宽的 pH 范围内操作、树脂无毒且该工艺腐蚀性小,能对金属离子进行更好的富集、分离及回收。但树脂经过反复洗脱之后,吸附能力会变差,循环利用率低。

3.4 膜电解法

电解法通过电场力的作用,利用金属离子的电化学性质使目标离子在电解过程中发生迁移,基于电化学阴极还原原理实现对重金属离子分离去除的目的。膜电解法是将膜技术与电解法进行组合联用的一种电化学技术,在传统电解两极之间设置交换膜,使流体通过阳极或阴极时被离子选择性膜隔开,实现对离子的有效分离、提纯与富集^[47]。膜电解技术已广泛应用于氯碱工业、海水淡化、物质提纯、废水处理、航空航天、生物医药和贵金属回收等方面^[48]。

王成彦等人^[49]采用矿浆电解工艺处理高锰含钴物料,利用直流电使物料在阴极还原浸出,浸出的锰离子在阳极中又重新氧化生成 MnO₂,以此达到钴锰分离的目的。这一方法可高效地实现钴在溶液中的富集,并且由于电解过程中阴极消耗的酸在阳极可以被释放出来返回阴极再次使用,其酸耗量也大大降低。在处理生产 PTA 中产生的含钴锰废水时,Rui Gao 等人^[50]研制并试验了一种结合酸碱结晶器的膜电解系统,如图 4 所示。该系统能同时将 PTA 和钴作为固体沉淀物从复杂流中分离出来,而无需额外的化学药剂或吸附材料。

膜电解法可选择性除去废水中的污染物,如金属、

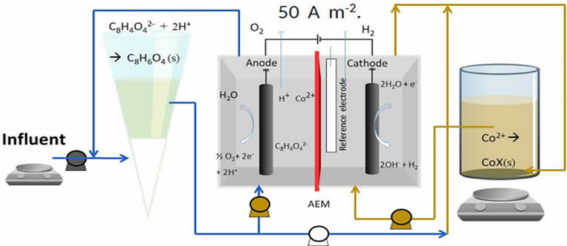


图 4 一种结合酸碱结晶器的膜电解系统
Fig. 4 A membrane electrolysis system with acid – base crystallizer

悬浮固体和有机化合物。该方法所用设备占地面积小、操作简单、易于实现自动化。但在实际工艺中,该系统仍需要进一步研究,以提高系统性能与实际操作的稳定性。

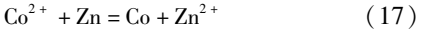
3.5 选冶联合方法

3.5.1 胶结—磁选法

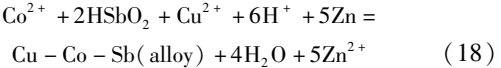
胶结是利用溶液中离子之间还原电位的差异,在溶液中对目标金属进行还原沉积;磁选是利用非均匀的磁场中物质之间的磁性差异对物质进行分离^[51]。胶结—磁选法是通过胶结将目标金属进行富集,然后利用磁性的差异将其分离。胶结—磁选方法在冶金工业和环境修复中应用非常广泛^[52]。

钴是一种铁磁性金属,Choi S 团队^[53]在磁选前使用 Zn 粉胶结工艺,从浸出液中分离出沉淀的 Co。虽然 Co 是铁磁性金属,但 Zn 是非磁性的且在溶液中分布较多,再添加 Cu 和 Sb 组分可以避免 Co 重新溶解。最终形成的颗粒不会被磁铁吸引,可顺利地将浸出液中的 Co 与 Mn 离子分离。再对 Co 沉淀物与 Zn、Cu、Sb 进行磁分离。

Zn 粉与 Co 离子的置换反应如下:



添加 Zn 粉去除 Co、Sb、Cu 离子的反应过程式(18)所示:

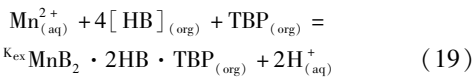


胶结过程易于控制、低能耗且低成本,磁选设备工作稳定且工艺简单,胶结—磁选联用法兼具二者的优点,广泛应用于冶金工业与环境修复领域。但在相似金属离子分离及提取方面仍处于探索阶段。

