

从含钴萃余液中制取粗氢氧化钴的试验研究

罗军, 谢添, 姚刚, 高帮飞

(中铁资源集团有限公司, 北京 100039)

[摘要] 利用活性氧化镁浆沉淀含钴萃余液中钴离子制取粗氢氧化钴, 存在沉钴产品质量不稳定的问题。针对此问题, 本文考察了氧化镁质量浓度、反应温度、反应终点 pH 值、钴离子浓度、铜离子浓度和洗涤液固比对氢氧化钴滤饼中钴含量和镁含量的影响。条件试验结果表明: 活性氧化镁浆质量浓度在 2% ~ 10% 时对粗氢氧化钴质量影响不大; 沉钴反应温度高于 45 °C、反应终点 pH 值高于 7.3 有助于提高沉钴效率; 溶液中钴离子浓度越高, 铜离子浓度越低, 越有助于提高粗氢氧化钴产品中的钴含量。工业生产实践表明, 杂质镁含量较高的粗氢氧化钴产品经过清水洗涤后, 产品质量可以稳定达到行业二等品标准。

[关键词] 含钴萃余液; 低钴溶液; 粗氢氧化钴; 活性氧化镁浆; 沉钴效率; 产品质量等级; 镁含量; 清水洗涤

[中图分类号] TF816

[文献标志码] B

[文章编号] 1672-6103(2021)03-0049-04

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.03.009

刚果(金)铜钴矿资源十分丰富, 其钴金属储量约占全球 50% 左右^[1]。我国钴资源短缺, 需求量大^[2], 部分大型铜钴冶炼生产企业如紫金矿业、洛阳钼业、万宝矿产、中国有色集团、金川集团、华友钴业等纷纷前往刚果(金)投资, 对铜钴矿采用浸出-萃取-电积工艺回收铜后, 再利用萃铜后的含钴萃余液生产粗氢氧化钴产品, 最终将钴产品运回国内进行深加工, 以补充国内钴金属需求量^[1-5]。

2016年, 金川集团、华友钴业和格林美公司共同制定了粗氢氧化钴产品质量行业标准^[6], 要求一等品中钴含量不低于 30%, 镁含量不高于 3%; 二等品中钴含量不低于 25%, 镁含量不高于 6%。现行的利用活性氧化镁从高钴浓度溶液中沉钴的工艺, 获得的氢氧化钴产品质量好^[7-8]; 但从低钴溶液中沉钴, 产品质量不稳定^[9]。

为进一步提高从低钴溶液中制取粗氢氧化钴产品质量, 本文根据粗氢氧化钴工业生产工艺, 考察了

氧化镁质量浓度、反应温度、反应终点 pH 值、钴离子浓度、铜离子浓度等因素对粗氢氧化钴产品质量的影响, 在保证氢氧化钴滤饼中钴含量较高和沉钴效率较高的情况下, 获得了较好的沉钴条件。工业生产实践表明, 新增浆化洗涤工艺后, 生产的粗氢氧化钴产品质量可以稳定达到行业二等品标准。

1 试验部分

1.1 原料及试剂

本试验所用的活性氧化镁为工业级氧化镁, 洗水为地下水, 含钴萃余液来自铜萃取车间, 除铁后液主要成分见表 1。

表 1 含钴萃余液除铁后液主要成分

样品	各元素含量/g·L ⁻¹					
	Cu	Co	Fe	Mn	Ca	Mg
1#	0.27	3.06	0.08	1.33	0.54	9.77
2#	0.07	2.14	0.03	1.15	0.47	8.06
3#	0.1	2.90	0.06	1.38	0.54	8.92

注: 试验所用的溶液均来自沉钴车间, 在研究钴离子和铜离子浓度对钴产品质量影响时, 为避免溶液性质对试验结果产生影响, 取车间低钴浓度溶液(2#样品)和低铜浓度溶液(3#样品)进行试验。

1.2 试验方法

从沉钴车间取适量的除铁后液, 用量筒准确量

[收稿日期] 2020-11-26

[作者简介] 罗军(1987—), 男, 四川绵竹人, 硕士, 工程师, 主要从事有色金属湿法冶金工艺研究及生产管理工作。

[引用格式] 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.

