

引文格式:白文娟,曹雨微,刘远,等. 铵盐-MgO 协同沉钴提升粗制氢氧化钴品位[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(2): 82-89.

BAI Wenjuan, CAO Yuwei, LIU Yuan, et al. Improving the grade of crude cobalt hydroxide through ammonium salt-MgO synergistic precipitation of cobalt[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(2): 82-89.

铵盐-MgO 协同沉钴提升粗制氢氧化钴品位

白文娟^{1,2,3}, 曹雨微^{1,2,3}, 刘 远^{1,2,3}, 王铎泰^{1,2,3}, 王鹏程^{1,2,3}

(1. 西部矿业集团科技发展有限公司, 青海 西宁 810006;

2. 青海省高原矿物加工工程与综合利用重点实验室, 青海 西宁 810006;

3. 青海省有色矿产资源工程技术研究中心, 青海 西宁 810006)

[摘 要] 针对传统氧化镁(MgO)湿法沉钴工艺中粗制氢氧化钴品位低、镁离子共沉淀严重等问题,本研究提出铵盐-MgO 协同沉钴工艺,通过引入硫酸铵、氯化铵、碳酸氢铵等铵盐,优化沉钴效率并抑制杂质夹带。试验以刚果(金)铜钴矿湿法冶金除铁液为原料,系统研究了不同铵盐种类、硫酸铵浓度(0.1~0.3 mol/L)及调浆时间(0~3 h)对钴沉淀率、产品品位及镁离子残留的影响,并探讨了铵盐-MgO 协同沉钴的作用机理。结果表明,硫酸铵-MgO 协同体系效果最佳,在硫酸铵浓度 0.2 mol/L、添加量 5%、调浆时间 0.5 h、温度 25℃、搅拌速度及 300 r/min 的条件下,产品钴品位达 52.45%,镁离子含量降至 1.23%,较传统工艺降低 78.4%,符合一级品标准($\text{Co} \geq 30\%$, $\text{Mg} \leq 3\%$)。硫酸铵对 MgO 沉钴体系的作用机理有两方面,一方面是通过动态 pH 缓冲抑制局部碱性过高,减少氢氧化镁生成;另一方面是通过界面活化加速 MgO 水化,促进钴离子选择性沉淀,抑制镁共沉淀。该工艺解决了传统 MgO 沉钴过程中镁夹杂的控制难题,为低品位钴资源的高效回收和新能源材料的可持续发展提供了创新解决方案,具有显著的经济与环境效益。

[关键词] 氢氧化钴; 钴品位; 镁夹杂; 铵盐-MgO 协同沉钴; 铵盐; 硫酸铵; pH 缓冲调控机制; 界面活化机制

[中图分类号] TF816; TF803.2*3 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2026)02-0082-08

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.02.009

0 引言

随着全球对新能源材料需求的快速增长,钴在锂电池领域的应用显著提升,同时,其在超级合金、催化剂等其他高科技领域中也发挥着关键作用。然而,钴资源分布不均且品位较低,主要以铜钴矿、红土镍矿等形式存在,提取难度较大。氧化镁湿法提钴技术因其高效、环保和低成本的特点,成为当前钴提取领域的研究热点^[1,2]。该技术通过利用氧化镁作为沉淀剂,能够从低品位矿石或废料中选择性回收钴,同时减少有害物质的排放,具有广阔的

工业应用前景^[3,4]。然而,目前该技术在实际应用中具有粗制氢氧化钴品位低的问题,这主要是由于氧化镁沉钴时,易发生团聚反应,导致水解生成的氢氧化镁包裹部分未完全反应的氧化镁,使水分子难以与氧化镁表面接触,降低氧化镁的水化速率,导致粗制氢氧化钴产品中夹杂镁元素杂质,影响后续精炼效率和产品质量^[5]。因此,开发高效、经济的沉钴工艺以提升粗制氢氧化钴品位,成为当前研究的热点之一。

当前钴沉淀技术中,硫化氢法(MSP)虽沉淀率高($\geq 98\%$),但毒性大、设备复杂^[6];氧化镁法(MHP)安全性佳但依赖高价活性氧化镁,产品镁含量高(约 3%);氢氧化钠法工艺简单却因颗粒细小导致含水率高($>70\%$)^[5];此外,中国恩菲通过原位碱基转化($\text{NaOH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$)、晶种诱导生长与动态调控,

