

江西某地钴银矿冶金试验研究

吴萍

(中国地质科学院成都矿产综合利用研究所, 成都, 610041)

摘要:以某低品位钴银矿浮选精矿为原料,在湿法提取冶金过程中先将砷固留在焙砂中,然后采用适宜的脱砷剂将其从浸出液中除去。用硫化法净化浸出液中的重金属离子,用萃取法分离镍、钴,最后用合格的含钴溶液制取草酸钴产品。而银存留于浸出渣中待回收。

关键词:钴精矿;浸出;草酸钴

中图分类号:TF816;TF803.21 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2001)03-0036-04

Hydrometallurgical Experimental Research on the Argetiferous Cobalt Ore in Jiangxi Province

WU Ping

(Chengdu Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chengdu 610041, China)

Abstract: This paper describes a hydrometallurgical process of a low-grade arsenic-bearing argetiferous cobalt flotation concentrate as a material. During the hydrometallurgical extraction, the arsenic is firstly fixed in calcines, and then arsenic removal from leaching liquor is achieved with a suitable dearsenifying agent. Purification of leaching liquor for removing heavy metal ions is performed by a method of sulphidization, and extraction separation of nickel and cobalt is performed by a method of extraction. Finally, the product of cobalt oxalate from qualified cobaltic solution is obtained. Silver is remained in the leaching residue.

Key words: cobalt concentrate; leaching; cobalt oxalate

钴是重要的战略物质,也是我国紧缺矿产资源之一。江西某地钴矿,矿石平均含Co0.209%,已开展的地质工作表明,该矿属一中型独立钴矿床,同时矿床中伴生有贵金属银,具有综合利用的价值。本文试验主要是开展钴的提取冶金工艺研究,以便为该矿的开发利用提供技术依据。

精矿,粒度为-0.074mm粒级占74.8%,试验样品化学多项分析结果见表1,试验采用的原则工艺流程见图1。

表1 试验样品化学多项分析结果(%)

元素	Co	Ni	Cu	Pb	Zn	TFe	As
含量	2.695	1.67	0.79	0.074	2.43	8.94	8.57
元素	SiO ₂	S	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Ag(g/t)	
含量	58.63	9.41	0.42	0.89	3.90	646.1	

1 试验原料及原则工艺流程

试验样品为原矿经浮选后所得的浮选钴

- 收稿日期:2001-03-09 基金项目:原地矿部定向科研基金项目(地科定97-13)
作者简介:吴萍(1959-),女,有色冶金本科,副研究员,一起一直从事提取冶金研究工作。

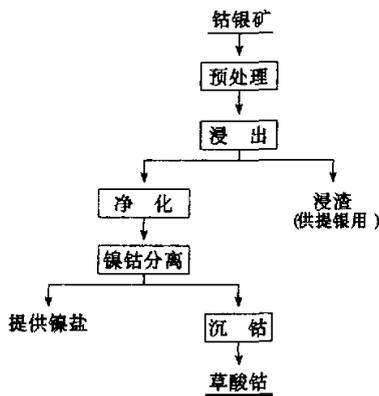


图1 原则工艺流程

2 试验方法

因浮选钴精矿中钴低而砷含量较高,用传统火法冶炼流程脱砷提钴,势必造成大量的砷挥发,污染大气。所以,我们采用配入一定比例的固砷剂后,进行固砷焙烧;焙砂经稀硫酸浸出,而贵金属银主要残留在浸出渣中待回收不被浸出,有价金属钴、镍、铜和有害元素砷、铁大部分进入浸出液中;浸出液经净化,除去铜、铅、铁、砷后,制取合格的提钴料液;用萃取剂 P507 萃取钴,实现钴、镍分离;负载有机相用盐酸反萃钴后循环使用,而反萃液除钙、镁后,用草酸沉淀得草酸钴产品。

3 试验结果与讨论

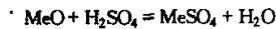
3.1 焙烧综合条件试验

在对焙烧温度、焙烧时间、固砷剂用量等影响焙烧效果的因素进行了条件试验后,确定的最佳综合条件为配料比是:钴精矿:固砷剂=1:0.12、焙烧温度 620℃、焙烧时间 2h,经连续处理几批试样后,将焙砂混匀后取样进行化学分析,焙砂中钴、砷的含量为 2.32% 和 7.40%,其收率分别为 99.44% 和 99.92%。这说明所选取的固砷剂固砷效果十分明显,钴精矿中的砷几乎全部固留于焙砂中,