取 2 L 溶液倒入烧杯中,采用 81-2 型恒温磁力搅拌器对溶液加热至指定温度后,向溶液中缓慢加入氧化镁浆至指定 pH 值,并用 IKA RW 20 数显悬臂搅拌机进行搅拌,反应完成后进行过滤,得到滤液和滤饼,滤饼放入 DHG-9030A 鼓风干燥箱中进行烘干,采用电位滴定法测量滤液和滤饼中钴和镁元素含量。

2 结果与讨论

2.1 氧化镁质量浓度对钴产品质量的影响

固定反应条件:反应温度 50 ℃、反应终点 pH 值 7.4~7.5、反应时间 4 h、搅拌转速 900 r/min,考察氧化镁浓度对钴产品质量的影响。试验所用溶液主要成分见表 1 中 1# 样品,试验结果见图 1。

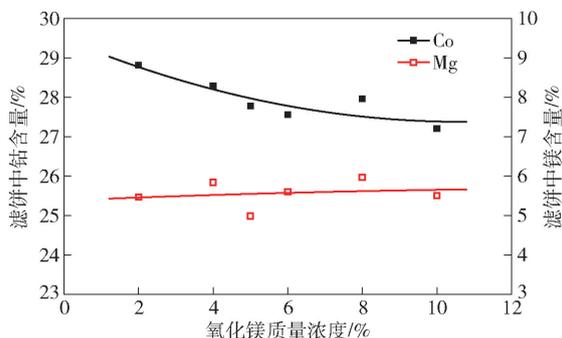


图 1 氧化镁质量浓度对滤饼中钴和镁含量的影响

在使用氧化镁浆沉钴过程中,溶液颜色由粉红色变为土黄色(溶液与沉淀物混合颜色),后慢慢变为草绿色(溶液与沉淀物混合颜色),反应 4 h 后过滤,溶液呈浅粉红色,滤饼呈绿色。由图 1 可知,随着氧化镁质量浓度增加,氢氧化钴滤饼中镁含量低于 6% 且基本不变,钴含量由 28.82% 略微下降到 27.21%,说明溶液中钴浓度 3.06 g/L 时,氧化镁浓度对氢氧化钴滤饼中钴和镁的含量影响不大。滤饼中的镁含量为 5%~6%,原因主要是部分氧化镁没有溶解,不能与溶液中的阳离子(钴离子、铜离子、铁离子等)发生反应。

2.2 反应温度和终点 pH 值对钴产品质量的影响

固定反应条件:氧化镁浆质量浓度 10%、反应时间 4 h、搅拌转速 900 r/min,考察不同反应温度和终点 pH 值对钴产品质量的影响。试验所用溶液主要成分见表 1 中 1# 样品,试验结果见图 2 和图 3。

