

从某萃余液除杂后液中回收钴的试验研究

张兴勋

(紫金矿业集团股份有限公司, 福建 厦门 361101)

摘要: 对某氧化铜钴矿酸浸萃余液除杂后液进行两段沉淀回收钴, 一段沉淀采用活性氧化镁, 二段沉淀采用石灰, 并对二段沉钴后液用石灰进行沉镁。试验结果表明, 一段沉钴常温搅拌 7 h, 氧化镁用量 2 kg/m^3 , 一段沉钴后液钴浓度为 0.18 g/L , 钴沉淀率为 91.22%, 钴渣含钴 28.80%; 两段沉钴合计钴沉淀率为 98.86%, 二段钴渣含钴 3.75%, 可返回浸出。

关键词: 活性氧化镁; 氧化铜钴矿; 沉淀

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.02.027

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 02-0151-05

地壳中钴的含量为 0.0018%, 已探明陆地钴储量约 1000 万 t, 但独立形成的钴矿床不多, 它通常以伴生元素的形态存在于镍、铜、铁和银等有用矿物中, 作为副产品回收^[1]。2010 年全球钴的消费量达到 6.2 万 t, 其中高温合金 20.00%, 钴化学品 48.08%, 催化剂 9.66%, 硬质合金 13.78%, 磁性材料 4.75%, 其他 3.72%^[2]。

目前, 从伴生钴物料中回收钴是钴的主要来源方式, 回收的方法有氧化沉淀法、选择性浸出法、 β -萘酚沉钴法、氨-硫酸铵法、溶剂萃取法等。氧化沉淀法是利用强氧化剂将溶液中氧化还原电势较高的 Co^{2+} 氧化成 Co^{3+} , 并通过控制氧化过程中的溶液 pH 值, 使 Co^{3+} 水解生成 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀进入渣中, $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀作为进一步提取钴的原料。按照所使用氧化剂的不同, 可分为次氯酸钠氧化法、过硫酸钠氧化法等方法^[3-5]。在镍钴分离方面, 萃取分离是镍钴分离的主要方法, 叔胺、脂肪酸、膦类、螯合型等萃取剂已经实现工业应用^[6-8]。

刚果(金)某企业采用硫酸浸出-萃取-电积-萃余液除杂-沉钴工艺处理氧化铜钴矿, 对于萃余液除杂后液进行两段沉淀回收钴, 可用于沉淀的试剂主要包括: NaHS 或者 H_2S 用于生产高质量的硫化钴, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 用于生产含有硫酸钙的低品位(小于 20%)氢氧化钴, Na_2CO_3 用于生产高品位(35%~43%)的碳酸钴, NaOH 用于生产高品位(40%~45%)的氢氧化钴, MgO 用于生产高品位的(最高可达 45%)的氢氧化钴^[9-15]。使用氧化镁具有以下优势: 更清洁, 较使用石灰相比, 使用量更少; 具有一定的除锰效果(减少锰的沉淀); 硫酸镁溶解度大, 与钠相比, 可从最终外排的废水中用石灰沉淀下来, 因此对于环境和尾矿坝没有影响^[13]。

本文采用活性氧化镁进行一段沉钴, 并得到氢氧化钴产品外售, 采用石灰进行二段沉钴, 二段钴渣返回酸浸; 沉钴后液采用石灰沉镁, 沉镁后液外排至尾矿库或回用。

收稿日期: 2019-02-14

作者简介: 张兴勋(1975-), 男, 主要从事湿法冶金及生产管理工作。

1 试验

1.1 试验原料

试验原料为上述企业萃余液除杂后液，多元素分析结果见表 1。

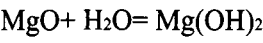
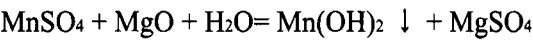
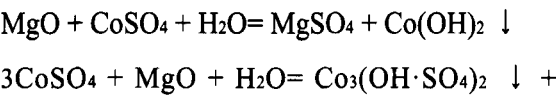
表 1 沉钴原液多元素分析 / (g·L⁻¹)
Table 1 Multi-element analysis of cobalt deposit