而钴的损失率仅为 0.56%。

3.2 浸出综合条件试验

在湿法冶金中发生的氧化还原反应,是在水溶液中进行,因有水和氢离子参加反应,而使水溶液中的 pH 值发生变化。而 pH 值对化学反应的进行有着显著影响,为了从热力学观点研究水溶液中的化学反应及其平衡,常用 E—pH 图表示水溶液中反应物及产物间在不同电位和不同 pH 下的平衡关系见图 2。由此图可知,金属化合物或金属离子在水溶液中稳定存在的 E 及 pH 的区域,只要控制溶液中一定的 E 和 pH,就可能得到所期望的反应产物。浮选钴精矿经焙烧后为下一步采用稀硫酸溶液浸出将其转入液相创造了条件。控制溶液中一定的 E 和 pH,使其主要反应为:



据 Co—H₂O 系 E—pH 图 2 分析及探索试验获得的有关技术参数进行了浸出条件试验,以寻求最佳的浸出技术参数。选择的最优综合条件为:硫酸用量为理论量的 110%、浸出液固比 3:1、浸出时间 1.5h、浸出温度 90℃,在上述综合条件下进行多批次浸出试验,其结果见表 2。

表 2 浸出综合条件试验结果(%)

元素	浸出液		浸出渣		主元素平衡
	含量	浸出率	含量	残存率	
Co	6.19	86.87	0.38	13.13	100.00
As	16.97	81.10	1.04	17.99	99.09
Ni	1.92	57.27			
Cu	0.76	47.92			
Zn	4.09	83.84			
FeO	1.45				
TFe	2.45	13.65			
Al ₂ O ₃	0.41	5.24			
6.19					
Ag(g/t)			580.6	87.65	

从试验结果可以看出,通过采用适宜的浸出剂,控制溶液的氧化还原电位和 pH 值

及有关的浸出条件, 进行选择性的浸出, 使 86.87% 的目的元素钴进入了溶液, 杂质元素

铁、铝大部分进入浸出渣中, 同时有 87.65% 的贵金属银存留在浸出渣中待回收。

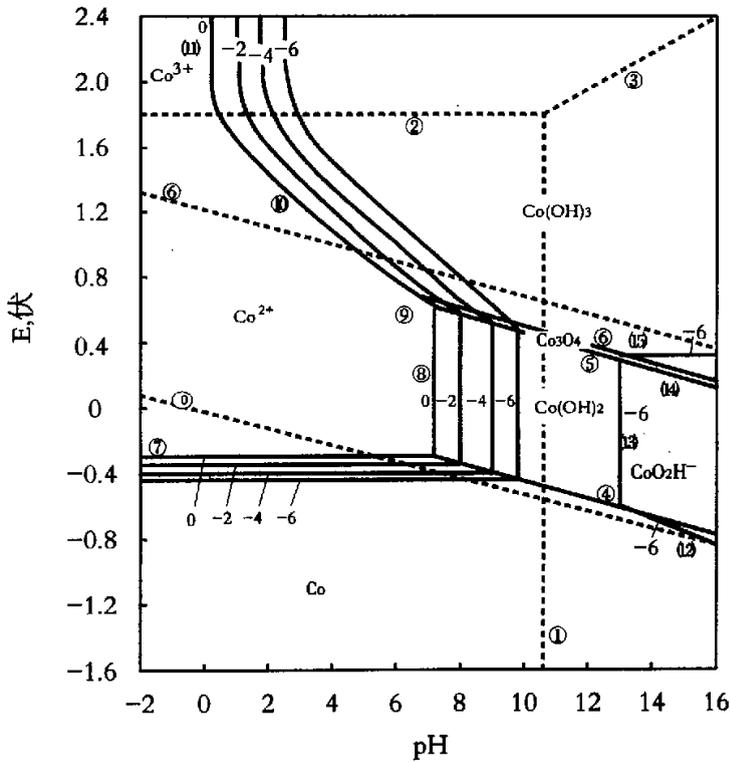


图2 Co—H₂O系 E-pH 图

3.3 净化

矿物的浸出过程是一个比较复杂的物理化学过程。在浸出剂中绝对不浸出的物质是没有的。在钴被浸出的同时, 其他杂质元素砷、铁、铜、也被浸取出来。为了获得合格的提钴溶液, 必须将溶液中的其他杂质尽可能分离出去而使其得到净化。从浸出液成分可知, 铜、铁、砷均属提钴液中的杂质元素。

