

氢氧化钴中间品与硫化镍钴中间品的联合浸出

付海阔, 沈恒冠, 赵喜太, 彭恒富, 段辉, 廖玉俐, 张玲丽

(湖南中伟新能源科技有限公司, 湖南 长沙 410601)

摘要: 研究了氢氧化钴中间品和硫化镍钴中间品联合氧化还原浸出, 在较佳反应条件下, 硫化镍钴中间品与氢氧化钴中间品质量比 1/5、反应初始酸度为 4 mol/L、反应温度为 70 °C、反应液固比为 3:1、反应时间为 2.5 h, 氢氧化钴中间品中锰的浸出率和硫化镍钴中间品的利用率分别达到 99.92% 和 90.65%。本工艺避免了氢氧化钴中间品单独浸出的还原剂消耗和硫化镍钴中间品单独浸出的氧化剂消耗, 实现了氢氧化钴中间品和硫化镍钴中间品协同浸出, 且操作简便, 适于工业生产应用。

关键词: 冶金工程; 氢氧化钴; 硫化镍钴; 中间品; 联合浸出

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2025.02.023

中图分类号: TD952;TF811 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 02-0165-06

引用格式: 付海阔, 沈恒冠, 赵喜太, 等. 氢氧化钴中间品与硫化镍钴中间品的联合浸出[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(2): 165-170.

FU Haikuo, SHEN Hengguan, ZHAO Xitai, et al. Integrated leaching of cobalt hydroxide intermediate and nickel-cobalt sulfide intermediate[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(2): 165-170.

随着动力汽车和 3C 电子产品对锂离子电池需求的增加, 2021 年我国精炼钴产量已达到 17.5 万 t, 但自产钴不足 0.2 万 t, 主要原料来自非洲的刚果(金)^[1-2]。近年来, 由于刚果(金)对原矿禁令政策的不断收紧, 进口钴原料逐渐从钴精矿转向氢氧化钴中间品^[3]。

氢氧化钴中间品一般是通过氧化铜钴矿浸出、浸出液萃铜-电积铜后对萃余液进行碱性沉淀获得^[4], 在铜萃余液沉淀制备氢氧化钴中间品时, 由于沉淀 pH 值较高, 造成混合氢氧化钴中间品中的 Co、Mn 被氧化, 从而使氢氧化钴中间品具有较强的氧化性, 其后续的酸溶多采用硫酸体系还原浸出, 还原剂为亚铁离子^[5]、双氧水^[6]或亚硫酸盐^[7]等, 这些额外还原剂的加入增加了对后续去除 Fe、Mn、Na 的难度, 而且还原剂成本较高。

硫化镍钴中间品一般通过红土镍矿加压或常压酸浸后采用硫化钠、硫化氢等中间品制备而

成, 也有部分是钴湿法冶炼经过浸出、P204 萃取除杂、P507 镍钴分离钴后萃硫余液化沉淀的副产物^[8]。基于氢氧化钴中间品的氧化性和硫化镍钴中间品的还原性, 本文在不加入外来氧化剂和还原剂的情况下, 开展了氢氧化钴中间品与硫化镍钴中间品的氧化还原协同浸出研究。

1 实验

1.1 原料

氢氧化钴中间品来自 chemaf 公司的 Etoile 项目, 硫化镍钴中间品来自湖南中伟新能源科技有限公司的钴湿法冶炼生产线的副产品, 采用原子吸收分光光度计测得原料中的主要成分见表 1。

1.2 实验原理

本实验研究发现, 实验用的 chemaf 氢氧化钴中间品经无还原硫酸浸出, Co、Ni、Mn 浸出率分别为 93.86%、92.00%、52.48%, 渣中主要成分为

收稿日期: 2022-04-15

基金项目: 2018 年度湖南省科技厅创新创业技术投资项目 (2018GK5013)

作者简介: 付海阔 (1984-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为锂电池材料。

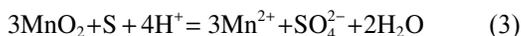
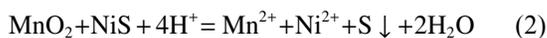
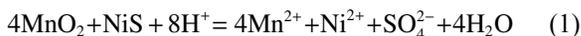
通信作者: 沈恒冠 (1979-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为锂电池材料。

表 1 氢氧化钴中间品和硫化镍钴中间品主要化学成分
Table 1 Main chemical composition of cobalt hydroxide intermediate and nickel-cobalt sulfide intermediate

