

刚果(金)某铜钴矿中铁渣浆化洗涤工艺 试验研究

李永伟, 梁小军, 倪捷, 刘聪, 邵腾飞, 朱国辉

(北方矿业有限责任公司, 北京 100053)

[摘要] 某地区的铜钴矿经过浸出、铜萃取后, 所得的萃余液中铁、锰含量较高, 直接沉淀钴会影响氢氧化钴产品的纯度, 因此采用中和沉淀法除铁。针对中和过程产生的铁渣, 采用浆化洗涤的方法降低渣中的钴含量, 进行铁渣浆化洗涤工艺条件单因素和正交试验, 分析不同洗涤水、反应终点 pH 值、时间及液固比对除铁渣中钴洗涤效率、铁浸出率的影响。结果表明, 采用沉钴贫液进行洗涤, 控制反应终点 pH 值 3、液固比 5:1、洗涤时间 30 min, 获得的铁渣含钴量低于 0.1%, 钴洗涤效率达到 85%, 铁浸出率低于 10%。

[关键词] 中和沉淀; 铁渣洗涤; 渣含钴; pH 值; 浆化; 水平衡

[中图分类号] TF811 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2025)01-0049-06

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.01.008

0 引言

钴因其卓越的物理、化学及机械性能, 在众多工业领域如合金制造、磁性材料、锂离子电池及催化剂生产中展现广泛应用价值, 尤其近年来锂离子电池技术迅猛发展, 进一步推动了钴需求的快速增长^[1]。湿法冶金工艺因具有成熟度高、金属回收率高、环境友好及产品方案灵活等优势, 被视为处理铜钴氧化矿的优选工艺之一^[2]。刚果(金)东南部的加丹加高原蕴藏着丰富的铜钴资源, 是全球铜与钴金属的重要产地^[3-4]。该地区的钴资源主要以铜钴共生氧化矿形式存在。铜钴矿经过浸出、铜萃取后, 所得的萃余液中铁、锰含量较高, 直接沉淀钴会影响氢氧化钴产品的纯度, 导致杂质含量上升。因此, 在沉钴前需进行除杂操作, 以去除铁、锰等杂质离

子^[5]。当前, 刚果(金)的大多数铜钴冶炼厂采用中和水解法进行除杂, 使用生石灰作为中和剂^[6]。此方法虽工艺简便、操作便捷, 但易产生无定形氢氧化铁细微颗粒, 导致过滤性能不佳, 且在水解沉淀过程中会吸附大量钴金属, 造成溶液中有价值金属的损耗^[7-9]。

众多技术人员针对除杂过程中产生的铁渣开展了浆化洗涤方面的相关研究。曾辉^[10]对黄铜铁钒法除铁过程产生的铁渣进行了浆化洗涤, 先后在两级逆流洗涤、终点 pH = 2、浆化时间 1 h 及混酸条件下, 洗涤后铁渣含钴量降低至 0.7% 左右, 且此方法适用于高铁高钴浓度体系, 工艺条件要求高, 反应时间太长。李淑梅等^[11]针对刚果(金)某低钴浓度铜萃余液的除铁处理进行了研究, 采用 1:1 的固液比对除铁渣进行两次洗涤, 首次使用 pH 为 2~3 的稀硫酸溶液, 第二次则使用自来水, 钴的损失率低于 1%, 但未考虑铁渣洗涤过程中铁的反洗率及水平衡问题。夏毅等^[12]以 Na₂SO₃ 作为添加剂对黄铜铁钒渣的洗涤过程进行了研究, 铁渣含钴量仅降低 0.3%, 但 Na₂SO₃ 成本较高, 且仅对反应终点 pH 值范围进行研究。

在铁渣浆化洗涤过程中, 若铁渣浸出率过高, 大量铁离子进入生产系统, 将占用除铁工序通量并增加中和剂消耗。为了进一步降低铁渣含钴量, 最大限度减少洗涤过程中铁的浸出, 避免大量铁离子进入沉钴前液影响粗制氢氧化钴产品质量, 本文提出