[收稿日期] 2025-12-08 [修订日期] 2026-01-24

[录用日期] 2026-01-26 [出版日期] 2026-04-01

[第一作者] 白文娟(1998—),女,土族,青海西宁人,硕士,工程师,研究方向为材料与化工。

实现 MHP 镍含量>40%、镁<1%、含水率<50%，达产率 110%，成为红土镍矿湿法主流工艺。刘苏宁等提出的石灰乳沉淀工艺以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为沉淀剂，优化碱基活化时间(3~4 min)后镍沉淀率>80%，成本低廉但需解决钙杂质问题^[7]。本文提出采用铵盐-MgO 协同沉钴工艺，通过引入铵盐(如硫酸铵或氯化铵)与氧化镁协同作用，优化沉钴效率的同时有效抑制镁离子的共沉淀，从而显著提高粗制氢氧化钴的品位，镁含量<0.5%，适用于高镁杂质资源。本文系统研究了铵盐-MgO 协同沉钴工艺对粗制氢氧化钴品位的影响，探讨其作用机制并优化工艺参数。同时，通过对比传统氧化镁沉钴工艺，分析铵盐浓度、调浆时间等因素对沉钴效果和产品纯度的影响，以期高纯度钴产品的工业化生产提供理论依据和技术支持。本研究不仅对提升钴资源利用率具有重要意义，也为新能源材料的可持续发展提供了新的思路。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

某刚果(金)某铜钴矿湿法冶金除铁后的溶液(沉钴前液)主要金属离子含量见表 1，为硫酸根体系(pH=4.5)，试验用沉钴前液根据此成分进行模拟配置，沉钴剂氧化镁的产品指标见表 2，XRD 分析图见图 1。

表 1 沉钴前液的主要金属离子浓度

Table 1 Ion concentration in the solution before cobalt precipitation			
			g/L
金属离子	Co^{2+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}
含量	10.70	2.34	3.02

注：沉钴用氧化镁来自青海西部镁业有限公司工业生产，其产品指标见表 2，主要物相组成如图 1 所示。

表 2 沉钴用氧化镁产品指标

Table 2 Specifications of the magnesium oxide product used for cobalt precipitation

指标	MgO 含量/%	粒径 $D_{50}/\mu\text{m}$	烧失量/%	吸碘值/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
数值	97%	10.70	3.02	99.7

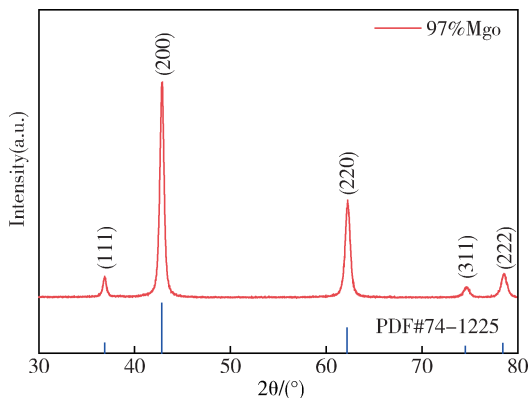


图 1 沉钴用氧化镁 XRD 分析

Fig. 1 Major phase composition of magnesium oxide used for cobalt precipitation

1.2 试验试剂及仪器

试验用到的试剂及仪器的相关信息分别见表 3、表 4。

表 3 试验试剂及相关信息

Table 3 Experimental drugs and manufacturers

药品名称	化学式	规格	厂家
七水合硫酸钴	$\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
一水合硫酸锰	$\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$	AR	天津市光复科技发展有限公司
七水硫酸镁	$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	AR	烟台市双双化工有限公司
氯化铵	NH_4Cl	AR	天津市大茂化学试剂厂
碳酸氢铵	NH_4HCO_3	AR	天津市大茂化学试剂厂
硫酸铵	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	AR	天津市大茂化学试剂厂

表 4 试验仪器及相关信息

Table 4 Instruments and manufacturers

仪器名称	型号	厂家
机械电动搅拌器	JJ-1A	上海凌科实业发展有限公司
循环水式多用真空泵	SHB-Ⅲ	郑州长城科工贸有限公司
电热鼓风干燥箱	DHG-9070A	杭州蓝天化验仪器厂
电子天平	JA2003 N	上海佑科仪器仪表有限公司
X 射线衍射仪	DX-2700BH	丹东浩元仪器有限公司
扫描电子显微镜	SU8010	日本 HITACHI 公司
光谱仪	ICAP-PROX	Thermo

1.3 试验原理及方法

1.3.1 试验原理

在铜钴矿湿法冶金过程中,氧化镁(MgO)沉钴的原理主要基于化学沉淀反应和溶液pH值的调控^[8]。首先,氧化镁在水中部分溶解,生成氢氧化镁(Mg(OH)₂)并释放氢氧根离子(OH⁻),从而提高溶液的pH值,其反应见式(1)(2)。