Cu	Co	Fe	Mn	Mg	Si	pH
0.17	1.70	0.10	1.903	6.62	0.012	5.8

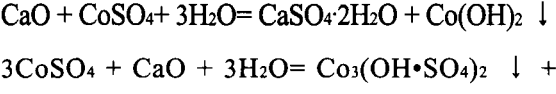
1.2 试验工艺与原理

对上述溶液采用两段沉钴回收钴，第一段采用活性氧化镁 (MgO 含量大于 95%) 沉淀，产品作为成品出售，第二段采用石灰沉淀，产品返回酸浸工段；沉钴后液采用石灰沉镁，沉镁后液可外排至尾矿库或回用。

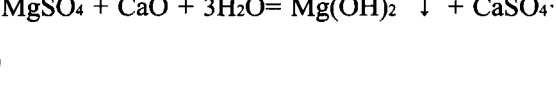
一段沉钴主要反应如下：



二段沉钴主要化学反应如下：



沉镁主要化学反应如下：



2 结果与讨论

2.1 一段沉钴试验

2.1.1 药剂用量试验

取一定量溶液，加入一定量氧化镁，常温搅拌 5 h 后过滤，溶液测 pH 值和钴含量，渣烘干送检测钴。试验结果见表 2。

表 2 一段沉钴氧化镁用量试验结果

Table 2 Test results of the magnesium oxide dosage of the first stage cobalt precipitation

氧化镁用量 / (kg·m ⁻³)	尾液 pH 值	尾液 Co / (g·L ⁻¹)	钴渣含钴 / %
1	7.57	0.75	33.30
1.5	7.72	0.71	32.12
2	8.10	0.36	30.93
2.5	8.24	0.17	28.62
3	8.52	0.12	26.27

从表 2 可以看出，随氧化镁用量增加，尾液钴浓度降低，但氢氧化钴渣钴品位下降，推荐氧化镁用量 2 kg/m³。

2.1.2 反应时间试验

取一定量溶液，氧化镁用量 2 kg/m³，在不同温度下搅拌，间隔一段时间测溶液 pH 值，并取样分析钴含量。试验结果见表 3。

表 3 一段沉钴时间试验结果

Table 3 Test results of the first stage cobalt precipitation

反应时间	尾液 pH 值	尾液 Co / (g·L ⁻¹)	钴渣含钴 / %
1	6.12	1.67	18.30
2	7.46	1.31	23.01
3	8.00	0.79	29.25
5	8.20	0.42	32.99
7	8.18	0.26	34.25
9	8.19	0.27	34.23

从上表可以看出，氧化镁用量为 2 kg/m³ 时，随反应时间延长，尾液钴浓度降低，钴渣品位升高，反应时间推荐 7 h，尾液含钴 0.26 g/L，钴渣含钴 34.25%。

2.1.3 一段沉钴综合条件

一段沉钴综合条件为常温搅拌 7 h，氧化镁用量 2 kg/m³。试验结果见表 4。

表 4 一段沉钴综合条件试验

Table 4 Comprehensive condition test of the first stage cobalt precipitation

编号	终点 pH 值	沉钴后液 / (g·L ⁻¹)			沉淀率 / %		
		Co	Cu*	Mn	Mg	Co	Cu
1	8.29	0.17	0.079	2.61	7.88	91.71	99.98
2	8.27	0.19	0.026	2.82	7.76	90.73	99.99
平均	-	0.18	0.053	2.72	7.82	91.22	99.98

编号	钴渣多元素分析 / %						
	Co	Cu	Fe	Mn	Mg	CaO	SiO ₂
1	29.23	0.45	0.05	8.82	6.94	0.23	0.79
2	28.36	0.49	0.03	8.84	6.87	0.25	0.81
平均	28.80	0.47	0.04	8.83	6.91	0.24	0.80

* 单位为 mg/L。

从表 4 可以看出，常温搅拌 7 h，氧化镁用量 2 kg/m³，一段沉钴后液钴浓度为 0.18 g/L，钴沉淀率为 91.22%；钴渣含钴 28.80%。

2.2 二段沉钴试验

2.2.1 二段沉钴石灰用量试验

取一定量一段沉钴后液，加入一定量石灰，常温搅拌 3 h，测溶液 pH 值并取样分析钴含量。试验结果见表 5。

表 5 二段沉钴石灰用量试验
Table 5 Lime dosage test of the second stage cobalt precipitation

石灰用量 / (kg·m ⁻³)	沉钴后液 pH 值	沉钴后液 Co / (mg·L ⁻¹)	Co 沉淀率 / %
1.0	8.19	50.27	72.07
1.5	8.28	43.35	75.92
2.0	8.34	38.73	78.48
2.5	8.52	28.57	84.13
3.0	8.58	25.32	85.93
5.0	8.60	23.26	87.08

