

# 湿法炼锌有机物净化钴渣中钴的回收工艺研究

熊甲成, 李存兄, 张利波, 夏力, 吉文斌, 林晓坦

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘要] 湿法炼锌净化过程产出的有机物净化钴渣的产量逐年增加, 钴渣中钴主要以有机螯合物状态存在, 难溶于水和稀酸, 因此采用常规浸出方法钴的浸出率很低。本文针对该钴渣特点提出低酸浸出-煅烧-还原浸出-氧化沉钴工艺回收有机物净化钴渣中钴的方法。该工艺有两个创新点, 一是采用煅烧工艺破坏有机物钴渣中的有机成分, 将其转变为易回收的  $\text{CoO}$  和  $\text{CoSO}_4$ ; 二是在氧化沉钴工序, 采用  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为氧化剂替代常规的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  进行氧化沉钴, 以解决氧化剂消耗量大和沉钴后液处理繁琐等问题。在各段工序的较优工艺参数条件下, 采用该工艺得到的钴富集物氢氧化高钴 ( $\text{Co}(\text{OH})_3$ ) 含钴 51.74%, 全流程钴富集比达到 9.5 倍, 钴综合回收率达到 87.42%, 实现了湿法炼锌有机物净化钴渣中钴的高效分离与回收。

[关键词] 湿法炼锌; 有机物净化钴渣; 钴回收率; 氢氧化高钴; 煅烧工艺;  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化剂

[中图分类号] TF813; TF816 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)01-0015-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.01.003

## 0 引言

随着新能源汽车与 5G 网络的快速发展, 钴已经被大多数国家列为关键战略资源<sup>[1-3]</sup>。我国钴矿资源相对匮乏, 目前国内钴矿 90% 的原料依赖进口, 平均每年钴资源缺口为 5.4 万 t, 原料缺口达 6.8 万 t<sup>[4-7]</sup>。2019 年全国锌产量达 623.6 万 t, 消耗锌精矿约 1 385 万 t, 进入湿法炼锌系统的钴约 1 164 t, 这些钴大部分在净化工序富集于净化钴渣中, 将钴渣作为二次资源进行回收利用, 不仅减少了钴渣作为固体废弃物堆存对环境的污染, 同时也在一定程度上缓解了我国钴资源匮乏的现状。

针对湿法炼锌企业净化钴渣的钴资源回收方法, 前人已经做出了许多研究, 其中主要包括选择性浸出法、氨-硫酸铵法、溶剂萃取法、氧化沉淀法等<sup>[8-10]</sup>。Stanojevic 和 Nikolic<sup>[11]</sup> 采用选择性浸出法从含钴 0.6% ~ 1.0% 的钴净化渣中回收钴, 最终得到含钴为 6% ~ 12% 的浸出渣, 但选择性浸出法主

要针对的是采用锌粉置换除钴得到的含有锌金属钴渣的一种富集钴方法。赵廷凯等<sup>[12]</sup> 以铅锌冶炼厂产生的净化钴渣为原料采用氨-硫酸铵法浸出钴渣, 锌、钴、铜、镉在氨浸过程中浸出率可分别达到 91.18%、89.35%、96.96%、99.38%, 氨-硫酸铵法浸出钴渣过程钴回收率较高, 但存在氨在生产过程中污染环境, 严重腐蚀设备等问题。溶剂萃取法作为在溶液中分离锌、钴的方法早已在工业上得到了应用, D2EHPA 被认为是一种有效的分离锌钴的溶剂<sup>[13]</sup>。氧化沉淀法是采用氧化剂将溶液中的  $\text{Co}^{2+}$  氧化为  $\text{Co}^{3+}$ , 并控制溶液 pH 使  $\text{Co}^{3+}$  水解沉淀生成  $\text{Co}(\text{OH})_3$ , 从而实现钴与其他杂质金属离子分离的方法, 采用的氧化剂主要有  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaClO}$  等<sup>[14-17]</sup>。

随着新型有机物除钴剂在湿法炼锌企业的广泛使用, 有机物净化钴渣的产量逐年增加。由于有机物净化钴渣中钴主要以有机螯合物状态存在, 难溶于水和稀酸, 因此采用常规浸出方法钴的浸出率很低。本文针对有机物净化钴渣的特点, 并总结前人在溶液中钴的分离富集方法, 开发了低酸浸出-煅烧-还原浸出-氧化沉钴的有机物净化钴渣逐级分离与富集钴的工艺流程, 系统研究了钴在各工序富集过程中的物相转化规律及其他有价金属浸出行为, 获得了较优工艺技术参数, 可为该方法的工业化

[收稿日期] 2021-08-20

[作者简介] 熊甲成(1995—), 陕西安康人, 硕士研究生, 研究方向为有色金属冶金。

[引用格式] 熊甲成, 李存兄, 张利波, 等. 湿法炼锌有机物净化钴渣中钴的回收工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(1): 15-22.