在碱性条件下,溶液中的钴离子(Co²⁺)与氢氧根离子(OH⁻)反应,生成氢氧化钴(Co(OH)₂)沉淀^[9],其反应见式(3)。



但在生成的氢氧化钴沉淀中存在残留镁离子,影响了钴的纯度和后续回收效率。其主要原因:一是氧化镁在水中部分溶解,生成镁离子(Mg²⁺)和氢氧根离子(OH⁻),由于氧化镁的溶解度较低,沉钴过程中需过量添加,导致溶液中镁离子浓度较高,部分镁离子未能完全反应而残留在钴渣中^[10];二是在沉钴过程中,氢氧化钴(Co(OH)₂)与氢氧化镁(Mg(OH)₂)的溶度积(K_{sp})相近,导致镁离子与钴离子竞争沉淀,形成共沉淀现象,使镁离子进入钴渣;三是氧化镁溶解时局部pH值可能过高,促使氢氧化镁优先沉淀,进一步增加氢氧化钴产品中镁元素残留。

对此,拟采用铵盐协同氧化镁开展沉钴,其原理是铵盐在水中水解生成氨(NH₃)和氢离子(H⁺),能够稳定溶液的pH值,避免局部pH过高导致氢氧化镁(Mg(OH)₂)的过量生成,从而减少镁离子的残留,此外,铵盐的存在可以促进氧化镁水化,使钴离子(Co²⁺)更高效地以氢氧化钴(Co(OH)₂)的形式沉淀,减少镁离子的共沉淀。

1.3.2 试验方法

首先模拟现场配置沉钴前液,并调节pH至4.5。随后,向溶液中缓慢加入氧化镁悬浮液及不同种类的铵盐(如氯化铵、硫酸铵等)作为协同剂,使钴离子以氢氧化钴的形式沉淀。反应结束后,通过过滤、洗涤和干燥获得沉淀产物,利用ICP光谱分析仪和X射线衍射(XRD)等对滤液与沉淀进行化学成分分析,计算金属沉淀率与沉淀中金属钴品位(式(4)(5)),评估沉钴效果。YS/T1152—2016粗制氢氧化钴产品指标要求见表5。

$$\eta_{\text{Co}}(\%) = \left(1 - \frac{C_2 V_2}{C_1 V_1}\right) \times 100\% \quad (4)$$

$$C_{\text{Co品位}}(\%) = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{M_{\text{总}}} \times 100\% \quad (5)$$

式中: C₁为沉钴前液中钴的初始浓度, g/L; C₂为反应后滤液中残留钴的浓度, g/L; V₁为沉钴前液的初始体积, L; V₂为反应后滤液的体积, L; M_总为干燥后沉淀产物的总质量, g。

表5 粗制氢氧化钴产品指标要求

Table 5 Specifications for the crude cobalt hydroxide product

品级		一级品	二级品	三级品
化学成分 (质量分数)/%	Co, ≥	30	25	20
	Mn	4	6	—
	Mg	3	6	—

2 结果与讨论

2.1 不同铵盐对粗制氢氧化钴品位的影响

在常温(25℃)及300 r/min搅拌转速条件下,考察MgO单独沉淀及协同沉淀体系(MgO-氯化铵、MgO-硫酸铵、MgO-碳酸氢铵)中不同铵盐助剂对氢氧化钴沉淀效率及品位的影响,结果见图2。表6为MgO-铵盐协同沉钴产物粗氢氧化钴中杂质元素含量的分析结果。

图2结果表明,铵盐的加入显著影响了氢氧化

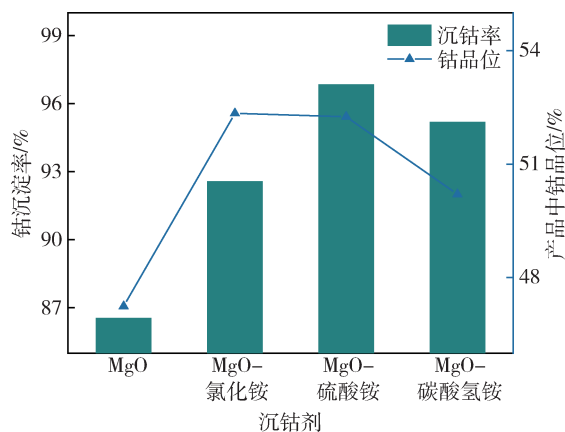


图2 MgO-铵盐协同沉钴对粗氢氧化钴沉淀率及品位的影响

Fig. 2 Effects of MgO-ammonium salt Co-precipitation on precipitation efficiency and grade of crude cobalt hydroxide

表 6 MgO-铵盐协同沉钴产物粗氢氧化钴中的杂质元素含量

Table 6 Impurity Element Content in Crude Cobalt Hydroxide after MgO-ammonium salt Co-precipitation

沉钴剂	Mn/%	Mg/%
MgO	1.19	5.69
MgO-氯化铵	1.31	5.13
MgO-碳酸氢铵	1.28	2.79
MgO-硫酸铵	1.25	1.23