3.5.2 浮游萃取法

浮游萃取法是利用溶剂表面性质差异,利用浮萃药剂使其与目标金属离子形成疏水性缔合物,气泡作为传质载体将疏水性缔合物带入有机相中,从而实现目标金属离子的富集与分离。该方法是结合泡沫浮选和溶剂萃取的一种用于金属提取与分离的新方法,在稀贵金属富集与分离^[54]、相似金属的选择性分离^[55]与

金属的提取方面^[56]已有相关应用。浮游萃取法是实现低浓度金属离子在选冶单元操作中的高效富集与分离的有效方法。在钴与锰的分离应用中,以体积比为1:1的D2EHPA和TBP的混合物为浮萃剂,加入萃取剂且混合均匀后,将溶液调节至最佳pH,使其与锰离子反应(式19)^[57],最后将溶液转移至微泡浮选柱中进行浮选,逐级分离钴锰。



综上所述,在低浓度的金属离子浸出液的应用中,浮游萃取法能有效地扩大金属离子的富集倍数、提高分离效率;与溶剂萃取法相比,大大简化了萃取流程,降低了有机相的消耗。因此,浮游萃取法基于选冶联合为钴锰分离提供了一种新思路与新方法。

4 结论与展望

钴作为关键金属,广泛应用于硬质合金、磁性材料以及电池等重要领域。但由于高品质自然资源有限、资源产地形势影响,导致钴供应不稳定,加之现阶段对钴的需求量不断增加,因此,从含钴锰的废旧催化剂、钴锰废渣、废旧电池等二次资源中分离回收钴将成为解决钴资源不足的重要途径。钴锰二次资源经湿法冶金等方法形成浸出液。从溶液中分离钴锰对钴锰二次资源的高效利用至关重要。溶液中钴、锰分离的方法包括沉淀法、溶剂萃取法、离子交换法、膜电解法以及选冶联合新方法。

在沉淀法中,由于钴锰的化学性质相近,氢氧化物沉淀法容易出现共沉淀,导致分离效果较差。氨/碳酸盐沉淀法与氧化沉淀法分离效果较好,回收率高且工业应用较为广泛,但化学沉淀法只适合处理高浓度的金属离子浸出液,对于低浓度的浸液离子沉淀过程复杂、效率低。溶剂萃取法操作简便、选择性强、分离效果好、可连续操作,但萃取剂价格昂贵,串联萃取通常达到数十级,溶剂流失较多,同时容易形成第三相,对于低浓度萃取体系会导致萃取级数显著增加,效率降低。离子交换法对于高浓度或较低浓度溶液的离子交换效率低,树脂易中毒,需进一步提高树脂材料选择性、饱和容量。由于钴锰具有磁性,可以使用锌粉将其胶结,在磁场的作用下将钴锰分离;也可利用溶液钴锰金属离子的电化学性质差异将钴锰分离。由于金属离子稀溶液体系所需化学反应条件操控难度高、扩散阻力大、分离传质严重受限。因此,开发一种适用于选冶过程中低浓度有价金属的高效分离与富集技术应列入国家重大战略需求。浮游萃取法兼具界面分选与化工分离的双重优势,溶液中金属离子浓度适应范围广、处理量大,有利于工业低浓度废液或废水中有价金属的分离与富集,可大规模选冶,应用前景广阔。

参考文献:

[1] 周涛发,范裕. 关键金属的富集机制、矿产勘查和综合利用:前言[J]. 岩石学报,2021,37(9):2599-2603.
ZHOU T F, FAN Y. Enrichment mechanism, exploration and efficient utilization of critical metal[J]. Acta Petrologica Sinica, 2021, 37(9): 2599-2603.

[2] 李文昌,李建威,谢桂青,等. 中国关键矿产现状、研究内容与资源战略分析[J]. 地学前缘,2022,29(1):1-13.
LI W C, LI J W, XIE G Q, et al. Critical minerals in China: current status, research focus and resource strategic analysis[J]. Earth Science Frontiers, 2022, 29(1):1-13.

[3] 王永利,徐国栋. 钴资源的开发和利用[J]. 河北北方学院学报(自然科学版),2005(3):24-27.
WANG Y L, XU G D. The development and use of cobalt resource[J]. Journal of Hebei North University (Natural Science Edition), 2005(3): 24-27.