从表 5 可以看出，随石灰用量增加，钴沉淀率增加，建议石灰用量 3 kg/m³。

表 7 二段沉钴综合条件试验
Table 7 Comprehensive condition test of the second stage cobalt precipitation

试验编号	沉钴后液 pH 值	沉 钴 后 液 Co/ (mg·L ⁻¹)	二段 Co 沉淀率 / % 作业 对原液	渣 Co / %	渣量 / (kg·m ⁻³)	一段沉淀率 / %	一 二 段 钴 合 计 沉淀率 / %
1	8.67	28.52	84.16 7.39	3.56	4.50	91.22	98.61
2	8.64	18.36	89.80 7.88	3.94	4.33	91.22	99.10
平均	-	23.44	86.98 7.64	3.75	4.42	91.22	98.86

从试验结果看，当石灰用量为 3 kg/m³，常温搅拌 4 h，沉钴后液 pH 值为 8.65，二段沉钴后液钴含量为 23.44 mg/L，作业沉淀率为 86.98%，对沉铜后液钴沉淀率为 7.64%，两段沉钴合计钴沉淀率为 98.86%，二段钴渣含钴 3.75%，可返回酸浸。

2.3 沉镁试验

二段沉钴后液溶液多元素分析表 8。

表 8 二段沉钴后液溶液多元素分析
Table 8 Multi-element analysis of the solution after the second stage cobalt precipitation

Cu/ (mg·L ⁻¹)	Co / (mg·L ⁻¹)	Fe	Mg/ (g·L ⁻¹)	Mn / (g·L ⁻¹)
<0.01	23.44	0.92 mg/L	7.88	2.61

2.3.1 沉镁石灰用量试验

取一定量二段沉钴后液，加入一定量石灰，

2.2.2 二段沉钴时间试验

取一定量一段沉钴后液，加入 3/kg·m³ 用量石灰，不同时间测溶液 pH 值，并取样分析钴含量。试验结果见表 6。

表 6 二段沉钴石灰时间试验
Table 6 Lime time test of the second stage cobalt precipitation

反应时间 / h	二段沉钴后液 Co/(mg·L ⁻¹)	Co 沉淀率 / %
1	119.0	33.89
1.5	108.50	39.72
2	71.32	60.38
3	37.33	79.26
4	25.32	85.93

从试验结果可以看出，随时间延长，二段沉钴后液钴浓度降低，钴沉淀率升高，推荐钴沉淀时间 4 h。

2.2.3 二段沉钴综合条件试验

取一定量一段沉钴后液，加入石灰 3 kg/m³，反应 4 h 测溶液 pH 值，并取样分析钴含量。试验结果见表 7。

常温搅拌 3 h，测溶液 pH 并取样分析镁含量。试验结果见表 9。

表 9 沉镁石灰用量试验
Table 9 Lime dosage test of magnesium precipitation

石灰用量 / (kg·m ⁻³)	沉镁后液 pH 值	沉镁后液 Mg / (g·L ⁻¹)	Mn / (mg·L ⁻¹)	Mg 沉淀率 / %
20	9.10	5.51	1.05	30.08
25	9.15	5.00	0.49	36.55
30	9.36	4.46	0.67	43.40
40	9.89	2.53	-	67.89
45	10.30	0.39	-	94.99
50	10.72	1.43mg/L	-	99.998
60	12.64	0.34mg/L	-	99.998

从试验结果看，随石灰用量增加，沉镁后液 pH 值上升，石灰用量为 50 kg/m³ 时，沉镁后液镁

浓度为 1.43 mg/L，镁沉淀率大于 99.99%。

2.3.2 沉镁时间试验

试验条件：取一定量二段沉钴后液，加入 45 kg/m³ 石灰，常温搅拌一定时间，测溶液 pH 值并取样分析镁含量。试验结果见表 10。沉镁试验时间结果表明，沉镁时间需要 3 h。