钴的沉淀效率、品位及杂质含量,三种 MgO-铵盐协同沉淀体系相较于使用 MgO 单独沉淀体系均表现出更高的沉淀率和更优的产物品位。其中,MgO-硫酸铵体系的综合效果最佳,推测其与 MgO 的协同作用能够更高效地促进 Co^{2+} 的沉淀,同时减少杂质的夹带。而 MgO-氯化铵和 MgO-碳酸氢铵体系的沉淀率与品位虽优于对照组,但略低于硫酸铵体系,可能与不同铵盐在溶液中的离子强度、络合能力及 pH 缓冲效应差异有关。同时,由表 6 可知,单独使用 MgO 时,粗氢氧化钴中 Mg^{2+} 含量高达 5.69%,而引入铵盐后, Mg^{2+} 含量显著降低,粗制氢氧化钴产品中钴与杂质含量均符合一等品要求。MgO-硫酸铵体系的 Mg^{2+} 含量最低(1.23%),较 MgO 单独沉淀体系降低了 78.4%;此外, Mn^{2+} 含量在各体系中波动较小(1.19%~1.31%)。

图 3 为 MgO-铵盐协同沉钴钴渣氢氧化钴 XRD 结果图。由图 3 可得出,不同铵盐协同体系下制备

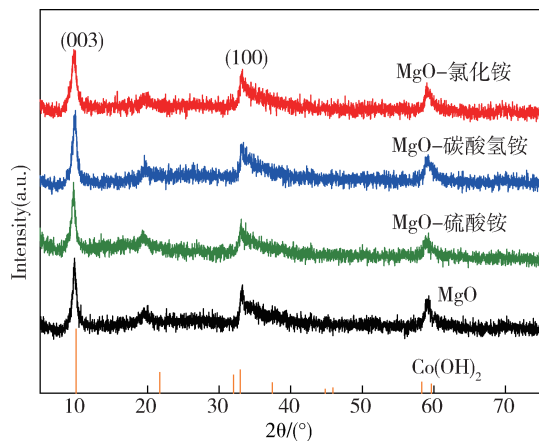


图 3 MgO-铵盐协同沉钴钴渣氢氧化钴 XRD 图

Fig. 3 XRD Pattern of Cobalt Hydroxide in the Cobalt Precipitate from MgO-Ammonium Salt Co-precipitation

的粗制氢氧化钴均呈现出典型的氢氧化钴特征衍射峰,表明各体系下均成功生成了目标产物。此外,所有体系中未出现明显的杂质相特征峰,表明铵盐的引入未导致杂相生成,进一步验证了粗制氢氧化钴的纯度符合一等品要求。

图 4 为 MgO-铵盐协同沉钴钴渣氢氧化钴 SEM 结果图,其中图 4(a)(b)(c)(d)分别为 MgO、MgO-氯化铵、MgO-硫酸铵和 MgO-碳酸氢铵沉钴的钴渣 SEM 结果。图 4 结果表明,不同铵盐协同体系(氯化铵、硫酸铵、碳酸氢铵)下得到的粗制氢氧化钴,其微观形貌与未引入铵盐的 MgO 沉钴钴渣(图 4(a))相比未发生显著改变。所有样品氢氧化钴(图 4(a)~(d))均呈现典型的片状或类球状颗粒结构,颗粒尺寸分布均匀,表明铵盐的引入未显著影响氢氧化钴的晶体生长过程。这一结果可能与铵盐在沉钴过程中的作用机制有关。铵盐主要通过调节溶液 pH 值或提供 NH_4^+ 离子促进钴离子的水解沉淀,但其自身并不直接参与氢氧化钴的成核与晶体生长。结合 XRD 分析结果(图 3),进一步验证了铵盐的引入在保证产物纯度的同时,未对氢氧化钴的晶体结构及微观形貌产生影响,符合一等品质量控制要求。

2.2 硫酸铵-MgO 协同沉钴参数优化

2.2.1 浓度对粗制氢氧化钴品位的影响

为深入解析硫酸铵在沉淀过程中的作用机制,进一步优化工艺参数,本研究在保持常温(25℃)及 300 r/min 搅拌转速的基准条件下,系统考察了硫酸铵浓度梯度(0.1~0.3 mol/L)对粗制氢氧化钴晶体形貌、组分纯度及 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 主品位的影响,结果见图 5 和表 7。

图 5 结果表明,在硫酸铵浓度为 0.1~0.3 mol/L 范围内,随着硫酸铵浓度的升高,粗制 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的品位呈现先升高后降低的趋势,且在 0.2 mol/L 时达到峰值,表明硫酸铵浓度对产物品位存在显著调控作用。表 7 结果表明, Mg^{2+} 的残留量随硫酸铵浓度增加而降低,这可能与硫酸铵和 MgO 的协同沉淀作用增强有关,硫酸铵形成可溶性络合物,抑制了 Mg^{2+} 的共沉淀。综合图 5 与表 7 可知,硫酸铵浓度为 0.2 mol/L 时,粗制氢氧化钴品位达到最优值,同时 Mg^{2+} 含量显著降低至 1.23%,表明此浓度下硫酸铵的助剂作用最为显著。尽管 Mn^{2+} 残留量略高(1.25%),但其对产物整体品位的影响较小,可通过

