

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.01.003

亚铁离子加氧浸出钴中间品的钴

熊以俊,陈斌,谢欣旭,罗旋,许用华

(赣州逸豪优美科实业有限公司,江西 赣州 341000)

摘要:以钴中间品为原料,在鼓风氧化条件下,采用硫酸亚铁浸出钴中间品的钴, Fe^{2+} 能将 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} ,同时, Fe^{2+} 与氧气作用生成 FeOOH 时产生酸,产生的酸可进一步浸出钴中间品。较优的工艺条件为:温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 Fe/Co 摩尔比1.05、液固比8、浸出时间3 h、鼓风量 $8\text{ L}/\text{min}$ 、电位 285 mV ,在此条件下, Co 浸出率达到99.7%。该方法无需加酸、碱、还原试剂,环境友好,为钴中间品原料的浸出探索了一条新的解决路径。

关键词:钴中间品;亚铁;加氧;无酸;浸出

中图分类号:TF816

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)01-0014-06

Leaching of Cobalt from Cobalt Intermediate with Ferrous Ion and Oxygen

XIONG Yi-jun, CHEN Bin, XIE Xin-xu, LUO Xuan, XU Yong-hua

(Ganzhou Yihao Umicore Industrials Co., Ltd., Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Cobalt was leached from cobalt intermediate under condition of blast oxidation with ferrous sulfate. Fe^{2+} reduces Co^{3+} to Co^{2+} , and Fe^{2+} reacts with oxygen to form FeOOH , meanwhile producing acid, which can further leach cobalt intermediate. Co leaching rate is 99.7% under the optimum conditions including temperature of $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, Fe/Co molar ratio of 1.05, L/S of 8, leaching time of 3 h, air blowing volume rate of $8\text{ L}/\text{min}$, and potential of 285 mV . This method is eco-friendly without using of acid, alkali, or reductant. It provides a new solution for leaching of cobalt intermediate and removing iron from ferrous leaching solution.

Key words: cobalt intermediate; ferrous; oxygenation; acid free; leaching

钴是战略金属,广泛应用于军事、航空、新能源等领域。我国钴资源贫乏,多为伴生矿,90%以上的钴资源依赖进口。伴随着电池、硬质合金、工业催化等行业的发展,我国钴消耗量逐年增加^[1-2]。粗制氢氧化钴、碳酸钴等湿法冶炼中间品是目前刚果(金)钴铜矿石深加工产品的主要形式之一,也是我国今后从非洲进口的主要钴原料。因此,钴中间品原料中有价金属的综合利用受到了广泛的关注。

钴中间品原料的处理工艺大多为湿法浸出工艺,常规采用无机酸(盐酸、硫酸、硝酸等)或有机酸(柠檬酸、苹果酸、乳酸等)和还原剂(双氧水、亚硫酸钠、葡萄糖等)^[3]。例如,刁微之等^[4]采用硫酸和亚硫酸钠作为浸取剂;文定强^[5]采用硫酸和锰粉作为浸取剂。另外,肖彩霞等^[6]采用氨水和铵盐作为浸取剂,并对浸出技术进行了阐述。以上处理工艺虽然具有较高回收率,但工艺流程长、酸碱消耗高、处理成本

收稿日期:2021-09-16

基金项目:江西省赣州市科技计划资助项目(赣市科发[2018]50号);江西省重点新产品计划项目(20111CX18600)

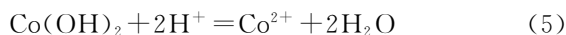
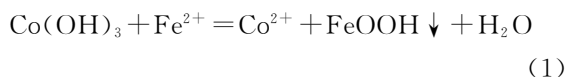
作者简介:熊以俊(1969-),男,江西赣州人,教授级高级工程师;通信作者:许用华(1979-),男,江西吉安人,高级工程师

高,生产过程中不可避免产生二氧化硫或氨气等气体,污染环境,危害人体健康。如果浸出过程条件控制不当,浸出液中易产生含硅的胶状物,导致过滤困难,降低钴回收率,严重影响钴冶炼正常生产的进行。因此,寻求一条绿色高效的钴中间品浸出工艺非常必要。本文采用硫酸亚铁鼓风氧化浸出粗制氢氧化钴,以期能为钴中间品绿色高效浸出提供依据。

