

试验研究

复杂铜钴合金酸浸-氧化酸浸工艺及动力学研究

高琦, 吴浩, 郑江峰, 黄仁忠, 张颖, 文定强

(广东佳纳能源科技有限公司, 广东 清远 513056)

[摘要] 针对难处理复杂铜钴合金不易浸出的问题, 本文采用一段直接酸浸-二段氧化酸浸工艺进行了单因素试验, 考察了各因素对钴、铜和铁的浸出率的影响, 试验结果表明: 一段浸出最佳工艺条件是硫酸浓度 2 mol/L、反应温度 85 ℃、搅拌转速 200 r/min、固液比 1:10 g/mL、反应时间 105 min, 二段浸出最佳工艺条件是反应温度 85 ℃、搅拌转速 200 r/min、固液比 1:10 g/mL、氯酸钠添加量 30%、初始酸浓度 3 mol/L、反应时间 4 h, 在此条件下可获得钴、铜和铁的较高浸出率, 浸出率分别为 95.47%、96.62% 和 96.01%。未反应核模型用于描述铜钴合金两段浸出过程拟合效果良好, 内扩散为反应的限制性环节, 浸出过程表观活化能分布区间为 5~20 kJ/mol, 对于钴和铜两种元素, 第二段浸出活化能分别增加了 1.721 kJ/mol 和 8.888 kJ/mol, 但是铁的活化能降低了 10.186 kJ/mol。

[关键词] 铜钴合金; 直接酸浸; 氧化酸浸; 钴浸出率; 铜浸出率; 铁浸出率; 内扩散; 活化能

[中图分类号] TF803.2⁺1; TF801⁺.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)01-0090-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.01.017

锂离子电池的高速发展使得钴、镍成为一种战略资源, 我国作为新能源的制造和使用大国, 时常面临着钴资源短缺的问题。非洲拥有丰富的钴资源, 是钴来源的主要地区, 从非洲进口的钴原料主要包括原矿、冶炼中间产品及其余含钴原料, 且进口中间品的比重日益剧增^[1-2]。

随着钴矿开采速度的增加, 高品位氧化钴矿资源日益减少, 难处理的硫化钴矿和铜钴矿成为了研究的重点^[3-4]。铜钴合金是铜钴矿冶炼加工过程中的主要产品, 其中含有一定量的 Cu、Co、Fe 等合金元素, 工艺差异使得铜钴合金中间品具有特定的成分和结构。一般来说, 铜钴合金具有耐腐蚀、难溶解的特点^[5-6], 利用湿法冶金技术从铜钴合金中回收有价金属难度较大, 浸出工序是解决问题的关键。

常用的浸出工艺包括混酸浸出^[7-8]、盐酸体系氯气强化浸出^[9]、氧压浸出^[10]、电化学溶解^[11-12]和微生物浸出法^[13]等, 由于环保压力、工艺技术要求 and 生产成本等因素影响, 限制了以上工艺在铜钴合金浸出工业化中的应用。

本文选择两段浸出工艺对刚果(金)某复杂铜钴合金进行了试验。第一段采用硫酸浸出工艺, 考察反应温度、硫酸浓度、固液比和反应时间对铜钴合金中钴、铜、铁浸出率的影响; 第二段采用氧化酸浸工艺, 考察氧化剂种类、氧化剂添加量、硫酸浓度和反应时间对一段浸出渣中钴、铜、铁浸出率的影响。在试验基础上, 选择内扩散模型计算两段浸出过程动力学, 为实现两段浸出工艺处理复杂铜钴合金的工业化应用提供理论基础。

1 试验介绍

1.1 试验原料及试剂

本试验所用原料铜钴合金由刚果(金)进口, 通过研磨后过 120 目^①筛, 原料的主要化学成分见表 1。

[收稿日期] 2021-08-20

[作者简介] 高琦(1993—), 湖北襄阳人, 硕士研究生, 工程师, 主要从事锂离子电池三元正极材料前驱体的制备和工艺研究。

[通讯作者] 吴浩(1995—), 工程师, 主要从事锂离子电池三元正极材料前驱体的制备和工艺研究。

[基金项目] 广东省科技创新战略专项资金(2018B090902009)。

[引用格式] 高琦, 吴浩, 郑江峰, 等. 复杂铜钴合金酸浸-氧化酸浸工艺及动力学研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(1): 90-95, 101.