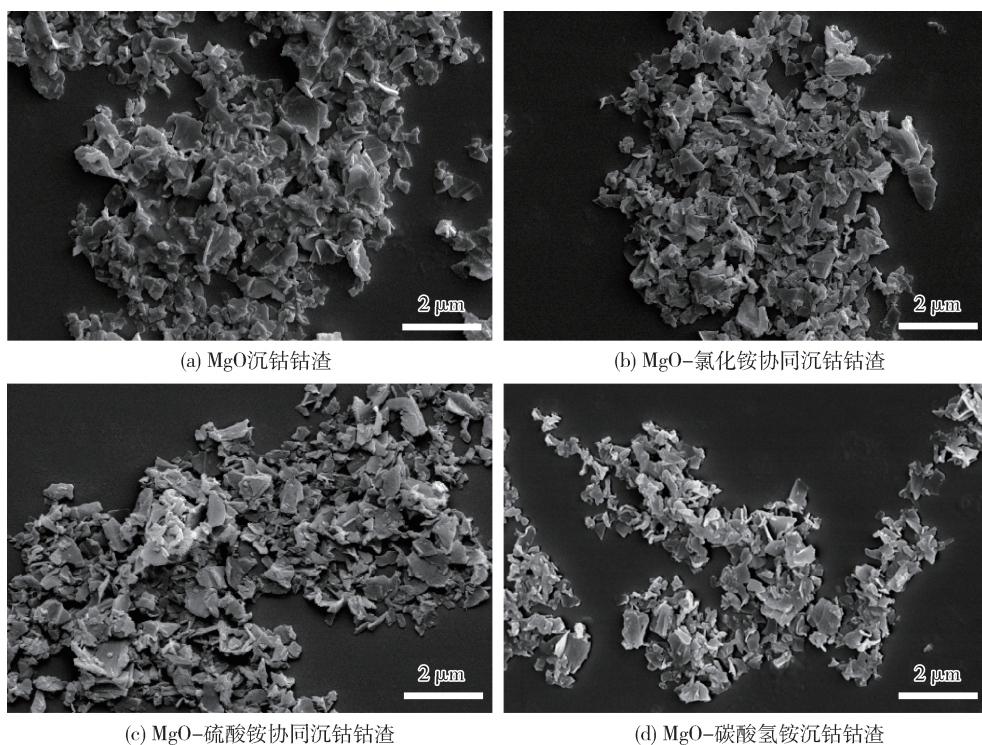


图4 MgO-铵盐协同沉钴钻渣氢氧化钴SEM图

Fig. 4 SEM images of cobalt hydroxide in the cobalt precipitate from MgO-Ammonium salt Co-precipitation

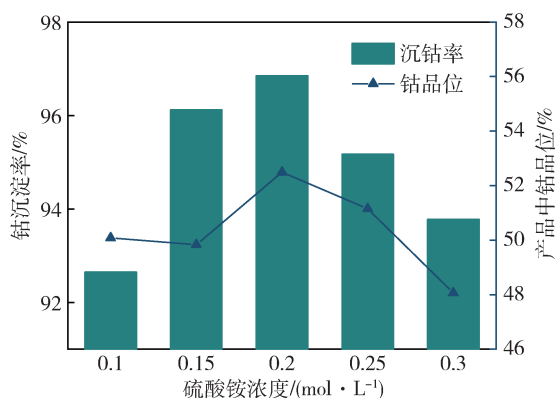


图5 不同硫酸铵浓度对粗氢氧化钴沉淀率及品位的影响

Fig. 5 Effect of different ammonium sulfate concentrations on the precipitation rate and grade of crude cobalt hydroxide

后续纯化工艺进一步控制。

2.2.2 调浆时间对粗制氢氧化钴品位的影响

在湿法冶金过程中,调浆时间是影响共沉淀体系传质效率与固液界面反应的关键参数。本研究采用硫酸铵与氧化镁协同沉钴工艺,固定反应温度25℃、初始钴浓度为10.7 g/L条件下,通过改变调浆

表7 不同硫酸铵浓度获得的粗氢氧化钴中的杂质元素含量

Table 7 Impurity element content in crude cobalt hydroxide obtained at different ammonium sulfate concentrations

硫酸铵浓度/(mol · L ⁻¹)	Mn/%	Mg/%
0.10	1.28	2.56
0.15	1.16	2.41
0.20	1.25	1.23
0.25	1.21	1.48
0.30	1.31	1.87

时间(0~3 h)探究其对粗制氢氧化钴中钴品位的影响规律,试验结果如图6及表8所示。图6为不同调浆时间对粗氢氧化钴沉淀率及品位的影响结果,表8为不同调浆时间获得粗氢氧化钴中的杂质元素含量结果。