1 试验部分

1.1 试验原理

Fe^{2+} 具有还原性,可直接将 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} ,生成针铁矿,见式(1);同时在鼓风条件下,与 O_2 发生氧化反应生成 Fe^{3+} ,见式(2); Fe^{3+} 水解生成针铁矿,产生酸,见式(3);式(2)与式(3)可合并为式(4);式(4)产生的酸进一步与 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 发生中和反应,见式(5);式(1)和式(5)实现了粗制氢氧化钴的浸出。



1.2 试验原料

试验用原料为刚果(金)粗制氢氧化钴,化学成分(%): H_2O 12.49、Co 37.39、Cu 0.71、Ni 0.10、Zn 0.18、Mg 6.79、Mn 2.31、Ca 0.53、Fe 2.34、 SO_4^{2-} 15.44、Si 2.80。其激光粒度仪检测结果(图 1a)显示, $D_{10} = 7.90 \mu\text{m}$, $D_{50} = 26.41 \mu\text{m}$, $D_{90} = 52.32 \mu\text{m}$ 。XPS 分析结果(图 1b~1e)显示,Co 的化合价为+2 价和+3 价,Mn 的化合价为+2、+3 价和+7 价、Fe 的化合价为+2 价、+3 价。试验用辅料为工业七水硫酸亚铁,Fe 含量为 20.22%。