[收稿日期] 2024-09-22

[作者简介] 李永伟(1992—), 男, 山东沂水人, 本科, 中级工程师, 主要从事铜、钴等有色金属冶炼工艺管理工作。

[引用格式] 李永伟, 梁小军, 倪捷, 等. 刚果(金)某铜钴矿中铁渣浆化洗涤工艺试验研究[J]. 绿色矿冶, 2025, 41(1): 49-54.

LI Yongwei, LIANG Xiaojun, NI Jie, et al. Experimental study on the slurry washing process of iron slag from copper-cobalt ore in DRC[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(1): 49-54.

了利用沉钴后液进行铁渣浆化洗涤,避免新水用量过大对生产系统水平衡产生影响,同时控制洗涤后液酸度及钴含量与除铁后液成分相近,可直接泵送至沉钴工段进行处理。研究洗涤过程中不同洗涤水、反应终点 pH 值、时间及液固比对除铁渣中钴回收率、铁浸出率的影响。

1 试验

1.1 试验原料

试验所用的除铁渣取自刚果(金)卢阿拉巴省某铜钴矿区,是此区域铜钴氧化矿经过碎磨、浸出、萃取以及除铁工序加工后得到的滤饼固态渣,其主要化学成分见表 1。

表 1 除铁渣主要成分(质量分数) %

成分	Co	Fe	H ₂ O
含量	0.63	2.81	42.9

分析除铁渣中钴损失的原因主要为:中和水解法产生的除铁渣多为胶体沉淀,其表面疏松且存在部分孔隙,当溶液中钴离子浓度较高时,产生吸附导致钴损失;其次在中和剂生石灰料浆添加的过程中,会不可避免地发生局部过碱现象,导致部分钴离子以氢氧化钴形式沉淀进入铁渣中;另外还存在部分钴弥散分布在 Fe(OH)₃ 形成过程中,在 Fe(OH)₃ 晶格的构建过程易夹带部分钴离子,使其嵌入晶格,这部分钴很难被洗脱下来,称为不溶固相钴^[13]。

为探究除铁渣中钴的存在形式,分别在使用生产水不加酸及控制洗水反应终点 pH 为 1.5 的情况下,控制液固比 10:1、反应时间 60 min,对除铁渣进行充分洗涤,探究液相吸附夹带的钴、局部 pH 过高导致的钴损失量和不溶固相钴的含量及分布,得到除铁渣中钴的存在形式,分析结果见表 2。

表 2 铁渣中钴存在形式分析结果

类别	含量/%	分布率/%
液相吸附夹带的钴	0.04	7.13
局部过碱生成的钴	0.53	84.74
不溶固相的钴	0.05	8.13
总量	0.63	100

由表 2 可知,局部过碱造成的钴损失占渣含钴总量的 84.74%,液相吸附夹带的钴损失占 7.13%,以不溶固相存在的钴量仅占 8.13%。总体来看,局部过碱生成的氢氧化钴与液相夹带损失的钴约占铁

渣中钴总量的 92%,这部分钴可通过加酸浆化洗涤的工艺进行回收。

浆化洗涤试验用水分别选用生产水、尾矿回水、沉钴贫液。其主要化学成分见表 3。

表 3 各洗涤水主要化学成分 g/L

样品	Co	Fe	Mg	pH [*]
生产水	0.01	0.01	0.06	7.05
尾矿回水	0.53	0.01	3.80	3.80
沉钴贫液	0.01	0.01	14.2	8.14