图6和表8结果表明,在硫酸铵与氧化镁协同调浆体系中,调浆时间对钴沉淀率、粗制氢氧化钴的品位及杂质含量具有显著影响。随着调浆时间从0 h延长至0.5 h,钴的沉淀率从95.89%提升至96.85%,但调浆时间超过0.5 h后,钴沉淀率逐渐下

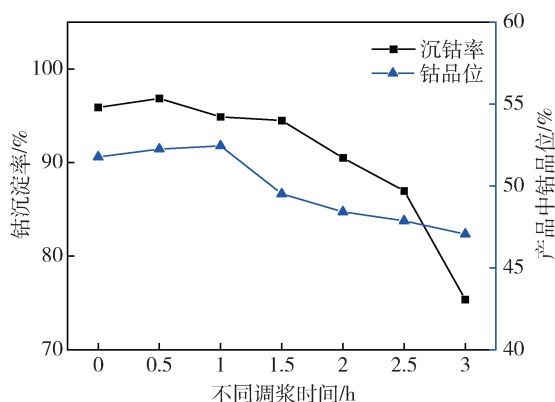


图6 不同调浆时间对粗氢氧化钴沉淀率及品位的影响

Fig. 6 Effect of Pulp Conditioning Duration on Precipitation Efficiency and Grade of Crude Cobalt Hydroxide

表8 不同调浆时间获得粗氢氧化钴中的杂质元素含量

Table 8 Impurity content in crude cobalt hydroxide obtained at different slurry mixing times

调浆时间/h	Mn/%	Mg/%
0	1.34	1.81
0.5	1.25	1.23
1.0	1.29	1.65
1.5	1.46	3.00
2.0	1.34	3.48
2.5	1.40	4.48
3.0	1.46	7.15

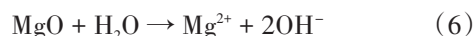
降,至3 h时降至75.36%。与此同时,钴品位也呈现先升后降的趋势,在0~1 h内,钴品位由51.77%升高至52.45%,继续延长调浆时间后,品位逐渐下降。同时试验发现,随调浆时间的延长,沉钴浆液中出现氧化镁团聚结块,这可能是由于调浆时间较短时硫酸铵体系促进氧化镁溶解并释放 Mg^{2+} ,与硫酸铵形成的络合体系共同优化 $Co(OH)_2$ 的沉淀动力学,然而,调浆时间延长,使得氧化镁颗粒反复碰撞并吸附溶液中的 SO_4^{2-} 离子,生成溶解度较高的硫酸镁团聚,不仅降低其分散性,还阻碍了钴离子的均匀沉淀。此外,团聚体的存在导致氧化镁有效反应面积减少,未溶解的微米级颗粒与 $Co(OH)_2$ 沉淀发生物理包裹,进一步引入镁杂质。相比之下, Mn^{2+} 含量(1.25%~1.46%)未呈现显著时间依赖性。因此,建

议将调浆时间控制在0~0.5 h范围内,此时钴沉淀率(95.89%~96.85%)与品位(>51%)达到最优,且 Mg^{2+} 含量低于2%,符合一等品质量控制要求。

2.2.3 硫酸铵-MgO 协同沉钴的作用机理

在铵盐(如硫酸铵)协同氧化镁(MgO)沉淀氢氧化钴($Co(OH)_2$)的体系中,其核心机理基于pH缓冲调控与界面活化强化机制作用的协同效应。

1) pH缓冲调控机制。氧化镁与水反应缓慢释放 $OH^{-[11]}$,反应式见式(6),而铵盐($(NH_4)_2SO_4$)通过水解生成 NH_4^+ 和 $NH_3^{[12]}$,反应式见式(7)。 NH_3 的弱碱性($pK_b \approx 4.75$)与 H^+ 的中和作用形成动态缓冲体系,该过程有效抑制局部pH值过高现象,避免氧化镁(MgO)快速水化生成过量 $Mg(OH)_2$ 沉淀,从而显著降低溶液中 Mg^{2+} 的残留浓度。



2) 界面活化强化机制。铵盐的存在显著促进了MgO颗粒表面水化动力学。 NH_4^+ 通过络合作用削弱Mg-O键能,加速MgO表面羟基化进程,促使MgO逐步释放 $OH^{-[13]}$ 。这种可控的羟基释放模式与 Co^{2+} 的水解沉淀动力学相匹配,使钴离子优先形成结晶度较高的 $Co(OH)_2$ 沉淀($K_{sp}=1.6 \times 10^{-15}$),而 $Mg(OH)_2$ ($K_{sp}=1.8 \times 10^{-11}$)因同离子效应被有效抑制共沉淀。同步进行的氨配位作用还可优化 $Co(OH)_2$ 晶粒生长取向,形成更致密的沉淀结构^[14,15]。