应用提供参考。

## 1 试验介绍

### 1.1 试验原料及试剂

本研究中所用到的主要原料是来自国内某湿法炼锌厂净化工序中采用新型除钴剂除钴产出的有机物净化钴渣,其主要成分、物相分析如表1、图1所示。

由表1可知有机物净化钴渣含有5.45%的钴,

表1 有机物净化钴渣主要成分

| 成分 | Zn    | Co   | Fe   | Cd   | S  | Mg   | Ni   | Ca   | Pb   | Mn   | Cu    |
|----|-------|------|------|------|----|------|------|------|------|------|-------|
| 含量 | 10.58 | 5.45 | 2.06 | 1.20 | 55 | 1.13 | 0.41 | 0.53 | 0.02 | 0.20 | 0.012 |

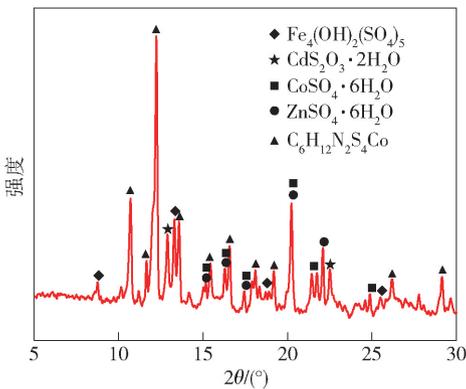


图1 有机物净化钴渣的XRD图

### 1.2 工艺流程及原理

在前期查阅大量文献资料,总结前人在钴渣处理方面做出的贡献以及进行有机物净化钴渣浸出预试验的基础上,笔者研究团队开发了有机物净化钴渣梯级分离与富集钴新工艺,工艺流程及原理如图2所示。

首先,根据硫酸锌低酸条件下易溶解且钴渣中含钴有机物难溶的特点,进行了有机物净化钴渣低酸浸出试验,实现了钴与锌的初步分离。其次,根据含钴有机物在高温下煅烧分解生成易溶解氧化物的原理,将低酸浸出钴渣进行了煅烧处理,实现了含钴有机物向钴氧化物的物相转变过程。然后,根据 $\text{Co}^{2+}$ 在溶液中稳定存在区位优势较大的特点,对煅烧钴渣进行还原浸出,实现了钴渣中的钴以 $\text{CoSO}_4$ 形式在溶液中的富集。最后,根据 $\text{Co}^{3+}$ 在较低pH值下易水解生成 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 的特性,采用氧化沉淀法实现了钴以 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 形式的高品位富集。

### 1.3 仪器设备

试验过程中低酸浸出、还原浸出以及氧化沉淀

其次还含有Zn 10.58%、Fe 2.06%、Cd 1.20%等有价金属。结合图1可知,钴渣中主要物相组成为碱式硫酸铁( $\text{Fe}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_5$ ),二水硫代硫酸镉( $\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、六水硫酸钴( $\text{CoSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、六水硫酸锌( $\text{ZnSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )以及钴的有机物盐( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4\text{Co}$ )。试验过程所采用的主要化学试剂为98%硫酸(质量分数,成都市科龙化工试剂厂)与氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ,分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司)。

试验所采用的主要仪器为水浴锅-三口烧瓶常压浸出试验装置,煅烧试验所采用的主要仪器为SGM28型人工智能电阻炉(中国洛阳西格马仪器制造有限公司)。

### 1.4 分析检测与计算

采用热重分析仪(AQ50,美国PerkinElmer)确定钴渣煅烧温度范围。采用Rigaku D/max-2200型X射线衍射仪(XRD,日本理学公司)对钴渣进行物相分析。采用X射线光电子能谱仪(型号:Thermo Scientific K-Alpha+)对钴渣进行表面元素成分、化学态和分子结构分析。试验中各阶段钴渣中钴、锌、铁、镉含量均委托昆明冶金研究院采用EDTA络合滴定法和电感耦合等离子发射光谱法(ICP-MS)测定;溶液中 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 浓度采用EDTA滴定法和火焰原子吸收光谱法(FAAS)测定,全Fe、Fe(II)含量利用重铬酸钾滴定进行分析检测。采用式(1)计算元素浸出率。

$$\eta_1 = 1 - \frac{M_2 W_2}{M_1 W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\eta_1$ 为浸出率,%; $M_1$ 为原料的质量,g; $M_2$ 为浸出渣的质量,g; $W_1$ 为原料中的元素含量,%; $W_2$ 为浸出渣中元素含量,%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钴渣低酸浸出试验

为实现有机物净化钴渣中钴、锌的初步分离,在初始反应条件为反应温度室温、硫酸浓度5 g/L、液固比6:1 mL/g、反应时间60 min的条件下进行钴渣低酸浸出试验,考察了低酸浸出过程中反应初始酸度、反应时间、液固比、反应温度等因素对钴渣各元