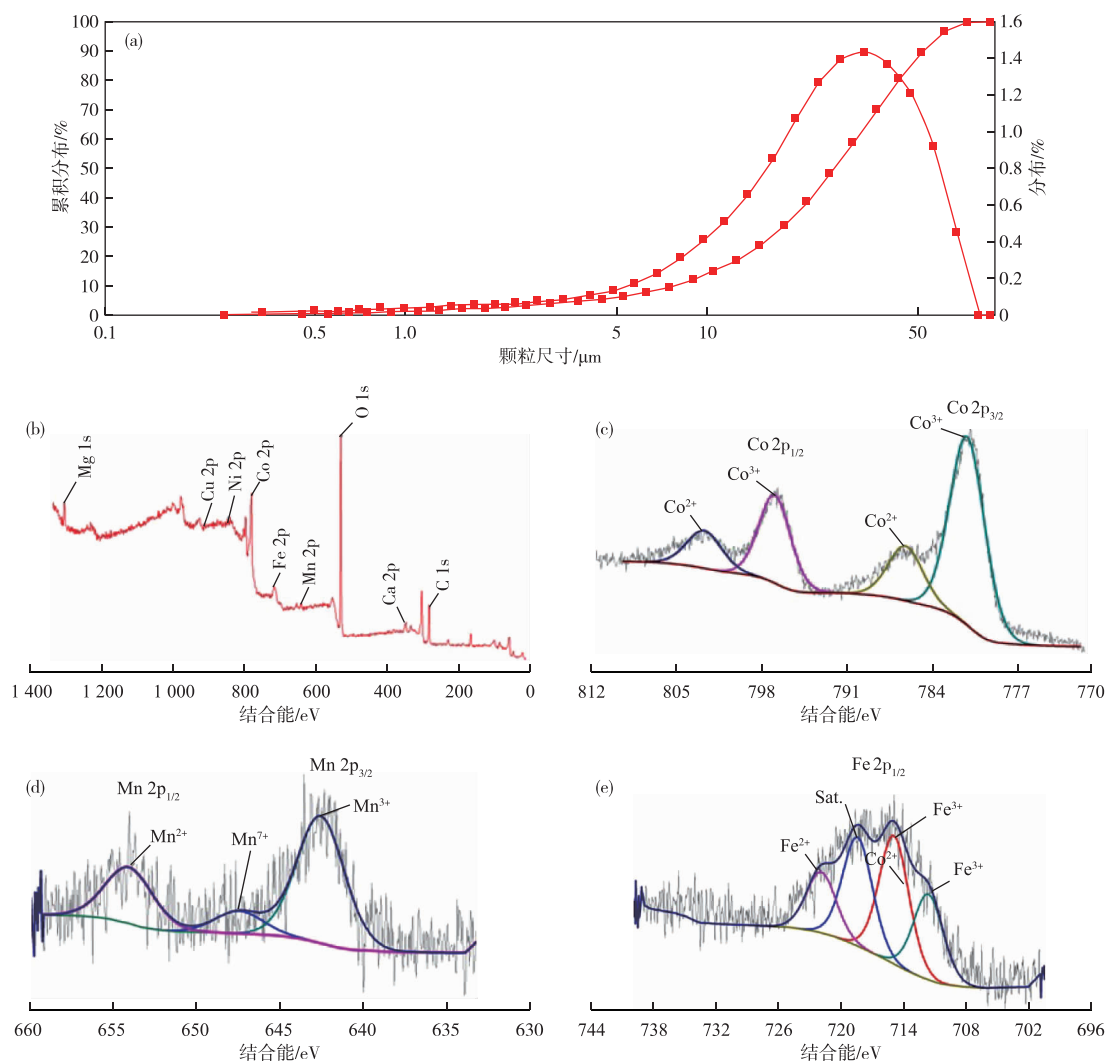


图 1 粗制氢氧化钴粒度分布和 XPS 分析

Fig. 1 Particle size distribution and XPS analysis of crude cobalt hydroxide

1.3 试验方法

浸出反应在 2 L 烧杯内进行,称取一定质量的粗制氢氧化钴、七水硫酸亚铁,然后加入一定体积的水,搅拌、加热反应体系,升温到预定温度,持续鼓入空气直至浸出过程完成。采用真空抽滤,浸出液取样分析金属离子浓度,浸出渣洗涤后烘干称重,送样检测金属含量,以渣计计算 Co 浸出率。

1.4 分析方法

采用化学滴定法测定原料、浸出液中的 Co 含量,采用原子吸收光谱法测定浸出渣中的钴含量;采用光电子能谱仪(Thermo Fisher ESCALAB 250Xi)检测元素的价态;采用 X 射线仪(BRUKER D8 Advance)检测原料与浸出渣的物相;采用实验室 pH 计(FE20)监测溶液的 pH 和电位。

2 试验结果与讨论

2.1 温度对浸出的影响

在水与粗制氢氧化钴质量比(以下简称液固比)10、硫酸亚铁与氢氧化钴摩尔数之比(以下简称 Fe/Co 摩尔比)1、浸出时间 2 h、鼓风量 6 L/min、电位 300 mV 的条件下,浸出温度对钴浸出的影响见图 2。从图 2 可知,钴浸出率随温度的升高而升高,在 80 ℃时浸出率已达 92%,继续升高温度至 90 ℃时,钴浸出率相对 80 ℃只增加了 0.3 个百分点,综合浸出效果和节能考虑,选择 80 ℃作为浸出温度。

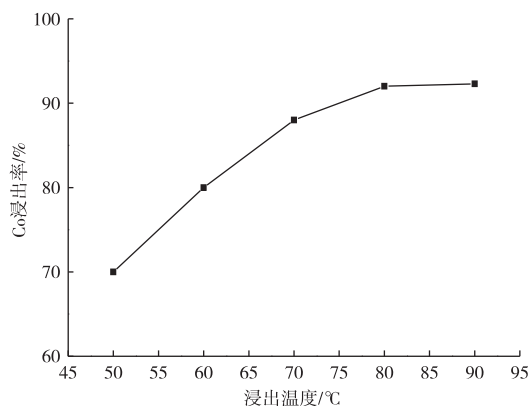


图2 浸出温度对 Co 浸出率的影响

Fig. 2 Effect of leaching temperature on Co leaching rate

2.2 Fe/Co 摩尔比对浸出的影响

在浸出温度 80 ℃、液固比 10、浸出时间 2 h、鼓风量 6 L/min、电位 300 mV 的条件下,Fe/Co 摩尔比对钴浸出的影响见图 3。从图 3 可知,当 Fe/Co 摩尔比为 1.05 时,Co 浸出率为 90.5%,Fe/Co 摩尔

比增加至 1.15,相比 Fe/Co 摩尔比 1.05 时,钴浸出率只增加了 0.7 个百分点。当 Fe/Co 摩尔比小于 1 时,浸出体系中 Fe 量不足,产生的酸无法实现高的浸出率;当 Fe 过量时,滤液中有较多的 Fe^{2+} ,需继续鼓风氧化除 Fe,既浪费了硫酸亚铁原料,又增加了工艺时间,不可取。Fe/Co 摩尔比宜选择 1.05。

试验结果表明,Fe/Co 摩尔比会影响体系的最终 pH。当 FeSO_4 不足时,体系的 pH 一直保持在 5.0 左右。当 FeSO_4 过量时,在浸出末期,随着粗制氢氧化钴的浸出,体系 pH 逐渐下降,原因是 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 并生成沉淀的过程中产生了 H^+ ,使 pH 下降。因此,pH 的变化可作为浸出反应结束的判断依据。