[4] 翟明国,吴福元,胡瑞忠,等. 战略性关键金属矿产资源:现状与问题[J]. 中国科学基金,2019,33(2):106-111.
QU M G, WU F Y, HU R Z, et al. Critical metal mineral resources: current research status and scientific issue[J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2019, 33(2):106-111.

[5] USGS. Geological survey mineral commodity summaries [EB/OL]. 2022. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022.pdf>.

[6] 刘昱辰,张邦胜,刘贵清,等. 2020 年钴市场分析[J]. 中国资源综合利用,2020,38(11):110-114.
LIU Y C, ZHANG B S, LIU G Q, et al. Market analysis of cobalt in 2020[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(11): 110-114.

[7] 刘昱辰,张邦胜,刘贵清,等. 2020 年钴市场分析[J]. 中国资源综合利用,2020,38(11):110-114.
LIU Y C, ZHANG B S, LIU G Q, et al. Market analysis of cobalt in 2020[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(11): 110-114.

[8] 李成伟,王家义. 全球钴资源供应现状简析[J]. 中国资源综合利用, 2018,36(7):102-103.
LI C W, WANG J Y. A brief analysis of the current status of global cobalt resource supply[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2018, 36(7): 102-103.

[9] 刘超,陈甲斌. 全球钴资源供需形势分析[J]. 国土资源情报,2020(10):27-33.
LIU C, CHEN J B. Analysis of supply and demand situation of global cobalt resources[J]. Land and Resources Information, 2020(10): 27-33.

[10] 王京,石香江,王寿成,等. 未来中国钴资源需求预测[J]. 中国国土资源经济,2019,32(10):28-33.
WANG J, SHI X J, WANG S C, et al. Demand forecast of China's cobalt resource in the future[J]. Natural Resource Economics of China, 2019, 32(10): 28-33.

[11] 李治东,李博慧,辛悦. 钴锰混合催化剂催化氧化 VOCs 研究进展[J]. 辽宁化工,2020,49(12):1529-1532.
LI Z D, LI B H, XIN Y. Research progress of catalytic oxidation of VOCs by cobalt-manganese mixture catalyst[J]. Liaoning Chemical Industry, 2020, 49(12): 1529-1532.

[12] 黄智贤,李明明,邱挺. PTA 氧化残渣中苯甲酸和 Co²⁺、Mn²⁺ 的分离回收[J]. 福州大学学报(自然科学版),2020,48(6):800-805.
HUANG Z X, LI M M, QIU T. Separation and recovery of benzoic acid and Co²⁺, Mn²⁺ from PTA oxidation residue[J]. Journal of Fuzhou University (Natural Science Edition), 2020, 48(6): 800-805.

[13] 胡大镛,杨洋. PTA 废水再生处理工艺探讨[J]. 给水排水,2014,50(7):43-47.
HU D Q, YANG Y. Probe into PTA wastewater reclamation process[J]. Water & Wastewater Engineering, 2014, 50(7): 43-47.

[14] 王德诚. 我国 PTA 生产能力继续扩大[J]. 聚酯工业,2021,34(1):60.
WANG D C. PTA production capacity continues to expand in China