当萃余液中钴离子浓度约 3 g/L,反应终点 pH 值在 7.2~7.4 范围时,所得滤饼中钴含量基本可达

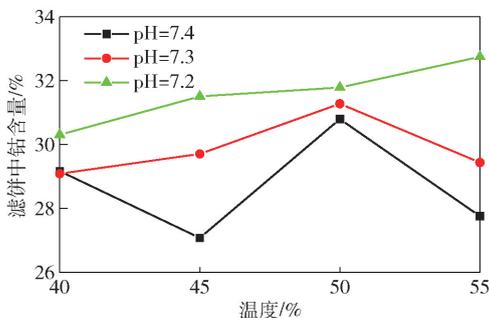


图 2 反应温度和终点 pH 值对滤饼中钴含量的影响

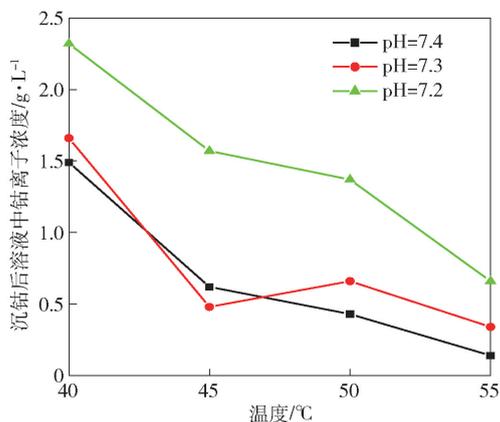


图 3 反应温度和终点 pH 值对沉钴后溶液中钴离子浓度的影响

到 28% 以上;随着温度的增加,沉钴后溶液中钴离子浓度逐渐降低,沉钴终点 pH 值高于 7.3,温度超过 45 ℃ 时,沉钴后溶液中的钴浓度可降低至 0.5 g/L 左右,温度进一步升高,沉钴后液中的钴浓度可以进一步降低。为控制沉钴效率,在上述试验条件范围内,须将沉钴过程终点 pH 值控制在 7.3 以上,同时反应温度控制在 45 ℃ 以上。

2.3 溶液中钴离子浓度对钴产品质量的影响

固定反应条件:氧化镁浆质量浓度 10%、反应温度 45 ℃、反应终点 pH 值 7.4~7.5、反应时间 4 h、搅拌转速 900 r/min,考察溶液中钴离子浓度对钴产品质量影响。试验所用溶液主要成分见表 1 中 2# 样品,向溶液中加入硫酸钴(分析纯)改变钴离子浓度,试验结果见图 4。

由图 4 可知,溶液中钴离子浓度为 2.14 g/L 时,氢氧化钴滤饼中钴含量仍满足行业二等品要求。随着钴离子浓度的增加,氢氧化钴滤饼中钴含量也增加。这是因为溶液中钴浓度增加,杂质铜、铁、锰

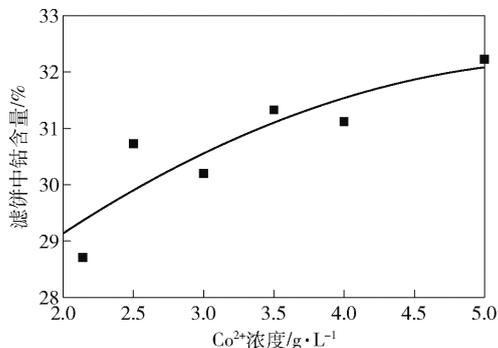


图4 溶液中钴离子浓度对滤饼中钴含量影响

等含量未变,在终点 pH 值 7.4 ~ 7.5 时,钴离子与氢氧根反应生成的氢氧化钴总量多些。

2.4 溶液中铜离子浓度对钴产品质量的影响

固定反应条件:氧化镁浆质量浓度 10%、反应温度 45 °C、反应终点 pH 值 7.4 ~ 7.5、反应时间 4 h、搅拌转速 900 r/min,考察溶液中铜离子浓度对钴产品质量影响。试验所用溶液主要成分见表 1 中 3[#]样品,向溶液中加入硫酸铜(分析纯)改变铜离子浓度,试验结果见图 5。

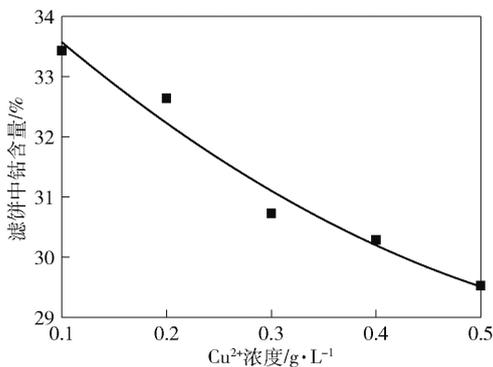


图5 溶液中铜离子浓度对滤饼中钴含量影响

由图 5 可以看出,随着溶液中铜离子浓度增加,滤饼中的钴含量呈下降趋势,这是因为二价铜离子在 pH 为 7.4 ~ 7.5 时完全沉淀,故其浓度对滤饼中钴含量影响较大。在沉钴前将溶液中的铜离子先沉淀掉,再进行沉钴,可以提高滤饼中的钴含量。