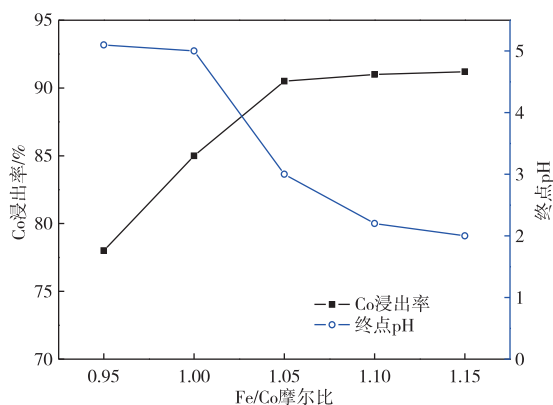


图3 Fe/Co 摩尔比对 Co 浸出率和终点 pH 的影响

Fig. 3 Effects of Fe/Co molar ratio on Co leaching rate and end point pH value

2.3 液固比对浸出的影响

在温度 80 ℃、Fe/Co 摩尔比 1.05、浸出时间 2 h、鼓风量 6 L/min、电位 300 mV 的条件下,液固比对钴浸出率的影响见图 4。从图 4 可知,Co 浸出率随液固比升高而升高,液固比 4~8 时,液固比每增加 2,Co 浸出率约增加 5 个百分点;液固比大于 8 后,液固比每增加 2,Co 浸出率只增加约 0.5 个百分点。较高的液固比降低了产能和 Co 浓度,并产生更多的废水,因此液固比可选择 8。

2.4 浸出时间对浸出的影响

在温度 80 ℃、Fe/Co 摩尔比 1.05、液固比 8、鼓风量 6 L/min、电位 300 mV 的条件下,浸出时间对钴浸出的影响见图 5。从图 5 可知,当浸出时间为 3 h 时,Co 浸出率达到 96.0%;继续延长浸出时间到 5 h,与浸出时间 3 h 相比,Co 浸出率只增加 0.8 个百分点,综合考虑浸出效果和生产效率,浸出时间可选择 3 h。

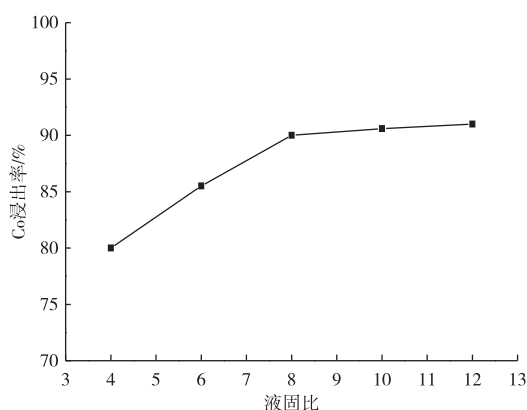


图4 液固比对Co浸出率的影响

Fig. 4 Effect of L/S on Co leaching rate

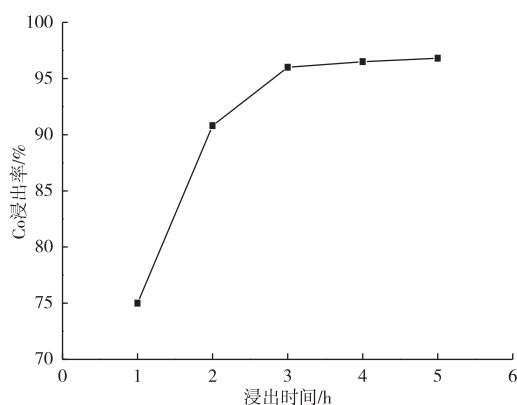


图5 浸出时间对Co浸出率的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on Co leaching rate

2.5 鼓风量对浸出的影响

在温度 80 ℃、Fe/Co 摩尔比 1.05、液固比 8、浸出时间 3 h、电位 300 mV 的条件下,鼓风量对浸出的影响见图 6。从图 6 可知,当不鼓风时,Co 浸出率只有 24.27%,鼓风后 Co 浸出率大幅度提高,当鼓风量为 8 L/min 时,浸出率达到 99.0%。当鼓风量为 10 L/min 时,与鼓风量 8 L/min 时相比,浸出率只比提高了 0.5 个百分点。大的鼓风量需要更大功率的风机,并容易使体系降温,从节能和浸出效果综合考虑,鼓风量可选择 8 L/min。