	干基/%						水分/%
	Ni	Co	Mn	Fe	Cu	Si	
氢氧化钴	0.32	25.45	8.54	1.81	0.36	0.69	33.74
硫化镍钴	30.61	16.97		<0.001			59.95

Mn, 渣中含 Ni 0.85%、Co 0.62%、Mn 66.45%; 经双氧水还原硫酸浸出, Co、Ni、Mn 浸出率均达到 99.9%。可以推断, 氢氧化钴中间品中 Mn(IV) 占总 Mn 的 47.52%。

根据氧化还原半反应电势电位, 在氢氧化钴中间品与硫化镍钴中间品联合浸出过程, 主要发生如下反应:



1.3 实验试剂和仪器

试剂: 工业纯 98% 浓硫酸。

仪器: JJ-1B 电动搅拌器, JHS-2/90 恒速数显控制器, SHZ-D(III) 循环水式真空泵, DL-1 万用电炉, WFX-120B 原子吸收分光光度计。

1.4 实验方法

取一定量的氢氧化钴中间品于 1 L 烧杯中, 加入适量的预先稀释好的硫酸溶液调浆, 控制搅拌速率为 250 r/min, 在万用电炉上升温进行无还原浸出, 反应 1 h 后, 加入适量的硫化镍钴中间品, 联合浸出一定时间后, 浆体通过真空抽滤进行固液分离并洗涤, 得到滤液和滤渣。在 100 °C 的烘箱中烘干滤渣, 分析滤液和滤渣中的镍、钴、锰元素, 计算氢氧化钴中间品锰元素浸出率和硫化镍钴中间品的利用率。值得说明的是, 硫化镍钴中间品中基本无 Mn, 故硫化镍钴中间品还原效果可以通过氢氧化钴中间品中 Mn 的浸出率体现。因氢氧化钴中间品无还原酸浸渣中的 Ni 与硫化镍钴中间品中的 Ni 相比可以忽略不计, 故硫化镍钴中间品利用率可以通过浸出渣中的 Ni 体现。

本文考查了氧化还原浸出过程中, 氢氧化钴中间品和硫化镍钴中间品的质量比、反应时间、反应温度、初始反应酸度和反应固液比等对氢氧化钴中间品锰元素浸出率和硫化镍钴中间品利用

率的影响。

2 结论与讨论

2.1 硫化镍钴用量对浸出过程的影响

实验条件: 氢氧化钴中间品 150 g, 初始酸度为 4 mol/L, 液固比为 3:1, 加入一定比例的硫化镍钴中间品, 反应温度为 70 °C, 反应时间为 2.5 h。改变加入硫化镍钴中间品的加入量比对浸出过程的影响见图 1。

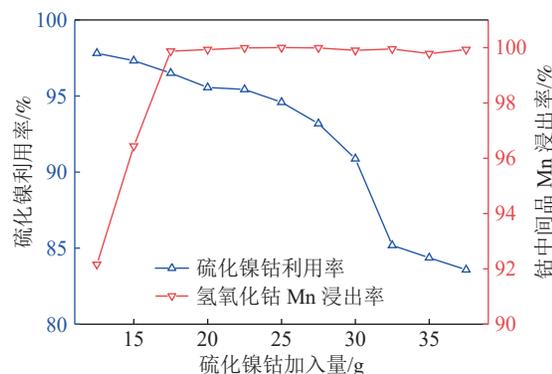


图 1 硫化镍钴用量对浸出过程的影响

Fig.1 Effect of quality of nickel sulfide precipitation on the leaching process

从图 1 中可以看出, 在硫化镍钴中间品与氢氧化钴中间品的质量比低于 20:150 的范围内, 随着硫化镍钴中间品加入量的增加, 氢氧化钴中间品 Mn 的浸出率大幅度增大; 当硫化镍钴中间品与氢氧化钴中间品的质量比 $\geq 20:150$ 时, 继续加入硫化镍钴中间品, Mn 元素浸出率变化不大, Mn 浸出率达到 99.9%, 还原剂量已足够。随着硫化镍钴中间品加入量的增加, 硫化镍钴利用率反而降低, 这是由于继续加入硫化镍钴中间品, 硫化镍钴中间品已经过量, 继续增大用量, 导致过量部分硫化镍钴中间品中 Ni 元素无法浸出。另外, 实验发现, 硫化镍钴中间品加入量越多, 浸出后浆体越容易过滤, 主要是因为氢氧化钴中间品含有一定的 Si, 浸出过程有硅胶生成, 而硫化镍钴中间品颗粒较大, 能有效起到助滤的作用。为确保实际生产过程中浸出浆体过滤的可行性, 后续选用硫化镍钴中间品用量为 30 g, 即硫化镍钴中间品与氢氧化钴中间品的质量比为 1/5。