2.5 洗涤

沉钴车间采用质量浓度 5% 氧化镁浆进行沉钴,所得的氢氧化钴沉淀经压滤机进行压滤,滤饼含水约 70%,将其直接进行干燥后,滤饼中的镁全部进入粗氢氧化钴产品中。若采用清水对其进行洗涤,可以减少产品中的镁含量。典型未洗涤氢

氧化钴滤饼主要成分见表 2,沉钴后溶液主要成分见表 3。

表 2 典型未洗涤氢氧化钴滤饼主要成分 %

成分	Cu	Co	Fe	Mn	Ca	Mg	H ₂ O
含量	1.64	31.06	0.95	2.68	0.54	7.79	70.27

表 3 沉钴后液主要成分 g/L

元素	Cu	Co	Fe	Mn	Ca	Mg
含量	-	0.25	-	0.3	0.46	15.07

沉钴车间生产的氢氧化钴滤饼洗涤前,滤饼中镁含量高于 6%,达不到行业二等品要求。为降低滤饼中的镁含量,在搅拌转速 170 r/min、常温常压的条件下,考察了不同洗涤时间和固液比对氢氧化钴产品中镁和钴含量的影响,试验结果见图 6 和图 7。

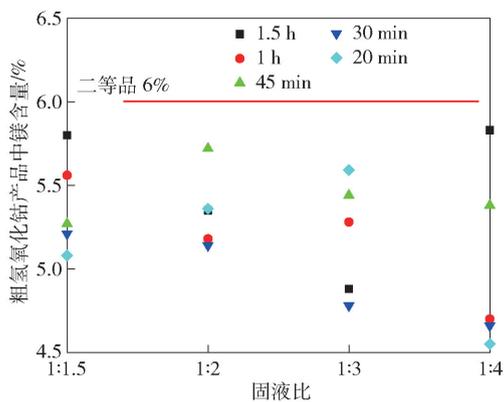


图6 洗涤时间和固液比对氢氧化钴产品中镁含量影响

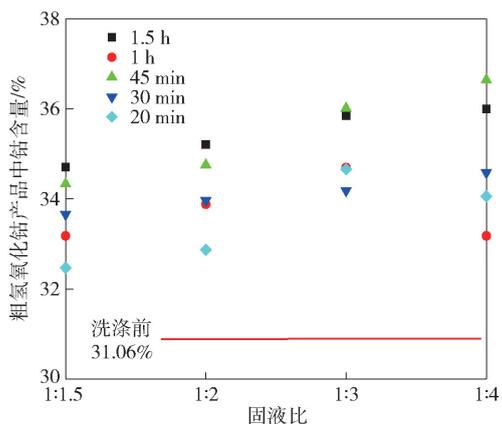


图7 洗涤时间和固液比对氢氧化钴产品中钴含量影响

从图6和图7可以看出,采用清水对氢氧化钴滤饼进行洗涤,洗涤20 min即可将镁含量降到6%以内,氢氧化钴产品达到行业二等品要求,同时产品中的钴含量有所增加。这主要是因为氢氧化钴滤饼含大量水分,水中(表3)主要金属离子为镁离子,经过清水浆化洗涤后,部分镁离子被洗出,产品中的镁含量降低。