- [J]. Polyester Industry, 2021, 34(1): 60.
- [15] 王玉芳,闫丽,王海北,等. 复杂含钴物料处理工艺研究[J]. 矿冶, 2014, 23(2): 55–58.
WANG Y F, YAN L, WANG H B, et al. Study on comprehensive processing of a complex cobalt sulfide material[J]. Mining&Metallurgy, 2014, 23(2): 55–58.
- [16] 林江顺,蒋开喜. 钴锰渣除杂提钴工艺研究[J]. 有色金属, 2002(3): 36–38.
LIN J S, JIANG K X. Cobalt recovery from cobalt manganese material[J]. Nonferrous Metals, 2002(3): 36–38.
- [17] 蒋闯,周进生,吴春明. 我国锰矿产业集群式发展的案例研究[J]. 经济纵横, 2015(9): 75–78.
JIANG C, ZHOU J S, WU C M. Case study of cluster development of Manganese industry in China[J]. Economic Review Journal, 2015(9): 75–78.
- [18] 李荣念. 温和体系浸出废弃锂离子电池正极材料钴和锂的研究[D]. 徐州:中国矿业大学, 2021.
LI R N. Research on leaching cobalt and lithium as cathode material of spent lithium-ion battery in a gentle system[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021.
- [19] 陈燕南,童海华. 掘金千亿退役动力电池回收赛道:价格最高5万元一吨巨头争相入局[N]. 中国经营报, 2022-06-13(C05).
CHEN Y N, TONG H H. Denver 100 billion retired power battery recycling track: the price of up to 50,000 yuan a ton of giants compete to enter the game[N]. China Business Journal, 2022-06-13(C05).
- [20] 詹稳. 废锂离子电池中钴的回收研究[J]. 化工管理, 2019(12): 53–54.
ZHAN W. Recovery of cobalt from spent lithium-ion batteries[J]. Chemical Enterprise Management, 2019(12): 53–54.
- [21] 陈玲玲,韩俊伟,覃文庆,等. 铅锌冶炼渣综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(3): 49–55.
CHEN L L, HAN J W, QIN W Q, et al. Advances in comprehensive utilization of lead-zinc smelting slag[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(3): 49–55.
- [22] 王俊杰,谈定生,丁家杰,等. 湿法炼锌渣柠檬酸浸出回收钴、锌和镍[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(2): 137–143.
WANG J J, TAN D S, DING J J, et al. Experimental study on leaching of valuable metals from purification residue of Zinc hydrometallurgy[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(2): 137–143.
- [23] 李明诗,郭首义,李浩东,等. 废旧碱性锌锰电池综合回收钾、锌、锰[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(5): 134–137.
LI M S, GUO S Y, LI H D, et al. Study on comprehensive utilization of spent zinc-manganese batteries[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(5): 134–137.
- [24] 杨晓松,陈国强,邵立南,等. 有色冶金废渣处理处置技术及发展趋势[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(3): 31–35.
YANG X S, CHEN G Q, SHAO L N, et al. Disposal technology and development trend of nonferrous metallurgical waste slag[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(3): 31–35.
- [25] 秦娟,周志伟,李超,等. 回收PX氧化催化剂的再生研究[J]. 广东化工, 2013, 40(13): 77–78.
QIN J, ZHOU Z W, LI C, et al. Study on the regeneration process for recovery PX oxidation catalyst[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(13): 77–78.
- [26] HE H P, FENG J L, GAO X F, et al. Selective separation and recovery of lithium, nickel, MnO_2 , and Co_2O_3 from $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ in spent battery[J]. Chemosphere, 2022, 286(Pt 3): 131897.
- [27] 何沁华. PTA生产中废钴锰催化剂资源循环利用[D]. 常州:江苏理工学院, 2016.
HE B H. Recycling of waste cobalt manganese catalyst resources in the production of PTA[D]. Changzhou: Jiangsu University of Technology, 2016.
- [28] 何显达. 人造金刚石酸洗触媒废液中镍、钴、锰回收研究[D]. 长沙:中南大学, 2005.
HE X D. Recovery of nickel, cobalt and manganese from catalyst waste liquid of artificial diamond pickling[D]. Changsha: Central South University, 2005.
- [29] KATSIAP I A, TSAKIRIDIS P E, OUSTADAKIS P, et al. Cobalt recovery from mixed Co-Mn hydroxide precipitates by ammonia-ammonium carbonate leaching[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(8): 643–651.
- [30] 何家成. 氨法回收人造金刚石酸洗废液中的镍、钴、锰[J]. 中国物资再生, 1997(6): 10–12.
HE J C. Recovery of nickel, cobalt and manganese from pickling waste liquid of artificial diamond by ammonia method[J]. The China National Resources Recycling, 1997(6): 10–12.
- [31] BARIK S P, PRABAHARAN G, KUMAR L. Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: laboratory and pilot scale study[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 147: 37–43.
- [32] 刘爱贤,柳云琪,邱广敏,等. 人造金刚石酸洗废液的回收和利用[J]. 石油大学学报(自然科学版), 1998(1): 103–105+120.
LIU A X, LIU Y Q, QIU G M, et al. Recovery and utilization of the waste acid liquid in the process of synthesizing diamond[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 1998(1): 103–105+120.
- [33] DUTTA D, KUMARI A, PANDA R, et al. Close loop separation process for the recovery of Co, Cu, Mn, Fe and Li from spent lithium-ion batteries[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 200: 327–334.
- [34] 王艳,周春山. 含钴废渣硫酸化焙烧浸出液中钴、铁、锰分离研究[J]. 化学世界, 2001(6): 289–290+305.
WANG Y, ZHOU C S. Study on the separation of cobalt, iron and manganese from the leach solution of sulphated calcined cobalt residue[J]. Chemical World, 2001(6): 289–290+305.
- [35] BISWAL A, MAHAKUD S, BHUYAN S, et al. Recovery of Co metal and electrolytic manganese dioxide (EMD) from Co-Mn sludge[J]. Hydrometallurgy, 2015, 152: 159–168.
- [36] NAYL A A, HAMED M M, RIZK S E. Selective extraction and separation of metal values from leach liquor of mixed spent Li-ion batteries[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 55: 119–125.
- [37] ZANTE G, BRAUN A, MASMOUDI A, et al. Solvent extraction fractionation of manganese, cobalt, nickel and lithium using ionic liquids and deep eutectic solvents[J]. Minerals Engineering, 2020, 156.
- [38] JOO S-H, SHIN S M, SHIN D, et al. Extractive separation studies of manganese from spent lithium battery leachate using mixture of PC88A and Versatic 10 acid in kerosene[J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 136–141.
- [39] MILEVSKII N A, ZINOVEVA I V, ZAKHODYAEVA Y A, et al. Separation of Li(I) , Co(II) , Ni(II) , Mn(II) , and Fe(III) from hydrochloric acid solution using a menthol-based hydrophobic deep eutectic solvent[J]. Hydrometallurgy, 2022, 207.
- [40] WANG F, HE F, ZHAO J, et al. Extraction and separation of cobalt(II), copper(II) and manganese(II) by Cyanex272, PC-88A and their mixtures[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 93: 8–14.
- [41] ZHAO J M, SHEN X Y, DENG F L, et al. Synergistic extraction and separation of valuable metals from waste cathodic material of lithium ion batteries using Cyanex272 and PC-88A[J]. Separation and Purification Technology, 2011, 78(3): 345–351.
- [42] PIROM T, WONGKAEW K, WANNACHOD T, et al. Separation of Co(II) and Mn(II) from sulphate media via a HFSLM: reaction flux model and experimental verification[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(4): 1532–1541.
- [43] 胡博,黄凌云,孙鑫,等. 矿山废水处理技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(1): 46–52.
HU B, HUANG L Y, SUN X, et al. Research progress of mine wastewater treatment technology[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(1): 46–52.