注:pH 值为无量纲。

洗涤用酸为 98% 浓硫酸(H₂SO₄),其余所用试剂全部为分析纯试剂。

1.2 试验方法

通过控制洗涤水与铁渣液固比,在一定搅拌强度下,通过缓慢添加硫酸以控制洗涤 pH 值,对铁渣进行充分浆化洗涤,目的是使铁渣与洗水充分接触,使整个洗涤体系相对稳定,缓解局部浸出的情况,将渣中的氢氧化钴、溶液夹带的钴离子转移至洗水中,提高钴回收率的同时避免渣中铁的浸出。在洗涤过程中,利用在线 pH 计实时监测溶液的 pH 值。当 pH 值达到设定值并维持一段时间后,通过压滤机进行分离,得到滤液与洗涤后的除铁渣。分析滤液的铁、钴含量,而滤饼则经过少量纯水淋洗后,在电热鼓风干燥箱中进行烘干,最后制样并进行检测分析。通过分析检测洗涤后液中铁和钴元素的含量,按式(1)和(2)计算钴洗涤效率与铁浸出率。

$$\omega_{\text{Co}} = \frac{\rho' M - \rho_1 M_1}{\rho' M} \times 100\% \quad (1)$$

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{\rho'' M - \rho_2 M_1}{\rho'' M} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ω_{Co} 为钴的洗涤效率,%; ω_{Fe} 为铁浸出率,%; ρ' 和 ρ'' 分别代表除铁渣中钴与铁的初始含量,%; ρ_1 和 ρ_2 分别为洗涤后经固液分离得到的固体渣中钴与铁的含量,%; M_1 和 M 分别为浆化洗涤后经固液分离得到的固体渣重量和洗涤前铁渣的重量。

通过对铁渣浆化洗涤工艺进行单因素条件试验,初步得出较佳工艺控制参数。为进一步优化工艺,随后进行多因素正交试验,以此获得铁渣浆化洗涤的最佳因素水平组合。针对最优水平组合,进行重复验证试验,以确保其复现性和稳定性。

1.3 主要设备及分析仪器

试验主要设备及分析仪器见表 4。

表4 工业生产主要设备及分析仪器

序号	设备名称	规格	数量/台
1	铁渣洗涤压滤机	700 m ²	2
2	铁渣洗涤压滤给料泵	Q = 200 m ³ /h, H = 65 m, 110 kW, 变频	3
3	铁渣洗涤浆化槽	φ4 500 mm × 4 500 mm 碳钢衬耐磨玻璃钢	2
4	铁渣压滤给料泵	Q = 200 m ³ /h, H = 65 m, 110 kW, 变频	3
5	搅拌装置	30 kW, 材质 316L	2
6	原子吸收分光光度计	ICE3300AA	1
7	可见分光光度计	VIS-7220G	1
8	台式 pH 计	PHS-3E	1
9	分析天平	ME204/02	1
10	电热鼓风干燥箱	MX841-7	1
11	多功能真空过滤机	RK/ZL-φ260 mm	1

2 结果与讨论

2.1 铁渣浆化洗涤条件单因素试验

2.1.1 不同洗水的影响

铜钴湿法冶炼厂的水系统大多面临水膨胀问题,除磨矿系统需要添加新水外,冷却塔补水、电积系统槽面冲洗水等用水点的需求,亦导致新水补入量增加。水系统膨胀,造成排尾水量增多,尾矿库容积增大以及渣库环保投入增多等一系列问题。因此,针对添加新水易导致系统水膨胀等问题,本文在液固比 5:1、终点 pH = 3、反应时间 30 min 条件下,分别考察了使用尾矿回水、沉钴贫液、生产水,对钴洗涤效率、铁浸出率的影响,结果见表 5。

表5 不同洗水的影响

洗涤水	钴洗涤效率/%	铁浸出率/%
生产水	86.73	8.12
尾矿回水	73.11	12.89
沉钴贫液	87.12	8.45

从表 5 可以看出,沉钴贫液洗涤效果与生产水洗涤效果相近,铁渣内钴离子经洗涤后大部分进入洗水内,钴洗涤效率均高于 85%,渣含钴量基本稳定在 0.1% 以下;另因尾矿回水存在部分钴离子,在洗涤过程中,抑制了金属钴的洗涤效率,洗涤效果较生产水及沉钴贫液较差。故综合考虑系统水平衡,避免出现水膨胀等问题,铁渣浆化洗涤用水选择沉钴贫液。