表 10 沉镁时间试验
Table 10 Test of magnesium precipitation

反应时间 /h	沉镁后液 pH 值	沉镁后液 Mg/ (g·L ⁻¹)	Mg 沉淀率 /%
1	9.80	3.28	57.84
2	9.98	2.44	68.64
3	10.30	0.39	94.99

2.3.3 沉镁综合条件试验

取一定量二段沉钴后液，加入 50 kg/m³ 石灰，常温搅拌 3 h，测溶液 pH 值并取样分析镁含量。试验结果见表 11。

表 11 沉镁综合条件试验
Table 11 Comprehensive condition test of magnesium precipitation

试验 编号	沉镁后液 pH 值	沉镁后液 / (mg·L ⁻¹)						Mg 沉淀率 /%	渣量 /(kg·m ⁻³)
		Cu	Co	Fe	Mn	Mg			
1	10.70	0.29	0.43	0.24	0.54	1.9	>99.99	99.10	
2	10.73	0.10	0.47	0.19	0.50	2.5	>99.99	100.2	
平均	-	0.20	0.45	0.22	0.52	2.20	>99.99	99.65	

从试验结果看，在综合条件试验下，沉钴后液加入 50 kg/m³ 石灰，常温搅拌 3 h，沉镁后液镁浓度为 2.20 mg/L，镁沉淀率大于 99.99%。

3 结 论

某厂萃余液除杂后采用两段沉钴，一段沉钴采用氧化镁，得到可外售的合格钴渣产品，含钴 28.80%；二段沉钴采用石灰沉钴，二段钴渣含钴 3.75%，可返回酸浸；两段沉钴合计钴沉淀率为 98.86%。因此采用该工艺回收该萃余液除杂后液中的钴金属在技术上是可行的，经济上也是合理的。

参考文献：

[1] 何焕华, 蔡乔方, 中国镍钴冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 554.
He H H, Cai Q F. China Nickel and Cobalt Metallurgy[M].

Metallurgical Industry press, 554.
[2] 徐爱东, 张美涓, 冯玉洁, 等. 中国钴业 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 85.
Xu A D, Zhang M J, Feng Y J, et al. China Cobalt Industry, Metallurgical Industry Press, 85.
[3] 辛云涛. 含钴溶液臭氧氧化沉淀及其在冶金中的应用研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2014.
Xin Y T. Study on Ozonation Precipitation of Cobalt-containing Solution and its Application in Metallurgy [D]. Changsha Central South University, 2014.
[4] 徐晓辉, 常耀超, 王云, 等. 氧化沉淀法从稀溶液中分离锌钴 [J]. 有色金属: 冶炼部分, 2013(9):19-21.
Xu X H, Chang Y C, Wang Y, et al. Separation of Zinc and Cobalt from Dilute Solution by Oxidation and Precipitation Method [J]. Nonferrous Metals Smelting, 2013 (9): 19-21.
[5] 田庆华, 易宇, 郭学益. 氯气氧化分解草酸钴沉淀母液中的草酸 [J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2011,42(9):2558-2562.
Tian Q H, Yi Y, Guo X Y. Decomposition of Oxalate in raw Liquor by Chlorine Gas Oxidation [J]. Journal of Central South University :Natural Science Edition, 2011,42 (9): 2558-2562.
[6] 刘吉利, 谢宏伟, 王锦霞, 等. 电解质水溶液中钴、镍分离、提纯研究进展 [J/OL]. 有色金属科学与工程 :1-8.
Liu J L , Xie H W, Wang J X, et al. Research Progress on Separation and Purification of Cobalt and Nickel in Electrolyte Aqueous Solution [J/OL]. Nonferrous Metal Science and Engineering: 1-8.
[7] 徐志刚, 季尚军, 王朝华, 等. 溶液中镍钴萃取分离技术研究状况 [J]. 湿法冶金, 2018,37(5):342-348.
Xu Z G, Ji S J, Wang C H, et al. Research Status of Extraction and Separation Technology of Nickel and Cobalt in Aqueous Solution [J]. Hydrometallurgy, 2008,37 (5): 342-348.
[8] 王靖坤, 高凯, 许万祥, 等. P507 萃取分离镍钴工艺研究 [J]. 有色金属: 冶炼部分, 2018(8):19-22.
Wang J K, Gao K, Xu W X, et al. Extraction and Separation of Nickel and Cobalt by P507 [J]. Nonferrous Metals: Smelting, 2018 (8): 19-22.
[9] 徐艳娥, 谢克强, 邢鹏. 湿法冶金中钴锰分离方法综评 [J]. 矿冶, 2014,23(1):55-60
Xu Y E, Xie K Q, Xing P. Comprehensive Review on Separation Method of Cobalt-manganese in Hydrometallurgy [J]. Mining and Metallurgy, 2014,23 (1): 55-60
[10] 夏晓梅. 湿法炼锌净化渣中回收钴的工艺研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2012.