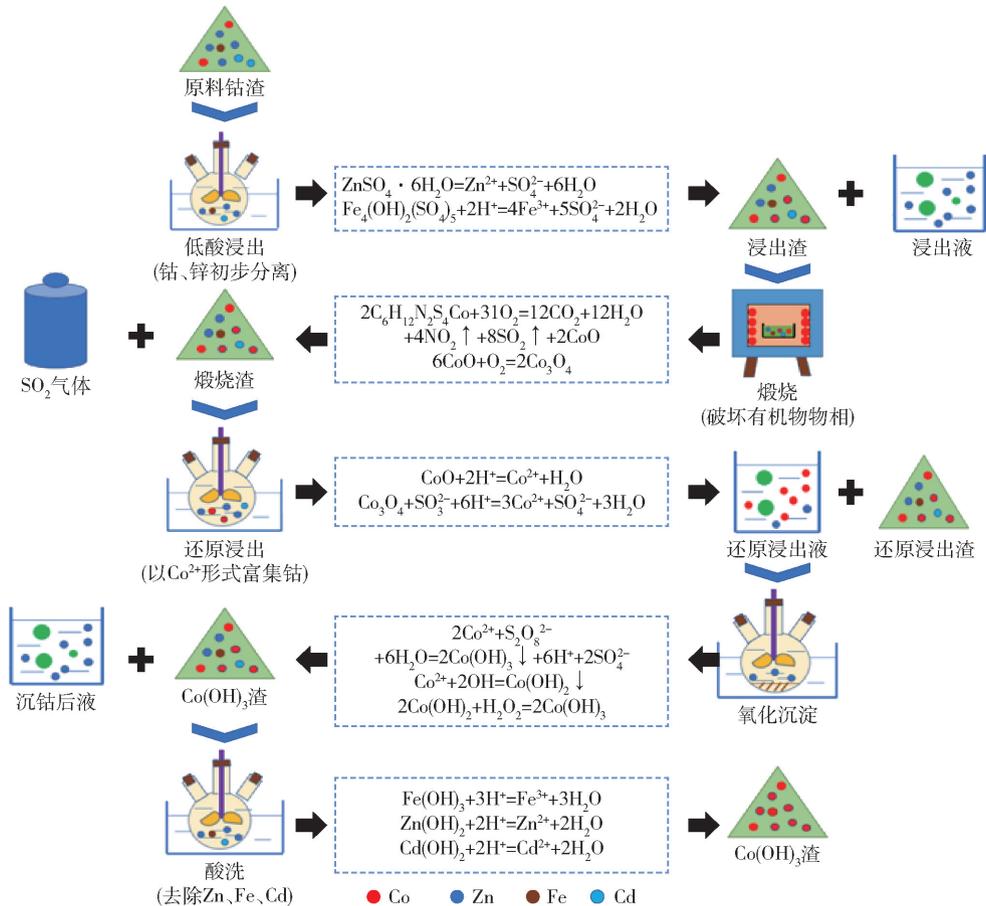


图2 有机物净化钴渣处理工艺流程及原理

素浸出率影响。试验结果如图3所示。

由图3(a)可知,随着初始硫酸浓度升高,各元素的浸出率都不同程度增大,当溶液初始酸度为5 g/L时,锌的浸出率达到75.19%,此时低酸浸出钴渣中的Co含量由最初的5.45%升高到7.50%;Zn含量由10.58%下降到3.86%。由图3(b)可知,随着反应时间的延长,钴渣中的Co、Zn、Fe等元素的浸出率都呈现出先增大后减小的趋势。当反应时间为60 min时,此时浸出渣中各元素的占比为Co7.12%、Zn4.63%,为保证低酸浸出过程中Co和Fe的低浸出率及Zn的高浸出率,综合考虑,选择低酸浸出反应时间为60 min。由图3(c)可知,随着反应液固比的增大,有机物净化钴渣中Zn和Fe的浸出率不断增大,而Co的浸出率基本没有发生明显变化。当液固比为6:1时,Zn的浸出率达到89.4%。由图3(d)可知,温度对低酸浸出钴渣中各元素浸出率无明显影响,故选取反应温度为室温。

通过上述研究,有机物净化钴渣的低酸浸出优

化工艺条件为:反应初始硫酸浓度为5 g/L、反应时间为60 min、反应液固比为6:1 mL/g、反应温度为室温。在此优化条件下,低酸浸出钴渣中钴含量为8.17%,钴富集比为1.5倍。低酸浸出工序产生的浸出液经过三次逆流循环浸出之后Zn<sup>2+</sup>浓度达到49.96 g/L,作为硫酸锌浸出液返回锌冶炼系统。低酸浸出钴渣的物相和成分分析分别见图4和表2。

表2 低酸浸出钴渣主要成分 %

| 成分 | Zn  | Co   | Fe   | Cd   | S    |
|----|-----|------|------|------|------|
| 含量 | 1.9 | 8.17 | 2.23 | 1.60 | 67.3 |

由表2可知,浸出渣中的Co含量由原料钴渣中的5.45%增大到8.17%,渣中的Co富集了1.5倍;浸出渣的Zn含量由原料钴渣中的10.58%降低到了1.9%,大部分Zn在低酸浸出过程进入溶液中,达到了Zn、Co初步分离的目的。由图4可知,原料中的硫酸锌(ZnSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)可视为全部溶解,低酸浸出钴渣中主要物相为硫酸镉(CdSO<sub>4</sub>)、碱式硫酸