当不鼓风时,约有四分之一的 Co 浸出。主要原因在于,硫酸亚铁溶液呈弱酸性(浸出体系 pH 小于 6), Fe^{2+} 与 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 发生氧化-还原反应,生成可溶的 Co^{2+} 和含 Fe 沉淀,但钴中间品中 Co^{3+} 含量较少,导致 Co 的浸出率较低。

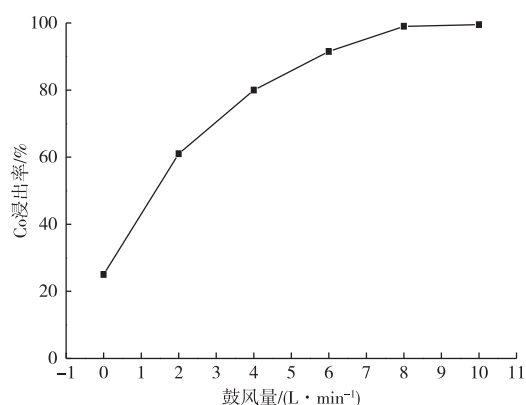


图6 鼓风量对Co浸出率的影响

Fig. 6 Effect of blast flow on Co leaching rate

2.6 电位和 pH 对浸出的影响

根据图 7 所示的 Co- H_2O 系 E-pH 图,为了使 Co 以 Co^{2+} 离子形态存在溶液中,需选择合适的电位和 pH。在温度 80 ℃、Fe/Co 摩尔比 1.05、液固比 8、浸出时间 3 h、鼓风量 8 L/min 的条件下,研究了电位对 pH、Co 浸出率、浸出液中 Si 浓度和过滤时间的影响。

电位对 pH、Co 浸出率见图 8a 与图 8b。从图中可知,pH 与电位几乎呈线性关系,pH 随电位升高而降低。Co 浸出率随电位升高而升高,当电位为 285 mV 时,Co 浸出率达到 99.7%;继续提高电位后,Co 浸出率基本不变化。同时考虑到电位太高(即 pH 太低),需提高滤液的 pH 后才能萃取,因此将电位控制在 285 mV 左右(pH=3 左右)。影响体系 pH 的因素主要有两个:一是氧气将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后,生成的 Fe^{3+} 在水解时产生 H^+ ,导致 pH 下降(电位升高);二是 H^+ 与 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 反应,导致 pH 升高(电位下降)。因此,将全部硫酸亚铁加入并鼓风,再按一定速度加入粗制氢氧化钴,可以控制体系中的 pH 和电位。

电位对浸出液中 Si 浓度和过滤时间的影响见图 8c 与图 8d。从图中可知,电位在 180~360 mV 时,Si 浓度与过滤时间随电位的升高而增加,其中 Si 浓度从 0.02 g/L 增加到 0.148 g/L,过滤时间从 29 min 增加到 60 min。过滤难易程度通常与是否生成胶体及胶体含量有关,当电位升高时,更多的 Si 以硅胶的形式存在,增加了过滤难度,这与文献^[7]报道的结果接近。