- [44] 杨海, 黄新, 林子增, 等. 离子交换法处理重金属废水的研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(7): 1675–1680.
YANG H, HUANG X, LIN Z Z, et al. Research progress in the treatment of heavy metal wastewater by ion exchange[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(7): 1675–1680.
- [45] STRAUSS M L, DIAZ L A, MCNALLY J, et al. Separation of cobalt, nickel, and manganese in leach solutions of waste lithium-ion batteries using Dowex M4195 ion exchange resin[J]. Hydrometallurgy, 2021, 206.
- [46] MENDES F D, MARTINS A H. Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins[J]. International Journal of Mineral Processing, 2004, 74(1/2/3/4): 359–371.
- [47] 周杰, 宋小三, 王三反. 高浓度含铜电镀废水膜电解处理与回用[J]. 化工进展, 2021, 40(S2): 434–442.
ZHOU J, SONG X S, WANG S F. Recovery and utilization of copper from electroplating wastewater with high concentration by membrane electrolysis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(S2): 434–442.
- [48] LIU S P, WANG H B, JIANG K X, et al. Cobalt separation technologies and their application to scrap treatment[J]. Nonferrous Metals, 2004, 56(2): 73–76.
- [49] 王成彦, 王含渊, 江培海, 等. 高锰含钴物料中钴的回收[J]. 有色金属(冶炼部分), 2005(5): 2–5.
WANG C Y, WANG H Y, JIANG P H, et al. Recovery of cobalt from cobalt ores with high manganese[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2005(5): 2–5.
- [50] GAO R, BENETTON X D, VARIA J, et al. Membrane electrolysis for separation of cobalt from terephthalic acid industrial wastewater[J]. Hydrometallurgy, 2020, 191.
- [51] XING W, LEE M, CHOI S. Separation of Ag(I) by ion exchange and cementation from a raffinate containing Ag(I), Ni(II) and Zn(II) and traces of Cu(II) and Sn(II)[J]. Processes, 2018, 6(8).
- [52] 柳佳建, 陈伟, 周康根, 等. 赤泥中铁的回收利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(3): 70–75.
LIU J J, CHEN W, ZHOU K G, et al. Research progress of iron recovery from red mud[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(3): 70–75.
- [53] CHOI S, YOO K, ALORROI R D, et al. Cementation of Co ion in leach solution using Zn powder followed by magnetic separation of cementation-precipitate for recovery of unreacted Zn powder[J]. Minerals Engineering, 2020, 145.
- [54] 韩桂洪, 黄艳芳, 刘兵兵, 等. 一种基于浮游萃取系统分离稀贵金属的方法: CN112538570A[P]. 2021–03–23.
HAN G H, HUANG Y F, LIU B B, et al. A method for separating rare metals based on planktonic extraction system: CN112538570A[P]. 2021–03–23.
- [55] 韩桂洪, 刘兵兵, 黄艳芳, 等. 一种基于浮游萃取的溶解态高相似稀贵金属富集分离方法: CN11206150B[P]. 2022–01–28.
HAN G H, LIU B B, HUANG Y F, et al. A method for enrichment and separation of highly similar rare metals in dissolved state based on planktonic extraction: CN11206150B[P]. 2022–01–28.
- [56] 韩桂洪, 刘兵兵, 黄艳芳, 等. 一种基于浮游萃取的钨钼选择性分离方法: CN11187908B[P]. 2022–01–28.
HAN G H, LIU B B, HUANG Y F, et al. A selective separation method of tungsten and molybdenum based on planktonic extraction: CN11187908B[P]. 2022–01–28.
- [57] KANI O S M, AZIZITORGHABEH A, RASHCHI F. Recovery of Zn(II), Mn(II) and Co(II) from the zinc plant residue using the solvent extraction with CYANEX 302 and D2EHPA/TBP: stoichiometry and structural studies[J]. Minerals Engineering, 2021, 169.