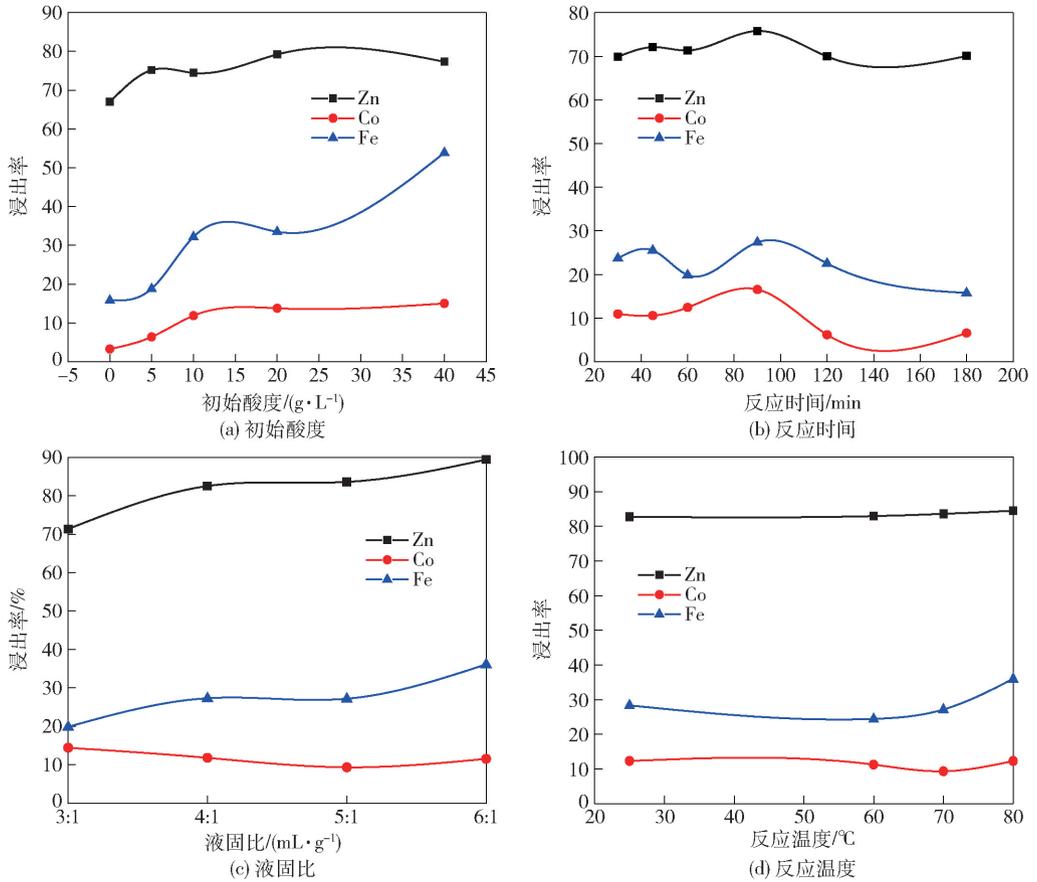


图3 有机物净化钴渣低酸浸出试验

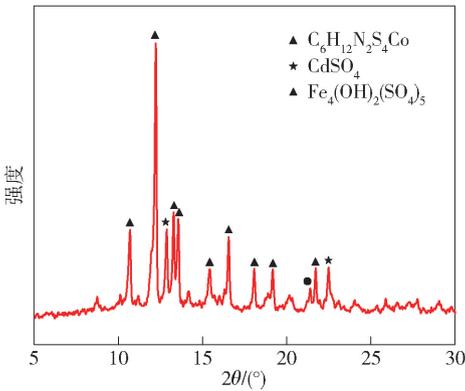


图4 低酸浸出钴渣的XRD图

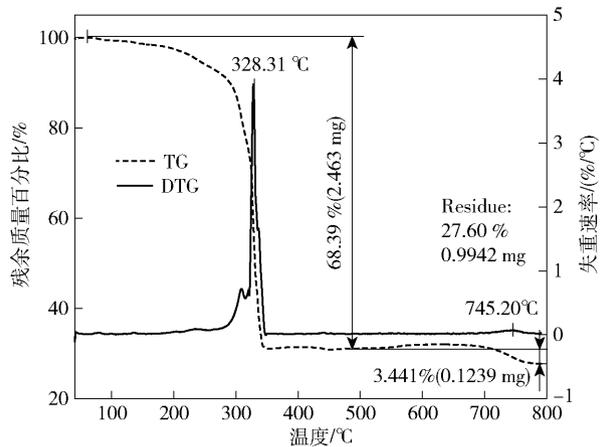


图5 低酸浸出钴渣的TG-DTG曲线图

铁( $Fe_4(OH)_2(SO_4)_5$ )以及钴的有机物盐。

### 2.2 低酸浸出钴渣煅烧试验

采用热重分析仪对低酸浸出钴渣进行了热重分析,得到了图5所示TG-DTG曲线,由图确定低酸浸出钴渣理论煅烧温度范围为 $400^{\circ}C$ 以上。将相同质量的低酸浸出钴渣采用马弗炉设备在煅烧温度分别为 $400^{\circ}C$ 、 $500^{\circ}C$ 、 $600^{\circ}C$ 条件下煅烧2 h,得到不

同煅烧钴渣,得到的煅烧钴渣主要元素含量结果如表3所示。由表3可知,煅烧温度为 $400^{\circ}C$ 时,钴渣中钴元素富集了2.61倍,而当煅烧温度升高到 $500^{\circ}C$ 及 $600^{\circ}C$ 时,煅烧钴渣中钴元素富集倍数分别达到了3.73倍及3.82倍。

根据图6对不同煅烧温度下煅烧钴渣的物相分

表3 不同煅烧温度下煅烧钴渣的主要元素含量

| 煅烧温度/℃ | Co 含量 | Fe 含量 | Zn 含量 | Cd 含量 |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| 400    | 21.32 | 5.92  | 6.59  | 7.46  |
| 500    | 30.50 | 8.27  | 7.14  | 7.53  |
| 600    | 31.19 | 9.58  | 6.50  | 6.63  |

析结果可知,400℃得到的煅烧渣主要物相为 $\text{CoSO}_4$ 及 $\text{Co}_3\text{S}_4$ ;500℃得到的煅烧渣主要物相为 $\text{CoO}$ 、 $\text{CoSO}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;600℃得到的煅烧渣主要物相为 $\text{CoSO}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoO}$ 。为实现煅烧钴渣在后续还原浸出过程中的高效浸出,选取实际最佳煅烧温度为500℃,煅烧时间2h,此时得到的煅烧渣中钴含量为30.50%,主要含钴物相为 $\text{CoO}$ 、 $\text{CoSO}_4$ ,相比于原有机物净化钴渣钴富集比达到5.6倍,单段回收率为100%。

### 2.3 煅烧钴渣还原浸出试验

以500℃下的煅烧钴渣为原料,采用 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 为还原剂开展煅烧钴渣的还原浸出试验。由于0~100℃间 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 还原浸出反应的吉布斯自由能随温度的变化不大,考虑温度升高反应速率加快,因此反