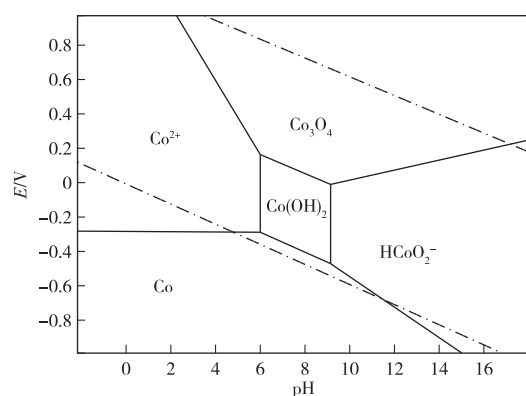
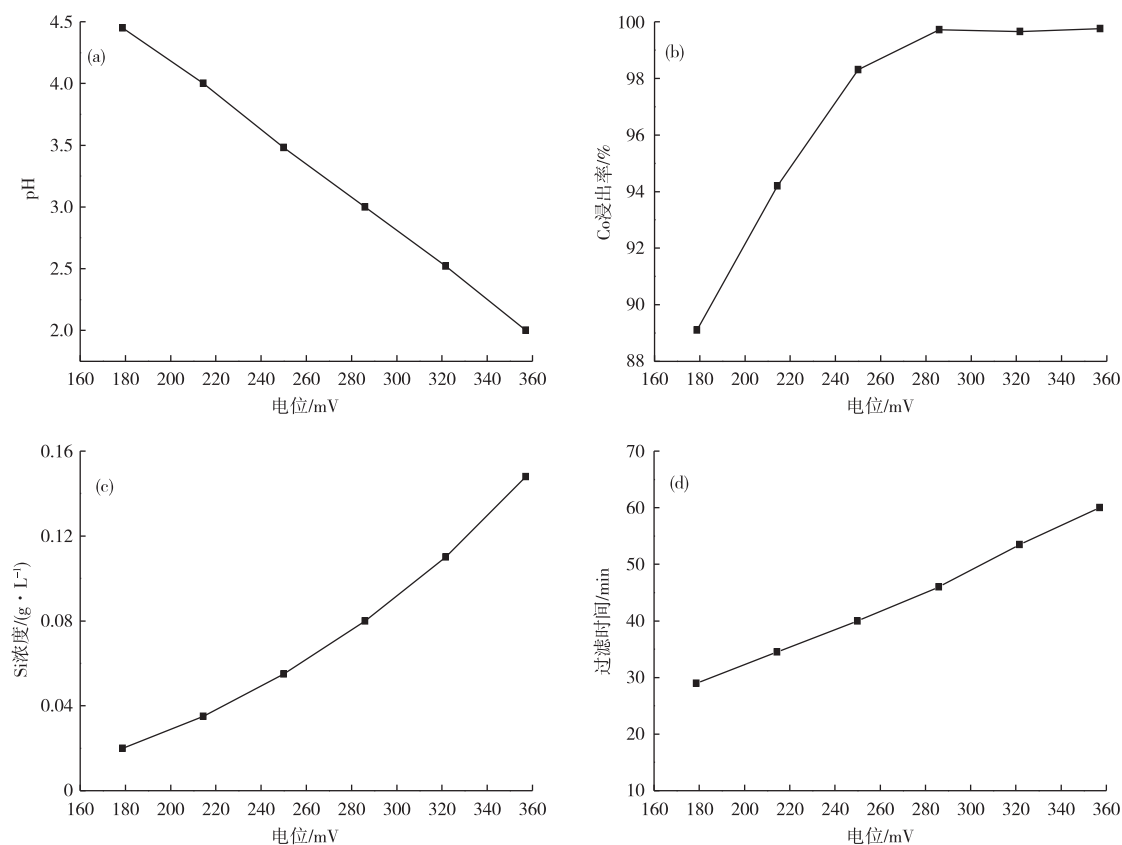
图7 Co-H₂O系 E-pH图(25 °C)^[8]Fig. 7 E-pH diagram of Co-H₂O system (25 °C)^[8]

图8 电位对浸出的影响

Fig. 8 Effects of potential on leaching

2.7 XRD 分析

用XRD分析了粗制氢氧化钴原料和浸出渣的物相,结果见图9。从图9可知,在原料中主要含有以二价形式存在的氢氧化亚钴和三价形式存在的氢氧化钴;浸出渣中Fe主要以 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (即针铁矿 FeOOH)形式存在。这表明,在浸出过程中,主要反应产物为针铁矿,具有良好的过滤性能,这与文献^[9]报道的现象一致。

2.8 验证试验

依据上述单因素试验的结果,得到较优的试验参数:温度80 °C、Fe/Co摩尔比1.05、液固比8、电位285 mV、浸出时间3 h、鼓风量8 L/min。在此优化条件下进行3次综合平行试验,Co浸出率分别为99.72%、99.58%、99.80%,平均达到99.70%。