2.1.2 反应终点 pH 的影响

pH 是铁渣浆化洗涤降低含钴量的重要影响因素,pH 值越低,铁渣内吸附夹带和因局部过碱而产生的氢氧化钴就越容易被反溶。然而,随着体系 pH 值的降低,也会导致铁渣中铁离子的溶解率增大,将铁离子重新引入系统内,给后续沉钴工序带来额外挑战,并对粗制氢氧化钴产品品质产生影响。在浆化洗涤时间 30 min,液固比 5:1 的条件下,使用沉钴贫液进行洗涤,改变反应过程终点 pH 值以考察对渣含钴量及渣含铁量的影响,结果如图 1 所示。

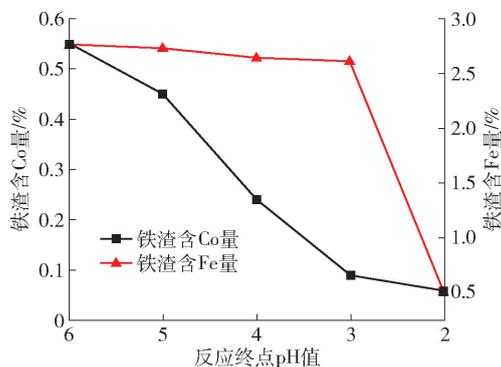


图1 反应终点 pH 的影响

由图 1 可以看出,pH 值对洗涤过程中渣含钴量的影响较为显著。随着反应终点 pH 值由 6 降至 3,渣含钴量从 0.55% 降低至 0.09%,渣含铁量缓慢降低;当 pH 值继续降低至 2 时,渣含钴量降低略微降低至 0.06%,渣含铁量快速由 2.61% 降至 0.51%。一方面为了避免氢氧化铁反溶浸出,另一方面反应终点 pH 值达到 3 后,渣含钴量降低并不显著,因此,铁渣浆化洗涤反应终点 pH 值选择为 3。

2.1.3 液固比的影响

液固比是影响洗涤效率的重要因素,在洗涤过程中,随着液固比的增加,洗水与铁渣的接触面积增大,有利于增强两者的混合程度,进而提高洗涤效率。设定浆化时间 30 min,控制反应终点 pH 值为 3,使用沉钴贫液进行洗涤,改变洗涤过程液固比以考察对渣含钴及渣含铁的影响,结果如图 2 所示。

从图 2 可知,渣含钴量及渣含铁量随着洗涤液固比逐步增加而逐渐降低。当液固比由 1:1 增大至 5:1 时,渣含钴量由 0.42% 降低至 0.09%,此后继续增大液固比至 9:1,渣含钴量略微降低至 0.07%;而在液固比为 1:1 和 5:1 时,渣含铁量分别为 2.73% 和 2.61%,进一步增大固液比至 9:1,渣含铁量降低至 2.51%。洗涤水添加量过大,会导致洗水钴含量

