

# 赞比亚某铜钴矿金属回收试验研究

房孟钊<sup>1,2</sup>, 余 珊<sup>1,2</sup>, 李 伟<sup>1,2</sup>, 彭 明<sup>1,2</sup>, 宁 瑞<sup>1,2</sup>

(1. 大冶有色金属有限责任公司, 湖北 黄石 435002;

2. 有色金属冶金与循环利用湖北省重点实验室, 湖北 黄石 435002)

[摘 要] 赞比亚地区铜钴矿资源品位较低, 铜钴赋存状态复杂, 浸出和回收技术不成熟。某冶炼厂对此地区铜钴矿采用“浸出-萃取-净化-沉钴”工艺生产粗制氢氧化钴, 浸出工段在生产过程中水量过剩, 在净化工段前, 萃余液中钴难以富集, 造成资源浪费。本文采用酸浸还原-Lix984 萃取-HBL110 萃取工艺对此铜钴矿进行了试验, 取得了满意效果; 采用还原剂双氧水与亚硫酸钠联合进行酸浸还原, 钴、铜浸出率分别为 98.27%、98.59%; 采用萃取剂 Lix984 萃取回收铜, 三级逆流萃取铜萃取率为 99.13%, 钴的萃取率为 7.12%, 实现了铜和钴分离的目的; 萃铜后的萃余液主要含 Co 和 Fe, 采用双氧水对萃余液预处理, 再采用萃取剂 HBL110 萃取钴, 钴的萃取率达到 99% 以上, 除铁率也从 64.37% 提升至 86.15%。

[关键词] 赞比亚; 铜钴矿; 金属回收; 钴富集; 双氧水; 酸浸还原; 萃取率; 除铁率

[中图分类号] TF811; TF804.2 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)01-0086-04

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.01.018

## 0 引言

铜钴矿资源主要集中于赞比亚地区, 冶炼条件与设备等较落后, 许多国内采用的钴提取工艺无法进行应用<sup>[1-5]</sup>。目前该地区真正做到铜钴矿钴资源回收与利用生产的企业很少, 大部分企业还处于在建或是前期试验阶段<sup>[6-9]</sup>。由于铜钴矿中钴的含量大部分在 0.01%~0.8% 之间, 品位较低, 且铜钴赋存状态复杂, 浸出和回收技术不成熟, 因此许多铜钴矿开发利用效率不高。

前期调查显示, 大部分已开发的铜钴矿在钴浸出工序, 钴的浸出率低于 60%, 经铜钴分离后的钴精矿中, 铜含量为 3.5%~5.5%, 钴含量为 1.1%~1.5%; 通过转炉渣还原电炉生产的钴铜铈, 钴含量为 2.5%~6.8%, 通过继续加工生产的钴合金钴含量为 7.9%~18.6%<sup>[10-14]</sup>。某冶炼厂对铜钴矿采用“浸出-萃取-净化-沉钴”湿法工艺生产粗制氢氧化钴, 其中浸出工段在生产过程中水量过剩, 而在净化工段前, 萃余

液中钴难以富集, 造成资源浪费、成本加大, 同时也大幅度增加了后续溶液处理系统的固定资产投资。另外, 由于矿石中含有大量的铜、铁、锰、镍等杂质, 粗制钴产品精制工艺不完善, 导致后期钴产品杂质元素较多, 品位较低, 难以实现钴经济价值增收。

因此, 在保证钴浸出率的基础上, 探索一项化学试剂来源充足、容易获取、成本较低、工序简单, 可从低浓度的含钴浸出液中有效富集钴且杂质含量少, 能为后续钴产品精制工艺提供较好的钴原料的技术, 十分重要。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料

试验原料来自赞比亚某矿区的氧化铜钴矿, 其成分见表 1。

试验试剂主要为分析纯浓硫酸、分析纯双氧水、工业级亚硫酸钠、萃取剂 Lix984、复合型萃取剂 HBL110(由磺酸类有机物 A 与脂类有机物 B 组成即  $n_A:n_B=1:5$ )、纯水等, 萃取剂和复合型萃取剂均采用磺化煤油为稀释剂。

试验仪器主要为恒温磁力搅拌器、循环水真空泵、台式鼓风干燥箱、高能行星式球磨机、梨形分液漏斗、水浴恒温振荡器、PHS-3C 型酸度计等。

[作者简介] 房孟钊(1988—), 男, 汉族, 河南荥阳人, 硕士, 冶金工程师, 主要从事有色金属冶金方面的试验研究工作。E-mail: 269338425@qq.com。