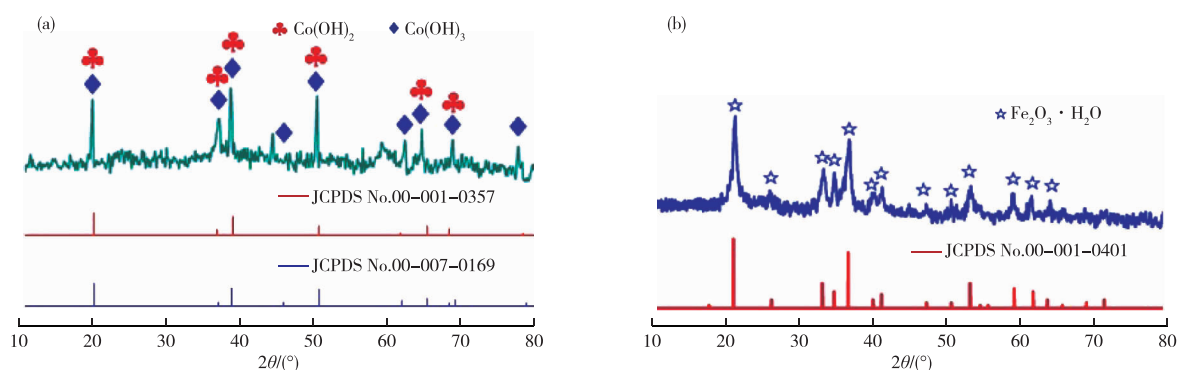


图 9 原料(a)和浸出渣(b)的 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of raw material (a) and leaching residue (b)

3 结论

1) 硫酸亚铁在鼓风条件下可实现钴中间品钴的浸出。

2) 较优的工艺条件为: 温度 80 ℃、Fe/Co 摩尔比 1.05、液固比 8、电位 285 mV、浸出时间 3 h、鼓风量 8 L/min, 在此条件下, Co 浸出率达到 99.70%。

3) 本浸出方法不用另加酸、碱和还原剂, 环境友好, 为钴中间品的浸出探索了一条新的解决路径。

参考文献

- [1] 吴巍, 张洪林. 废镍氢电池中镍、钴和稀土金属回收工艺研究[J]. 稀有金属, 2010, 34(1): 79-84.
WU W, ZHANG H L. Recovery of Ni, Co, rare earth from waste MH-Ni battery[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2010, 34(1): 79-84.
- [2] 周应华, 江少卿. 刚果(金)铜钴矿业开发形势[J]. 地质与勘探, 2010, 46(3): 525-530.
ZHOU Y H, JIANG S Q. Situation of copper-cobalt mine development in Congo (DRC) [J]. Geology and Exploration, 2010, 46(3): 525-530.
- [3] 周文波, 程晖, 徐敏, 等. 磁场强化废旧锂电池正极粉中钴浸出的研究[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(1): 127-131.
ZHOU W B, CHENG H, XU M, et al. Study on magnetic field intensification of cobalt leaching from anode powder of used lithium battery[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(1): 127-131.
- [4] 刁微之, 徐远志, 马启坤, 等. 粗氢氧化钴中钴的提取工

艺及生产实践[J]. 云南冶金, 2001, 30(2): 31-35, 45.

- DIAO W Z, XU Y Z, MA Q K, et al. Technology and production practice of cobalt extraction from crude cobalt hydroxide[J]. Yunan Metallurgy, 2001, 30(2): 31-35, 45.
- [5] 文定强. 刚果(金)高铅钴中间品选择性浸出钴的试验研究[J]. 世界有色金属, 2019(10): 152-154.
WEN D Q. Study on selective leaching cobalt from rich lead-cobalt intermediate from Congo (DRC) [J]. World Nonferrous Metals, 2019(10): 152-154.
- [6] 肖彩霞, 薛廉吉. 粗制钴盐常压氨浸工艺研究[J]. 有色设备, 2019(4): 16-19, 65.
XIAO C X, XUE L J. Research on the ammonium leaching process of crude cobalt salt at atmospheric pressure [J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2019(4): 16-19, 65.
- [7] 林祚彦, 华一新. 高硅氧化锌矿硫酸浸出的工艺及机理研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2003(5): 9-11, 23.
LIN Z Y, HUA Y X. Technology and mechanism study on leaching high silicon zinc oxide ore with sulfuric acid[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2003(5): 9-11, 23.
- [8] 何焕华, 蔡乔方. 中国镍钴冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 314.
HE H H, CAI Q F. China Nickel Cobalt Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 314.
- [9] 吴远桂, 谈定生, 丁伟中, 等. 针铁矿法除铁及其在湿法冶金中的应用[J]. 湿法冶金, 2014, 33(2): 86-89.
WU Y G, TAN D S, DING W Z, et al. Goethite process for removing of iron in hydrometallurgy [J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(2): 86-89.