2.2 反应时间对浸出过程的影响

实验条件: 氢氧化钴中间品 150 g, 初始酸度 4 mol/L, 液固比 3:1, 硫化镍钴中间品 30 g, 反

应温度 70 °C。改变反应时间对还原浸出过程的影响见图 2。

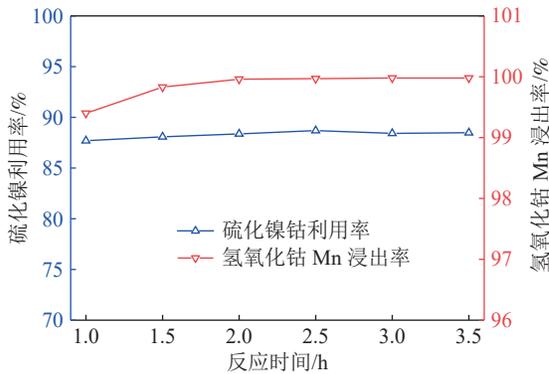


图 2 反应时间对浸出过程的影响

Fig.2 Effect of reaction time on the leaching process

从图 2 中可以看出，当反应时间不足 2 h 时，氢氧化钴中间品 Mn 的浸出率随着反应时间的增加而增加；当反应时间到达 2 h 时，氢氧化钴中间品 Mn 的浸出率达到 99.9% 且随着反应时间的增加变化不大。硫化镍钴利用率随着反应时间的增加变化不大，主要是因为硫化镍钴相对理论消耗量较多，此条件实验下的氢氧化钴中间品 Mn 浸出率的增加，不足以引起硫化镍钴利用率的增加。为确保氢氧化钴中间品的完全浸出，后续实验反应时间选为 2.5 h。

2.3 反应温度对浸出过程的影响

实验条件：氢氧化钴中间品 150 g，初始酸度 4 mol/L，液固比 3:1，硫化镍钴中间品 30 g，反应时间 2.5 h。改变反应温度对浸出过程的影响见图 3。

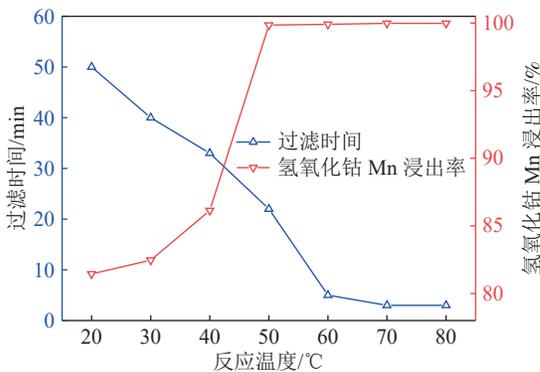


图 3 反应温度对浸出过程的影响

Fig.3 Effect of reaction temperature on the leaching process

由图 3 可以看出，在反应温度小于 50 °C 时，氢氧化钴中间品 Mn 的浸出率随反应温度的升高而增加；当温度达到 50 °C 时，氢氧化钴中间品

Mn 的浸出率已经达到了 99.85%，继续升温，氢氧化钴中间品 Mn 的浸出率基本不变。但是浸出浆体的过滤时间与温度直接相关，温度越高过滤时间越短，考虑到实际生产的过滤可行性，后续实验反应温度选择为 70 °C。

2.4 初始酸度对浸出过程的影响

实验条件：氢氧化钴中间品 150 g，液固比 3:1，硫化镍钴中间品 30 g，反应时间 2.5 h，反应温度 70 °C。改变初始酸度对还原浸出过程的影响见图 4。