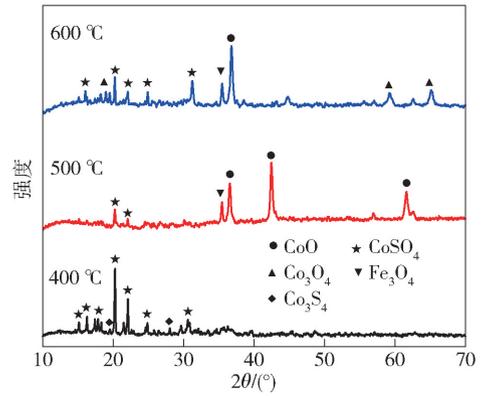
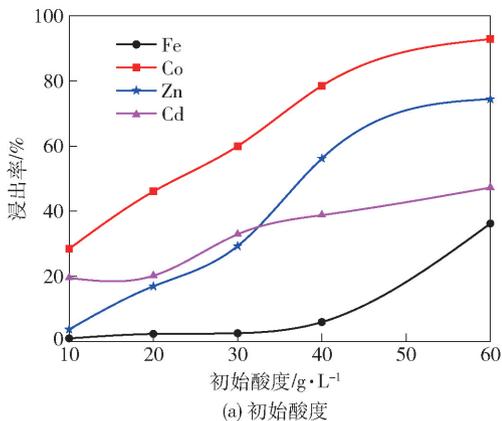


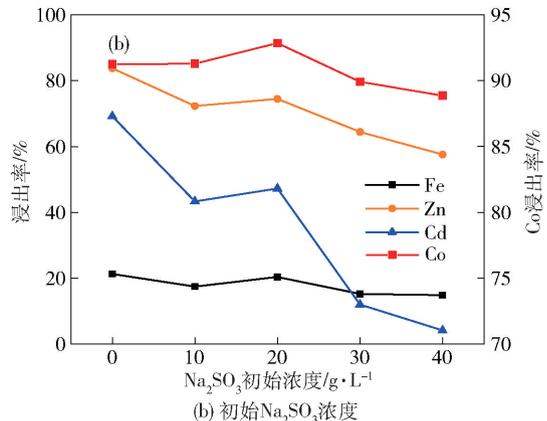
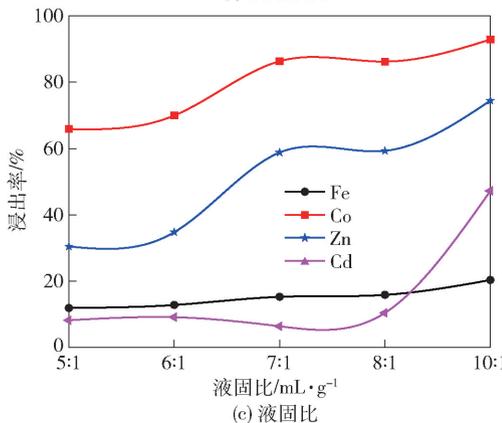
图6 不同煅烧温度得到煅烧钴渣的XRD图

应温度设置为80℃。在初始反应条件为反应温度80℃、硫酸浓度60g/L、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 浓度20g/L、液固比10:1 mL/g、反应时间2h的条件下,考察还原浸出过程中反应初始硫酸浓度、初始 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 浓度、液固比、反应时间等因素对钴渣中钴、锌、铁、镉浸出率的影响,试验结果见图7。

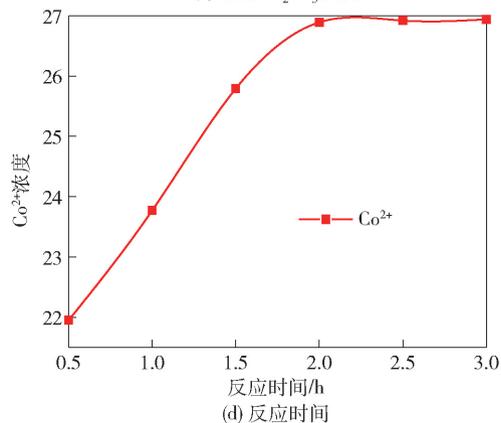
由图7(a)可知,随着初始硫酸浓度的增大,各元素的浸出率都有不同程度的升高,当初始 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 由10g/L增大到60g/L时,Co的浸出率由28.41%



(a) 初始酸度

(b) 初始 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 浓度

(c) 液固比



(d) 反应时间

图7 煅烧钴渣还原浸出试验结果

增大到 92.84%；Fe 的浸出率由 0.91% 增大到 36.2%，特别是当初始  $H_2SO_4$  浓度大于 40 g/L 后，Fe 的浸出率开始急剧增大；Zn 的浸出率由 3.68% 增大到 74.41%；Cd 的浸出率由 19.33% 增大到 47.24%。由图 8 不同初始  $H_2SO_4$  浓度条件下还原浸出渣的 XRD 图可知，当初始  $H_2SO_4$  浓度由 10 g/L 不断增大到 60 g/L 时，浸出渣中 CoO 物相的峰强不断降低， $Fe_3O_4$  物相的峰强不断增强，主衍射峰物相由 CoO 转变为  $Fe_3O_4$ 。