① 120 目相当于孔径 0.12 mm。

试验用到的试剂包括硫酸铁、双氧水、硝酸钠、氯酸钠、次氯酸钠、浓硫酸、工业氧、工业纯水等,详细情况见表2。

表1 铜钴合金中的主要成分 %

成分	Co	Cu	Fe	Si	S
含量	12.08	10.01	39.49	4.36	1.59

表2 主要试验试剂

试剂名称	化学式	等级	生产厂家
硫酸铁	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	分析纯	西陇科学股份有限公司
双氧水	H_2O_2	分析纯	广东广试试剂科技有限公司
硝酸钠	NaNO_3	分析纯	西陇科学股份有限公司
氯酸钠	NaClO_3	分析纯	西陇科学股份有限公司
次氯酸钠	NaClO	分析纯	西陇科学股份有限公司
浓硫酸	H_2SO_4	分析纯	西陇科学股份有限公司
工业氧	O_2	工业级	翁源县联鸿工业气体有限公司
工业纯水	H_2O	工业级	广东佳纳能源科技有限公司

1.2 试验步骤与设备

试验采用二段浸出。

1) 一段硫酸浸出。选取预处理后的铜钴合金样品,质量为 $250 \pm 1 \text{ g}$,按照设定的固液比将硫酸稀释至相对应的物质的量浓度;采用集热式磁力加热搅拌器控制反应温度和搅拌速度;浸出结束后,真空抽滤、烘干,分析浸出液、浸出渣中各元素含量,计算

浸出率。

2) 二段氧化酸浸。二段浸出与一段浸出过程一致。

经过两段浸出后,合金的总浸出率根据第二段浸出渣中铜、钴、铁的含量对比原料中的各元素含量计算得到。

试验中用到的主要设备包括:WHFS-5T型反应釜;ICPMS-2030型电感耦合等离子体质谱仪;101-2型电热恒温鼓风干燥箱;ACS3电子秤;2XZ-2型旋片真空泵;(固液分离)抽滤设备及玻璃容器(器皿)等。

2 结果与分析

2.1 第一段硫酸酸浸过程

第一段硫酸浸出过程是选择性浸出,主要是硫酸与复杂铜钴合金中低价态或易反应矿相反应,影响因素一般包括硫酸浓度、反应温度、固液比、反应时间、搅拌转速和体系压力等,体系压力和搅拌转速对设备要求高,故固定搅拌转速为 200 r/min ,并采用常压浸出工艺,主要考察硫酸浓度、反应体系温度、固液比和反应时间对钴、铜和铁浸出率的影响,确定一段浸出的较佳工艺条件,试验结果如图1所示。