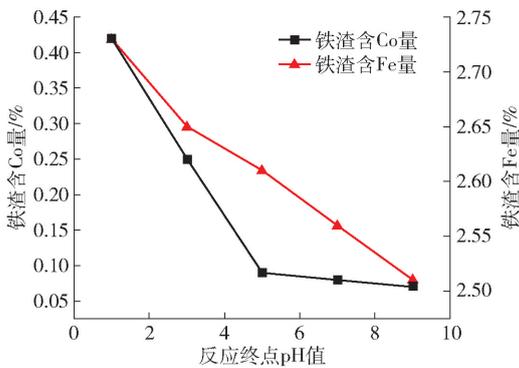


图2 液固比的影响

较低且会产生水膨胀等问题,因此,综合考虑渣含钴量、渣含铁量及水平衡等问题,铁渣浆化洗涤液固比选择为5:1。

2.1.4 浆化洗涤时间的影响

使用生产水进行洗涤,控制铁渣浆化洗涤液固比为5:1、反应终点pH值为3,考察浆化时间对浆化洗涤效果的影响,结果如图3所示。

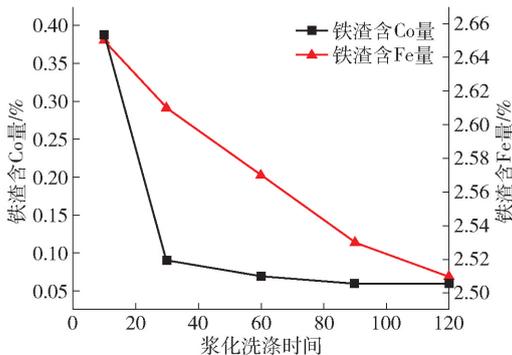


图3 洗涤时间的影响

从图3可知,渣含钴量及渣含铁量随着洗涤时间的延长而逐渐降低。当洗涤时间由10 min增加至30 min时,渣含钴量由0.39%降低至0.09%;此后继续延长洗涤时间至120 min,渣含钴量变化趋于平稳,仅降低至0.06%;而渣含铁量随洗涤时间的延长而逐渐降低,在洗涤时间为10 min时,渣含铁量为2.65%;当洗涤时间延长至120 min时,渣含铁量降低至2.51%。因此,综合考虑渣含钴量、渣含铁量及除铁压滤机作业周期,铁渣浆化洗涤时间选择为30 min。

2.2 正交试验考察

2.2.1 正交试验水平设计

依据上述单因素试验的结果,为了进一步探究并确定影响铁渣浆化洗涤效果的关键因素,设计进行正交试验,并确定各试验因素及其对应水平,具体见表6。

表6 正交试验因素及水平设计

水平	反应终点pH值(A)	浆化时间(B)/min	液固比(C)
1	2.5	15	3
2	3	30	5
3	3.5	45	7

2.2.2 正交试验方案及分析

选用 $L^9(3^4)$ 正交表来设计本试验进行试验,分别以铁渣中钴含量与铁含量为考核指标,使用沉钴贫液进行洗涤,以较低的渣含钴量及较高的渣含铁量为优选指标。具体试验方案及结果见表7。

表7 正交试验方案极差分析结果

试验号	因素			试验结果	
	反应终点pH值(A)	浆化时间(B)/min	液固比(C)	渣含Co量/%	渣含Fe量/%
1	1	1	1	0.25	2.82
2	1	2	2	0.21	1.95
3	1	3	3	0.12	1.35
4	2	1	3	0.34	2.93
5	2	2	1	0.20	2.65
6	2	3	2	0.09	2.49
7	3	1	2	0.38	3.17
8	3	2	3	0.10	2.61
9	3	3	1	0.24	2.57
K_1	0.580	0.970	0.690		
K_2	0.630	0.510	0.680		
K_3	0.720	0.450	0.560		
渣含钴量	k_1	0.193	0.323	0.230	$Z_1 = 1.88$
	k_2	0.210	0.170	0.227	
	k_3	0.240	0.150	0.187	
	R	0.047	0.173	0.043	
K_1	6.120	8.920	8.040		
K_2	8.070	7.210	7.610		
K_3	8.350	6.410	6.890		
渣含铁量	k_1	2.040	2.973	2.680	$Z_2 = 22.54$
	k_2	2.690	2.403	2.537	
	k_3	2.783	2.137	2.297	
	R	0.743	0.837	0.383	