- Xia X M. Recovery of Cobalt from Zinc Purification Residue by Hydrometallurgy [D]. Central South University, 2012.
- [11] 王燕凤. 湿法炼锌贫镉液除钴净化新工艺的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.
- Wang Y F. Study on a New Purification Process for Removing Cobalt from Cadmium Deficient Solution of Zinc Hydrometallurgy [D]. Kunming University of Science and Technology, 2012
- [12] 龙长江, 叶为辉, 胡昌文. 红土镍矿湿法冶金镍钴沉淀新工艺分析 [J]. 化工管理, 2018(31):197-198.
- Long C J, Ye W H, Hu C W. Analysis of a New Hydrometallurgical Nickel and Cobalt Precipitation Process in Laterite Nickel Mine [J]. Chemical Management, 2018 (31) : 197-198.
- [13] 贾露萍. 混合硫化镍钴沉淀工艺述评 [J]. 中国有色冶金, 2018,47(5):1-5.
- Jia L P. Review of Mixed Nickel Cobalt Sulfide Precipitation Process [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2008,47 (5) : 1-5.
- [14] 鲁兴武. 高钴渣制取钴化合物新工艺研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2018.
- Lu X W. Research on a New Process for Producing Cobalt Compounds from High Cobalt Residue [D]. Lanzhou: hou University, 2018.
- [15] 王文祥, 刘莹, 李慧颖, 等. 碳酸盐沉淀法制备钴氧化物超细粉末前驱体 [J]. 湿法冶金, 2017,36(3):218-221, 226.
- Wang W X, Liu Y, Li H Y, et al. Preparation of Cobalt Oxide Superfine Powder Precursor by Carbonate Precipitation [J]. Hydrometallurgy, 2017,36 (3) : 218-221, 226.

Study on Precipitation of Cobalt from Purified Raffinate

Zhang Xingxun

(Zijin Mining Group Co., Ltd., Xiamen, Fujian, China)

Abstract: Cobalt was recovered by two-stage precipitation from purified raffinate of the acid leaching a certain copper-cobalt ore. Active magnesium oxide was used in the first stage and lime was used in the second stage. The test results showed that the first stage of cobalt precipitation was stirred at room temperature for 7 h, the amount of magnesium oxide was 2 kg/m³, the cobalt concentration in the first stage of cobalt precipitation solution was 0.18 g/L, the cobalt precipitation rate was 91.22%, and the cobalt residue contained 28.80% cobalt. The total cobalt precipitation rate of the two stages was 98.86%, and the cobalt residue of the second stage contained 3.75% cobalt, which could be returned to leaching.

Keywords: Active magnesium oxide; Copper-cobalt oxide ore; Precipitation

////////////////////////////////////
(上接 166 页)

Study on Removal of Non-calcium Ingredients from Carbide Slag by Mechanical Screening

Hou Xinkai, Wu Zhijiang, Zheng Weihao, Ma Xiang, Qiang Xingdong

(College of Material Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi' an ,Shaanxi, China)

Abstract: In order to find a low-cost and effective impurity removal process for calcium carbide slag, the particle size distribution characteristics of chemical components in calcium carbide slag, the impurity enrichment size range and the effect of grinding on the distribution of ingredients were studied and analyzed using dry sieving and wet sieving after grinding. The results showed that the main impurities in carbide slag were in the size ranges of -38 μm and +315 μm. The loose Ca(OH)₂ aggregates can be depolymerized and dispersed by grinding. After removing the impurities and enriching particle size, the content of SiO₂ in the ground sample decreased from 5.60% to 4.89%. The content of CaO was greater than 85%, which meets the needs of industrial production.

Keywords: Carbide slag; Calcium hydroxide; Sieve sorting; Particle size distribution; Edulcoration