[收稿日期] 2020-06-01

表1 赞比亚某氧化铜钴矿成分 %

成分	Co	Cu	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Ni	S	As
含量	0.62	13.60	9.40	5.16	0.58	0.31	54.65	0.12	1.01	0.01

## 1.2 试验方法

取一定量的氧化铜钴矿,干燥后放置球磨机内磨30 s备用。

1) 酸浸还原浸出。按照前期针对铜钴矿浸出试验的优化研究,选取最优的试验条件:取备用的球磨矿样400 g,液固比5:1,加入浓硫酸总量理论量的1.5倍,还原剂先添加矿样质量55.5%的双氧水,再添加矿样质量20%的亚硫酸钠,浸出过程恒温70℃,反应时间0.5 h。将反应液过滤后,分析浸出液与浸出渣中Cu、Co、Ni、Fe、Mn等元素含量。

2) 采用萃取剂Lix984萃取铜。利用萃取剂Lix984针对浸出液萃取铜,探索单级萃取与多级萃取试验,除去浸出液中大部分的铜,以保证后续工艺对铜的回收。反萃剂采用硫酸,洗涤采用纯水。

3) 采用萃取剂HBL110萃取钴。利用萃取剂HBL110针对萃余液中的钴进行萃取,通过加不加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>预处理萃余液的试验,探索直接萃取与间接萃取对有效富集钴、分离杂质的影响。反萃剂采用硫酸,洗涤采用纯水。

## 1.3 试验原理

试验原料铜钴矿中钴的品位较低,且正三价的钴为主要组成部分,因此通过前期试验论证,在钴的浸出试验中,除了需要加入一定量的亚硫酸钠外,又加入了双氧水,使得钴的浸出率大幅度提高。其中(亚硫酸钠)二氧化硫为还原剂的主要化学反应见式(1)~(2)。

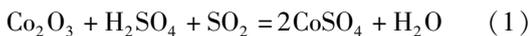


表2 铜钴矿浸出液中金属含量

名称	Co	Cu	Ni	Fe	Mn	MgO	CaO
浸出液/g·L <sup>-1</sup>	1.23	26.92	0.019	6.35	0.2	0.28	0.23
浸出渣/%	0.035	0.47	—	20.32	—	1.45	0.65
渣计浸出率/%	98.27	98.94	—	33.77	—	23.52	36

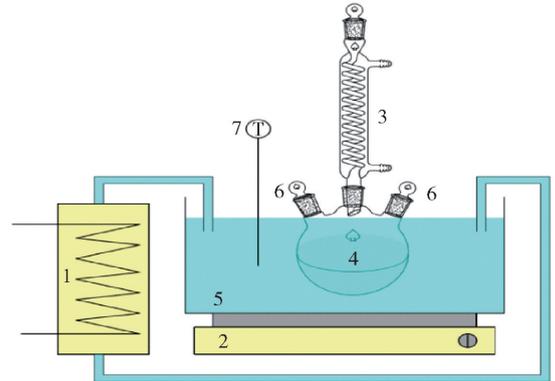
## 2.2 萃取剂Lix984对铜的单级萃取

铜萃取剂Lix984是酮肟-醛肟混合类萃取剂,由Lix860N(5-壬基水杨醛肟)与Lix84(2-羟基5-壬



## 1.4 浸出试验装置

酸浸还原浸出试验在图1所示的装置中完成。



1-温度加热系统;2-磁力搅拌装置;3-冷凝管;4-三孔圆底烧瓶;5-水浴槽;6-木塞;7-温度计

图1 浸出试验装置

## 1.5 萃取试验流程

萃取试验采用多级萃取的方法,流程见图2。

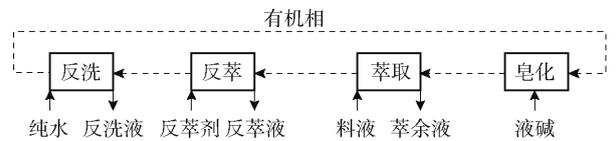


图2 萃取流程图

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 酸浸还原浸出

按照酸浸还原浸出试验方法进行试验,将得到的反应液过滤,得到浸出液2 L,浸出渣122.58 g,金属元素成分分析见表2。从表2可以看出,钴与铜的浸出率均达到98%以上,渣中含钴在0.04%以下,铜在0.5%以下,可视为钴、铜基本完全浸出。

基乙酰苯酮肟)按1:1(体积比)组成的混合物,外观为琥珀色液体,密度为0.95~0.97 g/cm<sup>3</sup>,闪点>71℃。在相比1:1、平衡pH值为1.83的条件下,萃