从表7可以看出,对于铁渣中的钴含量,各因素的影响显著性优先顺序为:浆化时间>反应终点pH值>液固比。根据极差分析的结果,影响渣含钴的最优水平组合为: $A_1B_3C_3$ 。同样地,对于铁渣中的铁含量指标,各因素的影响显著性也呈现相同的优先顺序:浆化时间>反应终点pH值>液固比。通过极差分析,影响渣含铁量的最优水平组合为: $A_3B_1C_1$ 。这表明在浆化洗涤过程中,铁渣中的钴含量和铁含量的变化趋势是一致的。当渣含钴量降低时,渣中的铁也会相应地有一部分被浸出。为了实现“提钴

抑铁”的目标,并充分考虑除铁压滤机数量、作业周期以及铁渣洗涤后液体的去向等问题,通过正交试验得出,使用贫液进行浆化洗最佳工艺条件为:液固比5:1,浆化时间30 min,反应终点的pH值3.0。

3 铁渣浆化洗涤工业验证试验

按正交试验获得的最佳浆化洗涤除铁渣工艺条件进行工业验证试验,洗涤前后的除铁渣样品化验分析结果见表8。

表8 除铁渣洗涤前后主要成分化验结果 %

样品名称	Co	Fe	H ₂ O	
洗涤前	铁渣1	0.59	2.69	43.8
	铁渣2	0.63	2.73	44.5
	铁渣3	0.61	2.83	46.2
洗涤后	铁渣1	0.09	2.58	46.8
	铁渣2	0.10	2.60	47.5
	铁渣3	0.08	2.73	48.3

由表8可知,在正交试验得出的最优工艺条件下,经洗涤处理,渣含钴量可显著降低,由洗涤前的0.6%降至0.1%以下,钴洗涤效率均高于85%,铁浸出率均低于10%,未见明显浸出。工业生产试验结果表明该铁渣浆化洗涤工艺洗涤效果显著,钴回收率可有效提高,洗涤后液可直接返回除铁浓密机经溢流至沉钴工段,无需再进行其他工艺条件调整。

4 结论

1)通过单因素试验与正交试验对铁渣浆化洗涤工艺条件探索,结合现场工艺条件及设备处理能力,推荐最佳浆化洗涤工艺条件为:采用沉钴贫液洗涤,液固比5:1、浆化时间30 min、反应终点pH为3。

2)浆化洗涤过程中,各因素对渣含钴量指标的影响显著性优先顺序为:浆化时间 > 反应终点 pH 值 > 液固比;各因素对渣含铁量指标的影响显著性优先顺序为:反应终点 pH 值 > 液固比 > 反应时间。

3)优化工艺控制条件后,工业生产过程中产出的除铁渣经浆化洗涤后钴含量低于0.1%,钴洗涤效率85%,铁浸出率低于10%,表明该工艺条件下铁渣浆化洗涤效果良好,达行业领先水平。

[参考文献]