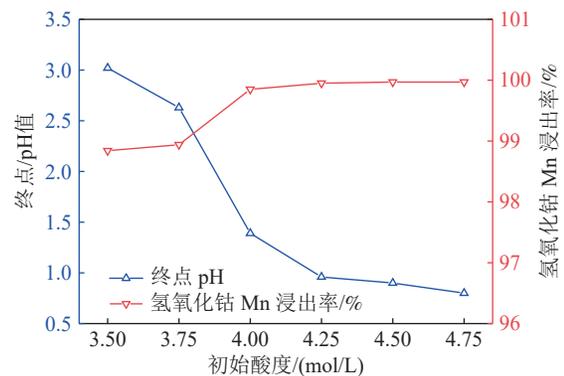


图 4 初始酸度对浸出过程的影响

Fig.4 Effect of initial acidity on the leaching process

由图 4 可知，当初始反应酸度 < 4 mol/L 时，随着初始反应浓度的增加，氢氧化钴中间品 Mn 的浸出率也随之增大；当初始反应酸度达到 4 mol/L 时，氢氧化钴中间品 Mn 的浸出率可达到 99.85%；继续增大初始反应酸度至 4.75 mol/L，氢氧化钴中间品 Mn 的浸出率基本不变而终点 pH 值降低至 0.8，此时 H₂SO₄ 已经过量，后端溶液除杂工序需要加入大量的碱。综合考虑下，选择初始反应酸度取 4 mol/L。

2.5 液固比对浸出过程的影响

实验条件：氢氧化钴中间品 150 g，初始反应酸度 4 mol/L，硫化镍钴中间品 30 g，反应时间 2.5 h，反应温度 70 °C。改变液固比对浸出过程的影响见图 5。

图 5 表明，当液固比 < 3:1 时，氢氧化钴中间品 Mn 的浸出率随液固比的增大而增加；当液固比为 3:1 时，氢氧化钴中间品 Mn 的浸出率达到 99.95% 以上；当液固比 > 3:1 范围内，氢氧化钴中间品 Mn 的浸出率基本不变。这是因为，增大液固比，可以降低反应浆体的黏度，增加两种固体颗粒之间、固体与 H⁺ 之间的机会，从而提高反应速

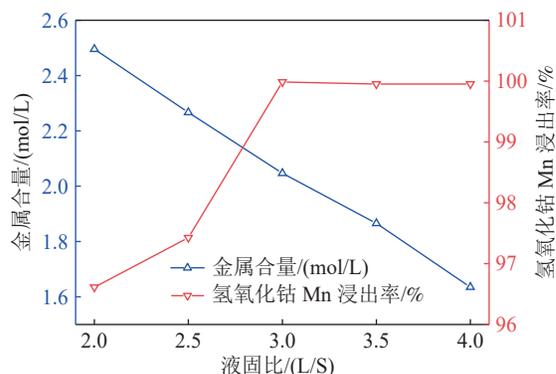


图 5 反应液固比对浸出过程的影响

Fig.5 Effect of reaction liquid-solid ratio on leaching process

率。考虑到钴、镍、锰、镁等元素金属含量浓度直接影响后端的萃取产能，镍钴锰三元素金属合

量浓度应尽可能大；同时考虑到钴、镍、锰、镁等元素金属含量浓度过大会造成浸出液降温后除杂工艺过程的过饱和结晶析出，需要将浸出液中镍钴锰三元素金属含量浓度控制在 2.0 mol/L 左右。因此，后续实验液固比选择为 3:1。

2.6 优化条件下的模拟实验

通过上述条件实验，确定氢氧化钴中间品和硫化镍钴中间品联合浸出的较佳条件为：氢氧化钴中间品 150 g，液固比 3:1，初始反应酸度 4 mol/L，硫化镍钴中间品 30 g，反应时间 2.5 h，反应温度 70 °C。采用上述条件放大 5 倍进行三次平行实验，实验结果见表 2。

表 2 优化条件下实验结果

Table 2 Test results at optimum conditions

序号	浸出液			浸出渣			钴中间品Mn浸出率/%	NiS利用率/%
	pH值	金属含量/ (mol/L)	渣率/%	Ni/%	Co/%	Mn/%		
1	1.36	1.98	3.22	9.83	9.45	0.10	99.93	90.63
2	1.30	1.99	2.87	8.35	7.43	0.12	99.93	88.69
3	1.27	2.04	3.18	7.82	8.33	0.13	99.91	92.64
平均	—	—	3.09	—	—	—	99.92	90.65

从表 2 可以看出，浸出液金属含量 2 mol/L、pH 值 1.3 左右；浸出渣中主要为 Ni、Co，氢氧化钴中间品中 Mn 浸出率为 99.92%，Mn 基本浸出完全；硫化镍钴中间品的利用率即浸出率为 90.65%，渣率 3.09%。

2.7 浸出渣的再利用

为确保氢氧化钴中间品完全浸出和浸出浆体过滤性能，在本实验中硫化镍钴中间品相对过量。在较佳条件下，硫化镍钴中间品的利用率为 90.65%，也就是说剩余 9.35% 的硫化镍钴中间品未参与反应，留在浸出渣中。