该体系通过铵盐的pH缓冲和界面活化机制,实现了钴的高效选择性回收与镁残留的同步控制,为复杂溶液中钴的绿色分离提供了理论支撑。

3 结论

针对MgO沉钴工艺存在的粗制氢氧化钴产品品位低、镁夹杂问题,本研究提出了铵盐-MgO协同沉钴工艺,通过引入铵盐与氧化镁协同作用,来抑制镁离子共沉淀。研究以刚果(金)铜钴矿湿法冶金除铁液为原料,采用单因素试验考察了氯化铵、硫酸铵、碳酸氢铵分别与MgO协同沉钴的效果,优化了工艺参数,并探讨了铵盐-MgO协同沉钴的作用机理,得到以下主要结论。

1) 硫酸铵-MgO协同体系沉钴效果最优。在MgO沉钴体系中引入铵盐可以减少粗氢氧化钴中 Mg^{2+} 含量,在常温(25℃)及300 r/min搅拌转速条件下,MgO-硫酸铵协同沉钴效果最优,产品中 Mg^{2+} 含

量降至 1.23%, 其次是 MgO-碳酸氢铵体系, 产品中 Mg^{2+} 含量为 2.79%, 最后是 MgO-氯化铵体系, 产品中 Mg^{2+} 含量为 5.13%, 不添加铵盐的情况下, 产品中 Mg^{2+} 含量为 5.69%; 虽然银土引入铵盐会导致 Mn^{2+} 含量略有上升(1.25%~1.31%, 不引入时为 1.19%), 但在一级品允许范围内。

2) 硫酸铵-MgO 协同沉钴的最佳工艺参数为硫酸铵浓度 0.2 mol/L、硫酸铵添加量 5%、调浆时间 0.5 h、温度 25℃、搅拌速度及 300 r/min 的条件下, 钴沉淀率达 96.85%, 产品钴品位达 52.45%, 镁离子残留仅 1.23%, 符合一级品标准。

3) 硫酸铵-MgO 协同沉钴的作用机理有两方面, 一方面硫酸铵通过动态 pH 缓冲抑制局部碱性过高, 减少氢氧化镁生成; 另一方面硫酸铵通过界面活化加速 MgO 水化, 促进钴离子选择性沉淀, 抑制镁共沉淀。

4) 该工艺解决了传统 MgO 沉钴过程中镁夹杂的控制难题, 为低品位钴资源的高效回收和新能源材料的可持续发展提供了创新解决方案, 具有显著的经济与环境效益。

[参考文献]

- [1] 罗军, 谢添, 姚刚, 等. 从含钴萃余液中制取粗氢氧化钴的试验研究[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(3): 49-52, 62.
LUO Jun, XIE Tian, YAO Gang, et al. Study on preparation of crude cobalt hydroxide from cobalt raffinate[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(3): 49-52, 62.
- [2] 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.
YAO Gang, XIE Tian. Technology and Production Practice of Preparing Cobalt Hydroxide from Cobalt Raffinate on Cu-Co ore of Congo[J]. World Nonferrous Metals, 2016(4): 85-88.
- [3] 李永伟, 梁小军, 倪捷, 等. 从低浓度钴料液中制取粗制氢氧化钴的研究[J]. 世界有色金属, 2022(10): 41-43.
LI YongWei, LIANG XiaoJun, NI Jie, et al. Study on the production of cobalt hydroxide from low concentration cobalt feed solution[J]. World Nonferrous Metals, 2022(10): 41-43.
- [4] LIU Kui, WANG Yu, LONG Hua, et al. Recovery of cobalt and nickel from magnesium-rich sulfate leach liquor with magnesium oxide precipitation method [J]. Minerals Engineering, 2021, 169: 106961.
- [5] 谢添, 邱冠周, 童雄, 等. 粗制氢氧化钴产品提钴降镁工业试验及优化[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(1): 97-102.
XIE Tian, QIU GuanZhou, TONG Xiong, et al. Industrial Test and optimization of improving cobalt content and reducing magnesium content of crude cobalt hydroxide products [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022 (1): 97-102.
- [6] 刘诚. 低品位红土镍矿镍钴沉淀技术发展概述[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(6): 1-15.
LIU Cheng. Overview of nickel-cobalt precipitation technology for low-grade laterite nickel ore [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023, 52(6): 1-15.
- [7] 刘苏宁, 丁剑, 李诺, 等. 红土镍矿湿法冶炼石灰乳沉淀镍钴工艺[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(4): 49-52.
LIU SuNing, DING Jian, LI Nuo, et al. Study on precipitation of nickel and cobalt by calcium hydroxide in laterite nickel ore hydrometallurgy [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(4): 49-52.
- [8] 翁毅. 钴盐浸出液沉钴工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2022, 38(4): 25-27, 33.
WENG Yi. Research on Cobalt Precipitation Process from Cobalt Salt Leaching Solution [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2022, 38(4): 25-27, 33.
- [9] 谢洪珍. 还原浸出一除杂—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(5): 50-54.
XIE HongZhen. Study on recovering cobalt from the Congo 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(5): 50-54.
- [10] 罗灿, 田晓利, 王佳, 等. 活性氧化镁选择性沉淀钴试验研究[J]. 湿法冶金, 2024, 43(3): 302-308.
LUO Can, TIAN XiaoLi, WANG Jia, et al. Selective precipitation of cobalt by activated magnesium oxide [J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(3): 302-308.
- [11] 徐宏建, 张超, 葛红花. 镁法烟气脱硫工艺的实验室模拟及其优化[J]. 上海电力学院学报, 2010, 26(2): 145-147, 156.
XU Hongjian, ZHANG Chao, GE Honghua. Simulation and optimization of processes of magnesia flue gas desulfurization [J]. Journal of Shanghai University of Electric Power, 2024, 43(3): 302-308.
- [12] TANG Xiaojia, JI Yangyuan, NIE Yixing, et al. Three-phase hydration of magnesium oxide using hydration agents [J]. Crystal Research and Technology, 2017, 52(6).
- [13] 杜钟原. 水化剂对氧化镁水化产物溶解活性影响研究[D]. 大连海事大学, 2021.
DU Zhongyuan. Study on effect of hydration agents on dissolution activity of magnesium oxide hydration products [D]. Dalian Maritime University, 2021.
- [14] DIMITRIOS Filippou, KATIFORIS Nikolaos, PAPASSIOPI Nymphodora, et al. On the kinetics of magnesia hydration in magnesium acetate solutions [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 1999, 74 (4):