Research Progress on Separation and Extraction of Critical Metal Cobalt from Secondary Co – containing Resources

HUANG Yanfang, WANG Meimei, LIU Bingbing, SUN Hu, HAN Guihong

School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China

Abstract: At present, with the surging demand of cobalt metal, the extraction of cobalt from mineral resources can not fully meet the market requirement. Separation and extraction of cobalt from secondary resources is an important approach to relief the undersupply of cobalt. In this paper, the resource characteristics of Co mineral resources and secondary Co – containing resources, including waste catalysts, Co – Mn leaching residues, and waste batteries, were analyzed, and the processes, principles and technical effects of chemical precipitation method, solvent extraction method, ion exchange method and electrolysis method for the separation of cobalt and manganese ions from solutions were introduced and compared. In addition, the combined beneficiation and metallurgy methods which were suitable for the separation of cobalt and manganese from solutions were also reviewed. Among the combined technologies, the novel flotation – extraction method had the dual advantages of interface separation and chemical separation, and it was characterized as high separation efficiency, short process and low cost. It is especially suitable for the large – scale separation and enrichment of valuable metals in low – concentration waste liquid or wastewater in the metallurgical industry, presenting a broad application prospect.

Keywords: separation of Co and Mn; secondary resources; cobalt; novel flotation – extraction method; combined beneficiation and hydrometallurgy process

引用格式: 黄艳芳, 王美美, 刘兵兵, 孙虎, 韩桂洪. 含钴二次资源中钴的提取技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(3): 45–52.

HUANG Yanfang, WANG Meimei, LIU Bingbing, SUN Hu, HAN Guihong. Research progress on separation and extraction of critical metal cobalt from secondary Co – containing resources[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(3): 45–52.