3.3.1 除重金属试验

在湿法冶金中对铜镍钴离子共存的溶液常用硫化沉淀法将其分离。硫化沉淀法是基

于各种金属硫化物的溶度积不同, 因而在一定条件下可将它们分离。

经过对硫化剂选择和终点 pH 值、硫化剂用量、温度、反应时间等条件试验, 确定除重金属杂质的综合条件为: 温度 90℃、硫化剂用量为理论量的 170%、终点 pH 值 3.5、反应时间 1h。硫化沉淀试验结果: 净化液成分(g/L)为 Co4.42、Cu0.000、Pb0.003; 钴收率 96.09%。

试验结果表明, 净化液中的铜、铅含量均 < 0.005g/L, 已达到了溶液的净化要求。

3.3.2 除铁砷试验

试验采用了两段除铁、砷方法。固定条件:氧化剂用量为理论量的250%、温度80℃、反应时间1h。变化条件:Fe/As第一段为1.2,第二段为2.5。试验结果:净化液成分(g/L)为Co3.0、Fe0.0015、As0.0012;对浸出液的净化率为Fe99.60%、As99.99%;钴收率为85.15%。

试验结果说明,净化液中铁、砷含量均达到<0.005g/L的要求。就其对浸出液而言,铁、砷净化率分别达到99.60%和99.99%。

3.4 萃取、反萃

3.4.1 萃取

经过有机相浓度、pH值、温度条件试验,固定条件: $T = 30^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 、 $\tau_{\text{混}} = 5\text{min}$ 、 $\tau_{\text{澄}} = 10\text{min}$ 、 $\text{pH} = 4 \sim 5$ 、有机相浓度10%,我们进行了模拟五级逆流萃取间断试验,其试验结果见表3。

表3 萃取级数试验结果

级数	萃取液中含有量(g/L)		萃取率(%)	
	Co	Ni	Co	Ni
一级	2.62	0.012	69.31	0.58
二级	2.81	0.007	74.34	0.34
三级	2.69	0.012	71.16	0.58
四级	3.21	0.0037	84.92	0.18
五级	3.90	0.007	94.66	0.37
六级	3.90	0.005	94.16	0.26

从表3可知,钴的萃取率随着级数增加而增加,五级逆流萃取级数是否能使萃取段达到平衡,一般萃取应做到两周期。而本次试验一周期后,萃取率就达到94%。因此,理论级数选五级,实际生产级数为七级。

3.4.2 反萃

固定条件: $T = 30^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 、 $\tau_{\text{混}} = 5\text{min}$ 、 $\tau_{\text{澄}} = 10\text{min}$ 、反萃剂为:2mol/L HCl、O/A¹=2.5,进行了单级反萃取试验。结果:二级有

机相中钴含量2.81%,钴的反萃率9.35%;三级有机相中钴含量0.051%,钴的反萃率98.35%。可见,钴反萃率随萃取级数增加而提高,单级反萃时,经三级反萃取钴的反萃率达98.35%,选四级反萃即可。

3.5 制钴盐

用除钙镁后的反萃液,采用化学沉淀法在反应温度35℃~50℃条件下试制钴盐产品。所得产品与企业标准对比见表4。

表4 草酸钴产品成分(%)

成分	草酸钴	标准	成分	草酸钴	标准
Co	35.655	≥31	Cu	0.0003	0.004
Ni	0.05	0.05	Ca	0.002	0.003
Fe	0.0014	0.008	Na	0.002	0.003
Mn	0.004	0.004	H ₂ O	0.60	0.65
As	0.000185	0.002			

4 结语

(1)江西某地含钴砷矿,采用选矿浮选精矿—焙烧—浸出—净化—萃取—制钴盐的工艺流程,生产出草酸钴产品,其钴浸出率达86.87%。

(2)本工艺采用添加固砷剂焙烧方法,使砷留在焙砂中不挥发,其砷固化率达99%,克服了传统工艺中砷挥发污染大气的缺点,而浸出液中的砷,由于在净化过程中选择了适宜的脱砷剂,使钴与砷得以有效地分离。

(3)钴精矿中87.65%的银存留在浸渣中,其浸渣含银达580.6g/t,可以进一步回收利用。

参考文献:

- [1] 钮行良.从工业废渣中回收镍盐和钴盐[J].无机盐工业,1988,(2).
- [2] 刘勇.海南钴硫精矿综合利用研究[J].有色金属,1993,(1).
- [3] 包福毅.溶剂萃取在镍钴湿法冶金中应用进展[J].有色金属,1995,(2).