- [1] 董爱国,张阳.我国钴冶炼工艺技术发展现状[J].中国有色冶金,2022,51(4):16-24.
- [2] 孙永昌.刚果(金)加丹加省铜钴矿冶炼工艺现状及发展方向[J].有色金属文摘,2015,30(4):94-96.
- [3] 卢道刚.刚果(金)加丹加地区铜钴矿加工工艺现状及发展方向[J].世界有色金属,2009(7):72-75.
- [4] 石玉臣,黄蕴成,孙蕊,等.从刚果(金)铜钴氧化矿提取钴的试验研究[J].中国有色冶金,2012,41(5):63-66.
- [5] 姚刚,谢添.刚果(金)某铜钴矿含钴萃余液制取氢氧化钴的工艺及生产实践[J].世界有色金属,2016(4):85-88.
- [6] 孙亚丽,李涛,黄新,等.钴溶液中除铁工艺的研究[J].化学工程师,2008(11):4-6.
- [7] 刘博,周秋生,李小斌,等.硫酸钴溶液氧化-水解除铁及除铁渣的水热处理[J].中国有色金属学报,2020,30(11):2672-2683.
- [8] 申亚芳,张文,郝百川,等.湿法冶金过程中除铁工艺研究进展[J].矿产综合利用,2021(6):114-119,192.
- [9] 郭秋松,刘志强,戴子林,等.氧化铜钴矿酸浸液深度除铁工艺的研究[J].材料研究与应用,2016,10(4):251-254.
- [10] 曾辉.铁渣中有价金属钴的综合回收利用[J].有色冶金节能,2015,31(12):47-50.
- [11] 李淑梅,李辉,姜超.刚果(金)某低钴浓度铜萃余液除铁处理[J].有色矿冶,2020,36(5):24-27.
- [12] 夏毅,陈真华,栾彩虹.黄钠铁矾渣处理方法探讨[J].世界有色金属,2013(6):40-42.
- [13] 李玉虎,高禄鹏,刘志宏.湿法炼锌厂针铁矿渣的表征[J].中南大学学报(自然科学版),2019,50(2):257-263.

Experimental Study on the Slurry Washing Process of Iron Slag from Copper-Cobalt Ore in DRC

LI Yongwei, LIANG Xiaojun, NI Jie, LIU Cong, SHAO Tengfei, ZHU Guohui

(North Mining Co., Ltd., Beijing 100053, China)

Abstract: After leaching and copper extraction of copper-cobalt ore in a certain area, the content of iron

and manganese in the raffinate is high. Direct precipitation of cobalt will affect the purity of cobalt hydroxide products, so neutralization precipitation method is used to remove iron. For the iron slag produced in the neutralization process, the cobalt content in the slag was reduced by slurry washing. The single factor and orthogonal experiments of iron slag slurry washing process conditions were carried out to analyze the effects of different washing water, pH value of reaction end point, time and liquid-solid ratio on cobalt washing efficiency and iron leaching rate in iron removal slag. The results show that the cobalt content of the obtained iron slag is less than 0.1%, the cobalt washing efficiency reaches 85%, and the iron leaching rate is less than 10% when the cobalt precipitation lean solution is used for washing, the reaction end point pH value is 3, the liquid-solid ratio is 5:1, and the washing time is 30 min.

Key words: neutralization precipitation; iron slag washing; slag containing cobalt; pH value; slurry; water balance

(上接第 48 页)

Removal of Calcium Ions from Manganese Sulfate Solution by Extraction

CAO Min, FU Guoyan, LIN Jieyuan, HAN Guoqiang, SUN Ninglei
(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: Due to the rapid development of the battery industry, manganese sulfate, as the main raw material for the cathode material of lithium ion batteries, the requirements of its product quality and performance are getting higher and higher. A new method with low cost and large-scale separation of calcium from manganese sulfate solution is urgently needed. In this paper, the extractant P204 with low toxicity and low price to human body was used to extract calcium preferentially, and then the manganese saponification mechanism was used to inhibit the extraction of manganese ions. The calcium ions in manganese sulfate solution were removed without losing manganese ions, and a solution that meets the requirements of battery-grade high-purity manganese sulfate extraction was obtained. The effects of aqueous phase equilibrium pH, extraction temperature, O/A ratio, saponification rate and extraction stage on the separation efficiency of manganese and calcium were investigated. The experimental results show that the optimum conditions for calcium extraction by P204 are as follows: sodium saponification rate of 15%, pH value of 2, extraction temperature of 35 °C, O/A ratio of 1:1.5. After 30-stage manganese soap cross-flow extraction, the calcium concentration in the manganese sulfate solution after extraction was 0.02 g/L, the calcium extraction rate was 94.47%, and the manganese loss rate was only 0.02%.

Key words: manganese sulfate solution; manganese soap; sodium soap; solvent extraction; separation of calcium and manganese; cross-flow extraction