3 生产实践

根据优化后的沉钴条件,在沉钴车间进行粗氢氧化钴产品工业生产,产出的粗氢氧化钴产品达到行业二等品要求。工业生产粗氢氧化钴时所用的萃余液成分见表4;萃余液经过除铁后,溶液成分见表5;湿氢氧化钴滤饼清水洗涤前后主要成分见表6。

表4 工业生产粗氢氧化钴产品萃余液成分

成分	Cu	Co	Fe	Mn	H ₂ SO ₄
含量	0.49	4.71	1.18	1.76	14.01

表5 含钴萃余液除铁后液主要成分 g/L

成分	Cu	Co	Fe	Mn	Ca	Mg
含量	0.24	3.96	0.10	1.51	0.45	14.06

表6 湿氢氧化钴滤饼洗涤前后主要成分含量

编号	元素					
	Cu	Co	Fe	Mn	Ca	Mg
洗涤前-1	1.71	28.10	0.99	2.61	0.32	7.78
洗涤后-1	2.30	33.77	1.34	2.83	0.39	5.08
洗涤前-2	2.28	27.52	1.11	2.28	0.21	6.64
洗涤后-2	2.78	33.69	1.45	2.56	0.32	3.57
洗涤前-3	2.16	26.89	0.60	2.88	0.31	7.52
洗涤后-3	2.66	31.92	0.76	3.35	0.21	4.90
洗涤前-4	1.59	30.74	0.51	3.03	0.21	6.51
洗涤后-4	1.92	35.71	0.62	3.45	0.18	4.93

现场生产结果表明,萃余液经过除铁工序除铁后,溶液中的铁含量大幅降低;同时溶液中的铜、钴、

锰含量也有所降低,主要是除铁时蒸汽加热和加入15%的石灰浆引入新水,对铜离子、钴离子、锰离子有稀释作用。湿氢氧化钴滤饼经过清水洗涤后,钴含量上升5%左右,镁含量降低至6%以内,产品达到行业二等品标准。

4 结论

1) 活性氧化镁质量浓度在2%~10%时对粗氢氧化钴质量影响不大。

2) 要获得较高的沉钴效率,沉钴过程反应温度应不低于45℃,终点pH值应不低于7.3。

3) 溶液中钴离子浓度越高,铜离子浓度越低,有助于提高粗氢氧化钴产品中的钴含量。

4) 对氢氧化钴滤饼进行清水洗涤,可以有效提升产品中的钴含量和降低产品中的镁含量。

生产实践表明,杂质镁含量较高的粗氢氧化钴滤饼经过清水洗涤后,产品质量可以稳定达到行业二等品标准。

[参考文献]

- [1] 杨卉芑,王威. 全球钴矿资源现状及开发利用趋势[J]. 矿产保护与利用, 2019(5): 41-49, 55.
- [2] 王京,石香江,王寿成,等. 未来中国钴资源需求预测[J]. 中国国土资源经济, 2019(10): 28-33.
- [3] 周艳晶,梁海峰,李建武,等. 钴资源供需格局及全球布局研究[J]. 中国矿业, 2019, 28(7): 65-69, 80.
- [4] 张兴勋,康锦程,谭希发,等. 刚果(金)某铜钴资源综合利用生产调试总结[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(7): 20-25.
- [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(2): 85-88.
- [6] 有色金属标准化技术委员会. YS/T 1152—2016,粗氢氧化钴[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [7] 秦汝勇,张颖,黄亚祥,等. 两段沉淀法处理刚果(金)低品位氧化钴矿制备粗制钴盐的研究[J]. 中国有色冶金, 2019(3): 79-82.
- [8] 广东佳纳能源科技有限公司,清远佳致新材料研究院有限公司. 一种粗制氢氧化钴的制备方法: CN107804878A[P]. 2018-03-16.
- [9] 邓永贵,尹少林. 利用低活性工业氧化镁从低浓度浸出液中制取粗制钴盐[J]. 工业技术创新, 2017, 4(3): 39-42.

(下转第62页)