取时间 4 min, 萃取结果见表 3。

由表 2 可知, 铜钴矿浸出液中铜含量为 26.92 g/L, 含量较高, 采用单级萃取铜, 反萃液中含铜 12.98 g/L, 萃余液中含铜 3.83 g/L (表 3), 萃取率为 72.8%, 无法完全回收铜, Ni、Mn、Ca、Mg 含量在萃

表 3 铜钴矿浸出液单级萃取铜试验结果

名称	Co	Cu	Ni	Fe	Mn	MgO	CaO
反萃液/g·L <sup>-1</sup>	0.05	12.98	微	0.17	微	0.15	0.64
萃余液/g·L <sup>-1</sup>	2.02	3.83	0.011	4.35	0.17	0.25	0.81
萃取率/%	—	72.8	—	—	—	—	—

### 2.3 萃取剂 Lix984 对铜的多级萃取

对铜钴矿浸出液进行 3 级逆流萃取, 相比为 1:1, 反应时间为 5 min, 萃取试验结果见表 4。Cu 在萃余液中含量仅为 0.009 g/L, 萃取率为 99.13%, 说明萃取完全; Co 在反萃液中含量为 0.07 g/L, 虽然 Co 有少量的萃取损失, 萃取率为 7.12%, 但也说明了铜与钴的分离可以实现。

表 4 铜钴矿浸出液 3 级萃取铜试验结果

名称	Co	Cu	Fe
反萃液/g·L <sup>-1</sup>	0.07	32.02	0.87
萃余液/g·L <sup>-1</sup>	1.63	0.009	2.81
萃取率/%	7.12	99.13	24.50

### 2.4 萃取剂 HBL110 对钴的直接萃取

由于铜钴矿浸出液 3 级萃铜后的萃余液主要含 Co 和 Fe, 因此, 该试验旨在考察四级逆流萃取对钴、铁分离效果。

使用萃取剂 HBL110 萃钴前, 调节 pH 值为 2.6, 过滤后待用。萃取试验条件为萃取相比 O/A = 1:1.4 (V/V = 50 mL/70 mL)、萃取时间 5 min、萃取温度 25 °C、料液 pH 值为 2.6。

试验过程中, 控制萃取一级 pH 值为 2.5, 萃取六级平衡 pH 值为 2.8, 未有三相或沉淀产生, 取萃取平衡后水相综合样检测钴与铁的含量; 对萃取平衡条件下得到的负载有机相进行反萃试验, 反萃相比为 1:1, 反萃时间 10 min, 取反萃液化验 Co 和 Fe 的含量。

试验结果如表 5 所示, 可以看出, 钴的萃取率达到要求, 但除铁率偏低, 还需进行下一步试验, 在保证钴的萃取率达标的同时除铁率也达标。

取前后基本没有变化, 因为 Ni、Mn 相比于 Cu、Co 在原液中含量非常低, 萃取剂 Lix984 对其萃取的影响很小, 而 Ca、Mg 几乎不共萃, 因此只考察主要影响元素 Cu、Co、Fe, 其中 Fe 为萃取体系中首当其冲的有害杂质元素。

表 5 钴萃取试验结果

名称	Co	Fe
原液/g·L <sup>-1</sup>	1.63	2.81
反萃液/g·L <sup>-1</sup>	1.76	1.26
除铁率/%	—	64.37
萃余液/g·L <sup>-1</sup>	0.006	—
萃取率/%	99.67	—

### 2.5 萃取剂 HBL110 对钴的间接萃取

萃取试验前先采用双氧水对萃铜后的萃余液进行处理, 在萃铜后的萃余液中加入萃余液体积 25% 的双氧水, 反应温度 25 °C, 反应时间 0.5 h, 过滤, 得到一次过滤后液; 取一次过滤后液, 调节 pH 值为 2.6, 再过滤, 得到二次过滤后液; 采用萃取剂 HBL110 萃取二次过滤后液, 萃取试验条件为萃取相比 O/A = 1:1.4 (V/V = 50 mL/70 mL)、萃取时间 5 min、萃取温度 25 °C、料液 pH 值 2.6。

试验过程中, 控制萃取一级 pH 值在 2.5, 萃取六级平衡 pH 值在 2.8, 取萃取平衡后水相综合样检测钴与铁的含量; 对萃取平衡条件下得到的负载有机相进行反萃试验, 反萃相比为 1:1, 反萃时间 10 min, 取反萃液化验 Co 与 Fe 的含量。

萃取试验结果如表 6 所示, 可以看出, 在试验条件相同的基础上, 双氧水处理过的料液钴的萃取率达到 99.7%, 除铁率虽有较大幅度提高但仍未能达到要求, 还需后续探索除铁试验。