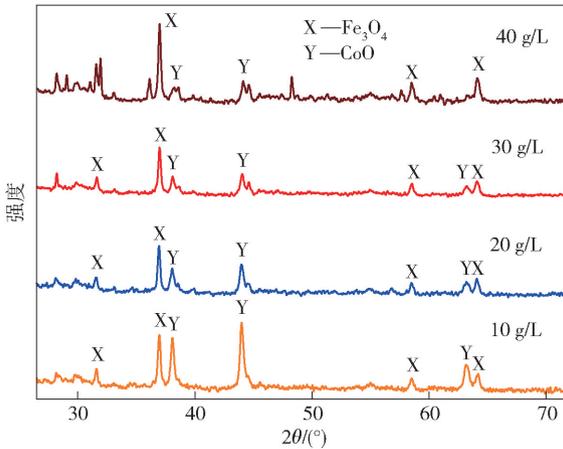


图 8 不同初始硫酸浓度条件下浸出渣 XRD 图

由图 7(b) 可知，渣中 Co 元素浸出率随初始  $Na_2SO_3$  浓度升高先增大后减小，当初始  $Na_2SO_3$  浓度为 20 g/L 时，渣中 Co 的浸出率达到最大，为 92.84%。由图 7(c) 可知渣中各元素浸出率随着反应液固比的增大都有不同程度的提高，当液固比由 5:1 mL/g 升高到 10:1 mL/g 时，Co 浸出率由 65.86% 增大到 92.84%。由图 7(d) 可知，当反应时间从 0.5 h 增加到 2 h，溶液中  $Co^{2+}$  浓度不断升高，2 h 时溶液中  $Co^{2+}$  达到 26.89 g/L，反应时间继续延长，溶液中  $Co^{2+}$  浓度变化趋势趋于平缓。

综上所述，煅烧钴渣还原浸出优化工艺条件为：初始硫酸浓度为 60 g/L，初始  $Na_2SO_3$  浓度为 20 g/L，反应温度 80 °C，液固比 10:1 mL/g，反应时间 2 h。在优化工艺条件下，还原浸出渣率为 1.84%，各元素的浸出率分别为 Co 92.84%、Fe 20.37%、Zn 74.41%、Cd 47.24%。还原浸出液成分如表 4 所示。

表 4 还原浸出液主要化学成分 g/L

| 成分 | $Co^{2+}$ | $Zn^{2+}$ | TFe | $Cd^{2+}$ |
|----|-----------|-----------|-----|-----------|
| 含量 | 28.98     | 3.35      | 1.2 | 2.29      |

## 2.4 还原浸出液中 $Co^{2+}$ 的氧化沉淀试验

为了达到溶液中的  $Co^{2+}$  与其他金属杂质离子分离的目的，需要对还原浸出的  $CoSO_4$  溶液进一步处理。刘春侠等<sup>[18]</sup> 在温度 80 °C、时间 2 h、pH 值 5.0~5.2 的条件下采用  $Na_2S_2O_8$  氧化沉淀溶液中的钴，钴回收率大于 99%，得到的滤渣含钴 18.04%。但根据文献报道， $Na_2S_2O_8$  氧化沉钴过程的加入量为理论量的 7~9 倍，这使  $Na_2S_2O_8$  的消耗量大大升高，同时过量的  $Na_2S_2O_8$  会导致溶液中的  $SO_4^{2-}$  以及  $Na^+$  浓度急剧升高，为沉钴后液的处理带来新的问题。因此本文研究采用  $H_2O_2$  作为氧化剂，将  $CoSO_4$  浸出液采用提前配置好的 100 g/L  $Na(OH)$  溶液分别调节 pH 值至 7、7.5、8、9、10，并分别加入到三口烧瓶中，然后在反应温度为 80 °C、反应时间为 1 h、搅拌转速为 200 r/min 的条件下将理论加入量 3 倍的  $H_2O_2$  在反应 1 h 过程中匀速地加入到  $CoSO_4$  浸出液中，考察不同初始 pH 值条件对  $Co^{2+}$  氧化沉淀效率的影响，试验结果如图 9 所示。

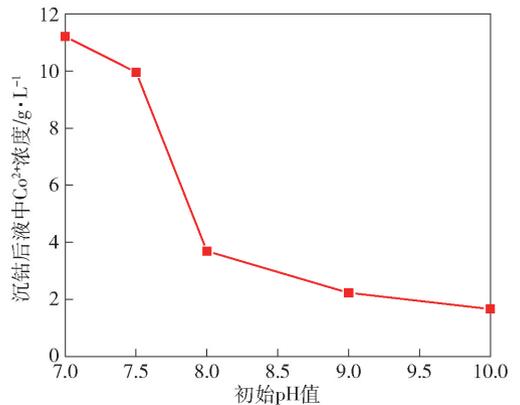


图 9 初始 pH 值对沉钴后液中残余  $Co^{2+}$  浓度的影响

由图 9 可知，初始 pH 值越高，沉淀后液中残留的  $Co^{2+}$  的浓度就越低；当初始 pH 值增大到 10 时，沉淀后液中残留的  $Co^{2+}$  浓度降低到 1.68 g/L， $Co^{2+}$  的沉淀率达到 94.2%，得到的沉淀物含 Co 32.17%、Fe 2.25%、Zn 1.84%、Cd 1.23%。将此沉淀物在常温下用 pH 值为 1 的酸液搅拌洗涤 0.5 h，可去除沉淀物中 Fe、Zn、Cd 等杂质金属氢氧化物。为确定最终得到的钴富集物中钴的价态及物相，采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对最终得到的钴富集物进行分析表征，结果如图 10 所示。