322-328.

[15] Matabola, Kgabo P, VAN DER MERWE Elizabet M, STRYDOM Christien A, et al. The influence of hydrating agents

on the hydration of industrial magnesium oxide [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2010, 85 (12): 1569-1574.

Improving the grade of crude cobalt hydroxide through ammonium salt-MgO synergistic precipitation of cobalt

BAI Wenjuan^{1,2,3}, CAO Yuwei^{1,2,3}, LIU Yuan^{1,2,3}, WANG Huatai^{1,2,3}, WANG Pengcheng^{1,2,3}

(1. Western Mining Group Technology Development Co., Ltd., Xining 810006, China;

2. Qinghai Provincial Key Laboratory of Plateau Mineral Processing Engineering and Comprehensive Utilization, Xining 810006, China;

3. Qinghai Nonferrous Mineral Resources Engineering Technology Research Center, Xining 810006, China)

Abstract: To address the problems of low grade of crude cobalt hydroxide and severe magnesium co-precipitation in the conventional magnesium oxide (MgO)-based wet cobalt precipitation process, an ammonium salt-MgO synergistic cobalt precipitation process was proposed in this study. By introducing ammonium salts such as ammonium sulfate, ammonium chloride, and ammonium bicarbonate, the cobalt precipitation efficiency was improved and impurity entrainment was suppressed. Using the iron-removal liquor from the hydrometallurgical treatment of copper-cobalt ores in the Democratic Republic of the Congo as the raw material, the effects of different ammonium salt types, ammonium sulfate concentration (0.1-0.3 mol/L), and slurry-conditioning time (0-3 h) on cobalt precipitation rate, product grade, and residual magnesium ion content were systematically investigated. In addition, the synergistic mechanism of the ammonium salt-MgO system for cobalt precipitation was explored. The results showed that the ammonium sulfate-MgO synergistic system exhibited the best performance. Under the conditions of 0.2 mol/L ammonium sulfate concentration, 5% addition, 0.5 h slurry-conditioning time, 25°C, and a stirring speed of 300 r/min, the cobalt grade of the product reached 52.45%, while the magnesium ion content decreased to 1.23%, representing a 78.4% reduction compared with the conventional process, and meeting the first-grade standard (Co≥30%, Mg≤3%). The role of ammonium sulfate in the MgO-based cobalt precipitation system can be attributed to two aspects. On the one hand, it suppresses excessive local alkalinity through dynamic pH buffering, thereby reducing the formation of magnesium hydroxide. On the other hand, it accelerates MgO hydration through interfacial activation, promotes the selective precipitation of cobalt ions, and inhibits magnesium co-precipitation. This process resolves the key problem of magnesium entrainment in the traditional MgO cobalt precipitation process, and provides an innovative solution for the efficient recovery of low-grade cobalt resources and the sustainable development of new energy materials, with significant economic and environmental benefits.

Key words: cobalt hydroxide; cobalt grade; magnesium entrainment; ammonium salt-MgO synergistic precipitation; ammonium salts; ammonium sulfate; pH buffering mechanism; interfacial activation mechanism