## 3 结论

1) 采用还原剂双氧水与亚硫酸钠联合法进行铜钴矿的酸浸还原, 钴、铜浸出率分别为 98.27%、

表6 钴萃取试验结果

名称	Co	Fe
原液/g·L <sup>-1</sup>	1.65	3.46
反萃液/g·L <sup>-1</sup>	2.11	0.69
除铁率/%	—	86.15%
萃余液/g·L <sup>-1</sup>	0.004	—
萃取率/%	99.70%	—

98.59% ;浸出渣含钴、铜分别为 0.035%、0.47% , 可视为钴、铜基本完全浸出。

2) 采用 Lix984 萃取回收 Cu, 相比于单级萃取, 三级逆流萃取使 Cu 萃取率从 72.8% 提高到 99.13% , Cu 完全浸出, Co 萃取率为 7.12% , 有少量的萃取损失, 基本实现了铜和钴的分离。

3) 在萃铜后的萃余液中, 主要含 Co 和 Fe, 采用双氧水对萃余液进行预处理后, 萃取剂 HBL110 不仅可以保证钴的萃取率达到 99% 以上, 而且除铁率从 64.37% 提升至 86.15% 。

#### [参考文献]

- [1] 卢苏君, 王书友, 诸葛福瑜, 等. Co(III)-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系浸出钴的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(5): 17-19.
- [2] 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.

- [3] 于文圣. 从刚果(金)某铜钴氧化矿石中直接还原浸出铜钴[J]. 湿法冶金, 2019, 38(2): 88-91.
- [4] 黄铁熙, 黄亚祥, 文定强, 等. 刚果(金)硫化铜矿与水钴矿的联合浸出工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(10): 28-31.
- [5] 李辉, 胡重, 刘岩. 刚果(金)氧化铜矿硫酸浸出的研究[J]. 有色矿冶, 2014, 30(2): 35-37, 45.
- [6] 吴小明, 沈强华, 陈雯. LIX984 从高酸硝酸铜体系中萃取回收铜试验研究[J]. 矿冶, 2015, 24(4): 60-64.
- [7] 李海军, 杨洪英, 陈国宝, 等. 低品位硫铜钴矿生物浸出液中铜的分离[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2014, 35(3): 391-396.
- [8] 李强, 杨卜, 阮书峰, 等. 复杂铜钴矿浸出溶液处理试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(6): 1-3.
- [9] 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.
- [10] 李强, 王海玉, 黄晖. P204 萃取分离溶液中的锌与钴[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(6): 22-25.
- [11] 肖超, 肖连生. 钴、镍萃取分离原理与方法[J]. 湿法冶金, 2010, 29(4): 225-228.
- [12] 刘三平, 王海北, 蒋开喜, 等. 钴提取分离技术分析与应用[J]. 有色金属, 2004, 56(2): 73-76.
- [13] 郭建辉, 董波, 张献鹏, 等. 用 P507 从硫酸镍溶液中萃取分离铜、锌、钴[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(2): 19-24.
- [14] 缪红英, 肖连生, 姚琨. HBL110 萃取回收铜钴矿堆浸液中 Co 的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2016, 44(3): 21-24, 55.

## Experimental study on metal recovery from copper-cobalt ore in Zambia

FANG Meng-zhao, YU Shan, LI Wei, PENG Ming, NING Rui

**Abstract:** The grade of copper-cobalt ore in Zambia is low, the occurrence of copper and cobalt is complex, and the leaching and recovery technology is immature. A smelter uses the “leaching-extraction-purification-cobalt precipitation” process to produce crude cobalt hydroxide from the copper-cobalt ore. In the leaching section, there is excess water in the production process, and before the purification section, the cobalt in the raffinate is difficult to concentrate, resulting in a waste of resources. This article uses acid leaching reduction-Lix984 extraction-HBL110 extraction process to test this copper-cobalt ore and has achieved satisfactory results. Using the reducing agent hydrogen peroxide and sodium sulfite combined method for acid leaching reduction, the leaching rates of cobalt and copper were 98.27% and 98.59% respectively. The copper is extracted and recovered with the extractant Lix984, and the three-stage countercurrent extraction copper extraction rate is 99.13% , and the cobalt extraction rate is 7.12% , achieving the purpose of separating copper and cobalt. The raffinate after copper extraction mainly contains Co and Fe, and the raffinate is pretreated with hydrogen peroxide, and then cobalt is extracted with the extractant HBL110. The extraction rate of cobalt reaches more than 99% , and the iron removal rate is also greatly improved.

**Key words:** Zambia; copper-cobalt ore; metal recovery; cobalt enrichment; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; acid leaching reduction; extraction rate; iron removal rate