图 6 为硫化镍钴中间品和浸出渣的 EDS 谱图，由图 6 可以看出，浸出渣保留了硫化镍钴中间品中的 Ni、Co、S，并保留了氢氧化钴中间品中的 Si（注：图谱中 C、O 为测试过程中接触空气及空气中的有机物导致），说明除 Si 外浸出渣与联合浸出前的硫化镍钴中间品化学成分相同。

图 7 为硫化镍钴中间品和浸出渣的 XRD，由图 7 可以看出，除新生成的 S 单质外，浸出渣保留了硫化镍钴中间品中 NiS 晶体结构，说明浸出渣与联合浸出前的硫化镍钴中间品晶体结构相

同，也就是说浸出渣同样还原性，可再次用于联合浸出。图谱中 S 为联合浸出过程中生成的过渡产品，根据 1.2 反应方程式 (3)，S 仍可继续参与联合浸出。

在实际的生产过程中，可将浸出液过滤后未反应的硫化镍钴中间品返回联合浸出的过程，提高硫化镍钴中间品的利用率和回收率。

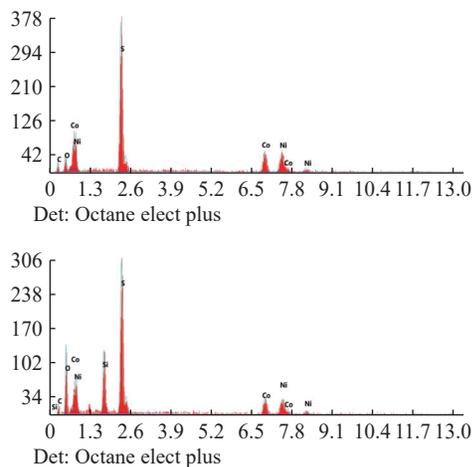


图 6 硫化镍钴中间品和浸出渣的 EDS

Fig.6 EDS patterns of nickel-cobalt sulfide intermediate and leaching residues

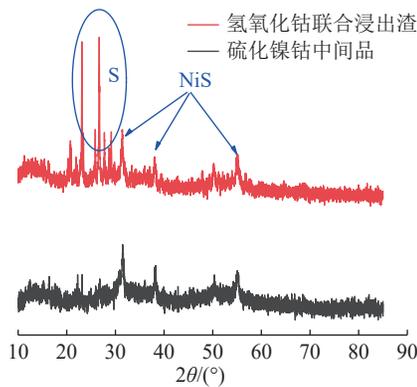


图7 硫化镍钴中间品和浸出渣的X射线衍射
Fig.7 XRD patterns of nickel-cobalt sulfide intermediate and leaching residues

3 结论

(1) 本文提供了一种氢氧化钴中间品与硫化镍钴中间品联合工艺，本工艺避免了氢氧化钴中间品单独浸出的还原剂消耗和硫化钴中间品单独浸出的氧化剂消耗，实现了氢氧化钴中间品和硫化镍钴中间品协同浸出，运行成本较低。

(2) 氢氧化钴中间品与硫化镍钴中间品联合氧化还原浸出的较佳工艺条件如下：硫化镍钴中间品与氢氧化钴中间品质量比 1/5，液固比 3:1，初始反应酸度 4 mol/L，反应时间 2.5 h，反应温度 70 °C。

(3) 较佳工艺条件下，氢氧化钴中间品中锰的浸出率分别可以达到 99.92%，硫化镍钴中间品的利用率达到 90.65%，且具有良好的稳定性。

参考文献：

[1] 陈忠玉, 刘强, 江皇义, 等. 分级-反浮选-重选高效分选刚果(金)某氧化钴铜矿[J]. 矿产综合利用, 2021(4):170-175.
CHEN Z Y, LIU Q, JIANG H Y, et al. Beneficiation treatment of a cobalt-copper mine in DRC by combined process of classification-reverse flotation-gravity separation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(4):170-175.