图 10 为最终钴富集物的 XPS 全谱扫描以及 Co

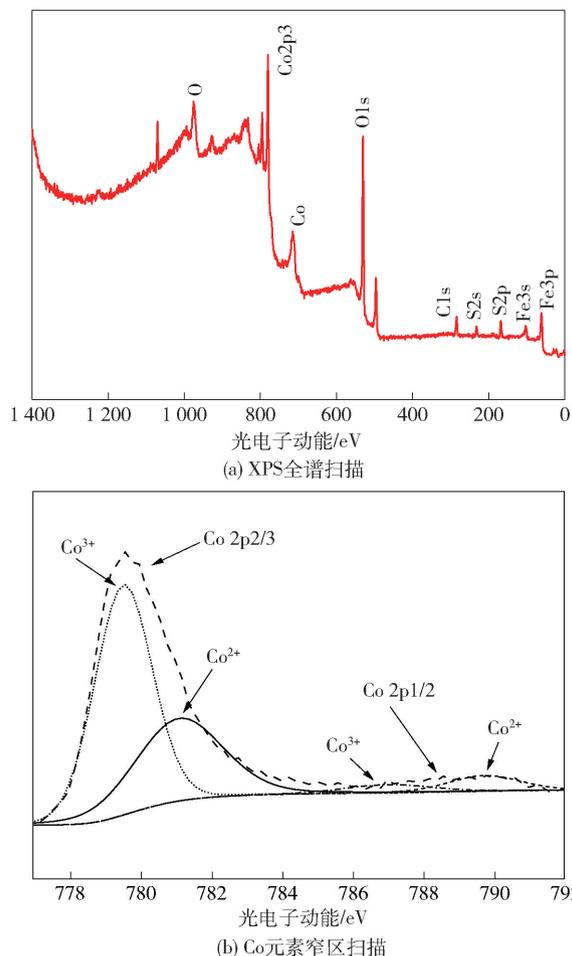


图 10 XPS 全谱扫描以及 Co 元素窄区扫描图谱

元素窄区扫描图谱,由图可知,钴富集物在 779.6 eV 的尖峰处存在 Co2p2/3 自旋分裂双峰,其总信号可拟合并反卷积为 781.8 和 779.8 eV 两个峰,其中 779.8 eV 处为  $\text{Co}^{3+}$  分量,781.8 eV 处为  $\text{Co}^{2+}$  分量,  $\text{Co}^{3+}$  与  $\text{Co}^{2+}$  信号强度比值为 7.3,说明钴富集物中 Co 元素价态以氧化态  $\text{Co}^{3+}$  为主<sup>[19-20]</sup>。因此确定钴富集物中主要含钴物相为氢氧化高钴 ( $\text{Co}(\text{OH})_3$ ),其成分分析如表 5 所示。

表 5 最终产品  $\text{Co}(\text{OH})_3$  渣元素成分表 %

| 成分 | Co    | Fe   | Zn   | Cd   |
|----|-------|------|------|------|
| 含量 | 51.74 | 0.41 | 0.15 | 0.18 |

由表 5 可知,采用低酸浸出-煅烧-还原浸出-氧化沉钴的有机物净化钴渣处理工艺流程进行钴的分离与富集,最终得到的钴富集物氢氧化高钴 ( $\text{Co}(\text{OH})_3$ ) 含钴 51.74%,全流程钴富集比达到 9.5 倍,钴综合回收率达到 87.42%。

### 3 结论

针对有机物钴渣因难溶于水和稀酸而采用常规浸出方法钴难以回收的问题,本文提出低酸浸出-煅烧-还原浸出-氧化沉钴工艺回收有机物净化钴渣中钴的方法。该工艺有两个创新点,一是采用煅烧工艺破坏有机物钴渣中的有机成分,将其转变为易回收的  $\text{CoO}$  和  $\text{CoSO}_4$ ;二是在氧化沉钴工序,采用  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为氧化剂替代常规的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  进行氧化沉钴,以解决氧化剂消耗量大和沉钴后液处理繁琐等问题。在进行该工艺的较优参数试验研究过程中,主要得出以下结论。

1) 低酸浸出较优工艺条件为反应初始硫酸浓度 5 g/L、反应时间 60 min、反应液固比 6:1 mL/g、反应温度室温,在此条件下,低酸浸出钴渣中钴含量为 8.17%,钴富集比为 1.5 倍。物相分析表明低酸浸出钴渣中主要物相为硫酸镉、碱式硫酸铁以及钴的有机酸盐,原料中的硫酸锌可视为全部溶解。

2) 煅烧工序较优工艺条件为煅烧温度 500 °C、煅烧时间 2 h,此时得到的煅烧渣中钴含量为 30.50%,主要含钴物相为  $\text{CoO}$  和  $\text{CoSO}_4$ ,相比于原有机物净化钴渣钴富集比达到 5.6 倍,单段回收率为 100%。

3) 还原浸出工艺较优条件为初始硫酸浓度 60 g/L、初始  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  浓度 20 g/L、反应温度 80 °C、液固比 10:1 mL/g、反应时间 2 h,在此条件下,还原浸出渣率为 1.84%,各元素的浸出率分别为 Co 92.84%、Fe 20.37%、Zn 74.41%、Cd 47.24%。

4) 氧化沉钴工序较优工艺条件为反应温度 80 °C、反应时间 1 h、搅拌转速 200 r/min、 $\text{H}_2\text{O}_2$  3 倍理论加入量、初始 pH 值 10,在此条件下,沉淀后液中残留的  $\text{Co}^{2+}$  浓度降低到 1.68 g/L,  $\text{Co}^{2+}$  的沉淀率达到 94.2%,沉淀物含 Co 32.17%、Fe 2.25%、Zn 1.84%、Cd 1.23%。电子能谱(XPS)表征分析表明钴富集物中主要含钴物相为  $\text{Co}(\text{OH})_3$ 。

5) 采用低酸浸出-煅烧-还原浸出-氧化沉淀的有机物净化钴渣处理工艺流程进行钴的分离与富集,最终得到的钴富集物氢氧化高钴 ( $\text{Co}(\text{OH})_3$ ) 含钴 51.74%,全流程钴富集比达到 9.5 倍,钴综合回收率达到 87.42%。

[参考文献]

[1] CHEN Zhenyang, ZHANG Ling, XU Zhenming. Analysis of cobalt flows in mainland China: Exploring the potential opportunities

- for improving resource efficiency and supply security[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 275(12): 1-9.
- [2] KEISUKE Nansai, KENICHI Nakajima, SHIGEMI Kagawa, et al. Global flows of critical metals necessary for low-carbon technologies: the case of neodymium, cobalt, and platinum[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(3): 1391-1400.
- [3] 许德如, 王智琳, 聂逢君, 等. 中国钴矿资源现状及关键科学问题[J]. *中国科学基金*, 2019, 2(1): 125-132.
- [4] 杨卉芃, 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, 39(5): 41-49, 55.
- [5] 卢宜冠, 郝波, 孙凯, 等. 钴金属资源概况与资源利用情况分析[J]. *地质调查与研究*, 2020, 43(1): 72-80.
- [6] 余韵, 杨建锋. 中国战略性矿产地位和作用的变化——以钴为例[J]. *矿业研究与开发*, 2020, 40(12): 177-183.
- [7] 徐昱, 王建平, 吴景荣. 我国钴矿资源现状及进出口分析[J]. *矿业研究与开发*, 2014, 34(5): 112-115, 132.
- [8] 鲁兴武. 高钴渣制取钴化合物新工艺研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2018.
- [9] 宁模功, 张允恭. 从湿法炼锌工艺产出的钴镍渣中回收钴[J]. *湿法冶金*, 2002, 21(1): 39-45.
- [10] YANG Dajin, XIE Gang, ZENG Guisheng, et al. Mechanism of cobalt removal from zinc sulfate solutions in the presence of cadmium[J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 81(1): 62-66.
- [11] STANOJEVIC D, NIKOLIC B, TODOROVIC M. Evaluation of cobalt from cobaltic waste products from the production of electrolytic zinc and cadmium[J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 54(1): 151-160.
- [12] 赵廷凯, 唐谟堂. 湿法炼锌净化钴渣新处理工艺[J]. *中南工业大学学报(自然科学版)*, 2001, 32(4): 371-375.
- [13] BANZA A N, GOCK E, KONGOLO K. Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising leaching and solvent extraction[J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 67(1): 63-69.
- [14] 田庆华, 辛云涛, 姚标, 等. 锌湿法冶金过程中臭氧氧化沉淀除去微量钴[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(4): 1140-1144.
- [15] HEM John D, ROBERSON Charles E, LIND Carol J. Thermodynamic stability of CoOOH and its coprecipitation with manganese[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(3): 801-810.
- [16] GÜLER Erkan, SEYRANKAYA Abdullah. Precipitation of impurity ions from zinc leach solutions with high iron contents-A special emphasis on cobalt precipitation[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 164(1): 118-124.
- [17] 刘庆杰. 过硫酸钠氧化法从湿法炼锌净化钴渣中富集钴[J]. *中国有色冶金*, 2013, 42(2): 58-60.
- [18] 刘春侠, 王吉坤, 谢刚, 等. 用过硫酸钠氧化富集钴镍渣中的钴[J]. *湿法冶金*, 2007, 26(3): 154-156.
- [19] 牛汝月, 刘鹏程, 李威, 等. 柱状 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂的乏风催化燃烧性能[J]. *无机化学学报*, 2018, 34(10): 1929-1935.
- [20] KUDIELKA Alexander, SCHMID Martin, KLEIN Benedikt P, et al. Nanocrystalline cobalt hydroxide oxide: Synthesis and characterization with SQUID, XPS, and NEXAFS[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 824(1): 1-6.

## Process for recovering cobalt from organically cobalt residue in zinc hydrometallurgy

XIONG Jia-cheng, LI Cun-xiong, ZHANG Li-bo, XIA Li, JI Wen-bin, LIN Xiao-tan

(College of Metallurgy and Energy Engineering of Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The output of organically cobalt residue produced in the purification procedure in zinc hydrometallurgy is increasing year by year. Cobalt in the cobalt residue mainly exists in the state of organic chelate compound, which is insoluble in water and dilute acid. Therefore, the leaching rate of cobalt by conventional leaching method is very low. In line with the characteristics of such cobalt residue, this article comes up with a method of recovering cobalt from organically purified cobalt residue by employing a process comprising low-acidity leaching—calcining—reductive leaching—oxidizing cobalt precipitation. This process involves two innovation points. First, the calcination process is employed to destroy the organic components in the organic cobalt residue and convert it into easily recoverable CoO and CoSO<sub>4</sub>; Second, in the cobalt oxide precipitation procedure, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is used as oxidizing agent instead of conventional Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> for oxidizing cobalt precipitation, to avoid a large consumption of oxidizing agent and cumbersome treatment of post cobalt precipitation liquor among other issues. Under the optimal process parameters of each procedure, the cobalt enrichment cobalt (III) hydroxide (Co(OH)<sub>3</sub>) obtained by this process contains 51.74% of cobalt, the cobalt enrichment ratio of the whole process is up to 9.5 times, and the comprehensive cobalt recovery is up to 87.42%, fulfilling the high-efficiency separation and recovery of cobalt from the organically cobalt residue in zinc hydrometallurgy.

**Key words:** zinc hydrometallurgy; organically cobalt residue; cobalt recovery; cobalt (III) hydroxide; calcination process; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidizing agent