[2] Quentin Dehaine, Laurens T Tijsseling, Hylke J Glass. Geometallurgy of cobalt ores: A review[J]. Minerals Engineering, 2021, 160(1):106656.
[3] F. K. Crundwell, N. B. du Preez, B. D. H. Knights. Production of cobalt from copper-cobalt ores on the African Copperbelt-an overview[J]. Minerals Engineering, 2020, 156(1):106450.
[4] 张兴勋. 从某萃余液除杂后液中回收钴的实验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(2):151-155.
ZHANG X X. Study on precipitation of cobalt from purified raffinate[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):151-155.
[5] 熊以俊, 陈斌, 谢欣旭. 亚铁离子加氧浸出钴中间品的钴[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(1):14-19.
XIONG Y J, CHEN B, XIE X X. Oxygen leaching of cobalt intermediate by ferrous ions[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(1):14-19.
[6] 梁伟华, 郑世林, 付海阔. 双氧水还原浸出非洲氧化铜钴矿的试验研究[J]. 有色金属材料与工程, 2018, 39(4):38-41.
LIANG W H, ZHENG S L, FU H K. Experimental Study on Reducing Leaching of African Copper-cobalt Oxide Ore by Hydrogen Peroxide[J]. Nonferrous Metal Materials And Engineering, 2018, 39(4):38-41.
[7] 谢洪珍. 还原浸出—除杂—活性氧化镁沉淀工艺从刚果金某氧化铜钴矿中回收钴[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(05):50-54.
XIE H Z. Study on recovering cobalt from the Comgo cobalt-containing copper oxide ore by reduction leaching-Impurities removal-cobalt precipitation with active magnesium oxide[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(05):50-54.
[8] 钟斌, 曾清全. 硫化沉淀法回收镍镁液中的镍[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(2):53-56.
ZHONG B, ZENG Q Q. Recovery of nickel from nickel-magnesium liquids by sulfide precipitation[J]. Nonferrous Metal Science and Engineering, 2015, 6(2):53-56.

Integrated Leaching of Cobalt Hydroxide Intermediate and Nickel-cobalt Sulfide Intermediate

FU Haikuo, SHEN Hengguan, ZHAO Xitai, PENG Hengfu, DUAN Hui, LIAO Yuli, ZHANG Lingli
(Hunan CNGR New Energy Technology Co., Ltd., Changsha 410601, Hunan, China)

Abstract: The integrated leaching of cobalt hydroxide intermediate and nickel-cobalt sulfide intermediate

was studied. The experimental results show that the recovery of manganese in cobalt hydroxide intermediate and the utilization of nickel and cobalt sulfide intermediate were 99.92% and 90.65%, respectively, at the optimum conditions including quality ratio of cobalt hydroxide intermediate and nickel-cobalt sulfide intermediate of 1/5, initial acidity of reaction of 4 mol/L, reaction temperature of 70 °C, liquid-solid reaction ratio of 3:1 and reaction time of 2.5 h. The residue could be used for leaching cobalt hydroxide intermediate as reductant. The objective of integrated leaching of cobalt hydroxide intermediate and nickel-cobalt sulfide intermediate was attained without the addition of any other oxygenant or reductant. Most importantly, the integrated process leaching is simple and feasible to operate and suitable for industrial production.

Keywords: Metallurgical Engineering; Cobalt hydroxide; Nickel-cobalt sulfide; Intermediate; Integrated leaching



(上接第 164 页)

Pretreatment Process of Polymetallic Complex Copper Anode Slime by Oxygen Pressure Acid Leaching

LI Jun, ZHOU Zhaoan, LIU Xiaowen, SUN Yanjun, XU Guohong, MAO Anzhang, ZHOU Aiqing
(Guangdong Feinan Resources Recycling Co., Ltd., Zhaoqing 526233, Guangdong, China)

Abstract: The removal of copper and nickel from complex copper anode slime by oxygen pressure acid leaching was studied. The effects of reaction temperature, sulfuric acid concentration, liquid-solid ratio, stirring speed, oxygen partial pressure and reaction time on the removal of copper and nickel were investigated. The results show that, at the following optimal conditions, including anode slime of 30.0 g, 1.5 mol / L sulfuric acid solution of 300 mL, liquid-solid ratio of 10 (mL:g), reaction temperature of 160 °C, oxygen partial pressure of 0.2 MPa, stirring speed of 600 rpm, and leaching time of 3 h, the leaching rates of Cu and Ni can reach 99.26% and 95.36%, respectively, while the leaching rates of Sb and Bi were only 1.33% and 0.59%, Sn was hardly leached. The leaching solution can be returned to the electrolytic purification system to recover Cu and Ni, and the enrichment of high-value metals (such as Sn, Sb, Bi and precious metals) were nearly 2.7 times.

Keywords: Copper anode slime; Removal of copper and nickel; Oxygen pressure acid leaching; Enrichment of precious metals; Pretreatment