图1(a)为在反应温度 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、固液比 1:10

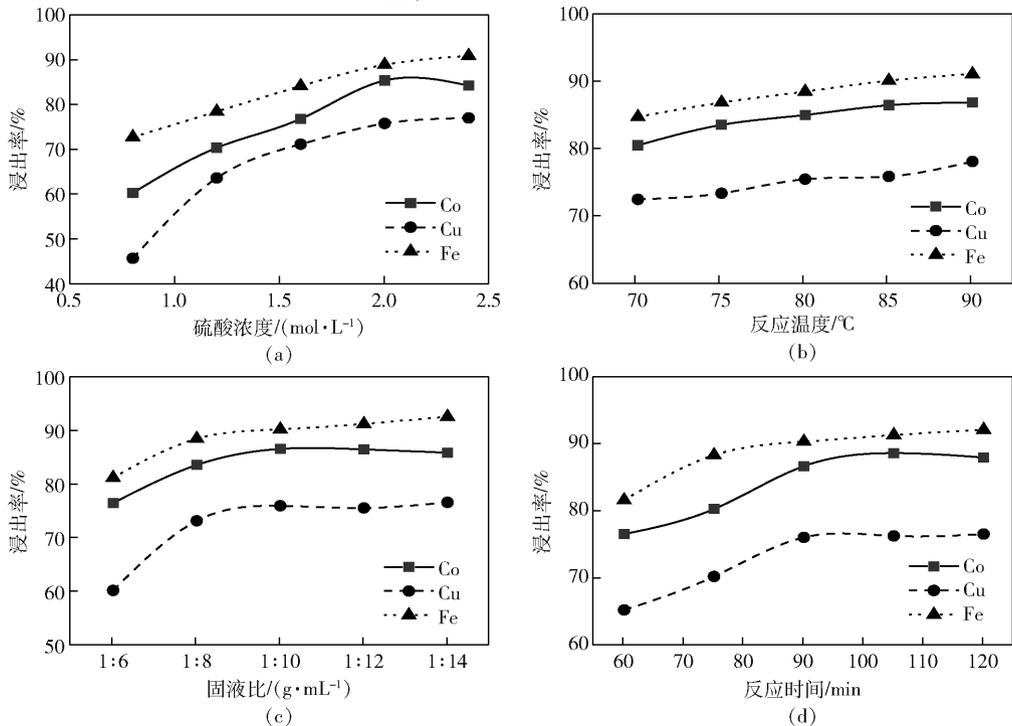


图1 不同条件下硫酸浸出铜钴合金中的铜、钴和铁

g/mL、反应时间 90 min 的条件下,硫酸浓度对钴、铜和铁浸出率的影响过程。由图 1(a)可知,随硫酸浓度的增加,三种元素的浸出率逐渐升高。钴和铁的浸出率高于铜,这是因为铜钴合金中的钴和铁以二价氧化物形式存在且易溶于酸,但铜以单质形式存在,在没有氧化剂的存在下相对较难溶出。当初始硫酸浓度达到 2.0 mol/L 时,继续增大酸浓度,元素的浸出率变化幅度变小,可能的原因是钴和铜以合金相和金属固溶体的形式存在,较难浸出;另外,当硫酸的浓度较高时,硫酸与合金中的硅酸钠反应生成少量硅胶,溶液中的二价铁会被硅胶吸附导致沉降困难,使得滤渣和滤液过滤较慢。综合考虑,选择初始硫酸浓度达到 2.0 mol/L 即可,此时获得钴、铜和铁的较优浸出率分别为 85.16%、75.62% 和 88.64%。

图 1(b)为在硫酸浓度 2 mol/L、固液比 1:10 g/mL、反应时间 90 min 的条件下,反应温度对钴、铜和铁浸出率的影响过程。由图 1(b)可知,随浸出过程温度的升高,钴、铜、铁的浸出率都呈现出上升趋势。这是因为反应温度升高,有利于浸出过程金属离子扩散和传质,加快了合金溶解速率。但是当反应温度达到 85 ℃后,浸出率变化较小,而且高温条件有助于硅胶的形成,不利于生产。综合考虑,浸出温度选择 85 ℃较为合适,此时获得钴、铜和铁的较优浸出率分别为 86.62%、76.02% 和 90.26%。

图 1(c)为在硫酸浓度 2 mol/L、反应温度 85 ℃、反应时间 90 min 的条件下,固液比对钴、铜和铁浸出率的影响过程。由图 1(c)可知,随着固液比的降低,合金中的钴、铜、铁浸出率随之增加。当固液比较高时,浸出体系黏度较大,溶液中金属离子浓度较大,不利于扩散反应的进行,而降低固液比有利于合金粉末与硫酸充分接触,从而提高浸出率。固液比过低时将导致金属浓度下降,增加循环的溶液量。综合考虑成本和浸出液后续的处理,选择固液比为 1:10 g/mL 较为合适,此时获得钴、铜和铁的较优浸出率与图 1(b)结果一致。

图 1(d)为在硫酸浓度 2 mol/L、反应温度 85 ℃、固液比 1:10 g/mL 的条件下,反应时间对钴、铜和铁浸出的影响过程。由图 1(d)可知,随着反应时间的增加,钴、铜、铁浸出率随之增加,这是因为随着反应的进行,体系趋于平衡,传质均匀,有利于浸出。反应时间继续增加,浸出率不再增加,因为部分金属会

以高价化合物形式存在,浸出困难。综合考虑,选择反应时间为 105 min 较为合适,此时获得钴、铜和铁的较优浸出率分别为 88.56%、76.24% 和 91.24%。

2.2 第二段氧化酸浸过程

第二段浸出为氧化酸浸,控制反应条件:温度 85 ℃,搅拌转速 200 r/min,固液比 1:10 g/mL;考察氧化剂种类、氧化剂用量、硫酸浓度和反应时间对铜钴铁合金中铜、钴、铁浸出率的影响。试验结果见图 2。

图 2(a)为在硫酸浓度 2 mol/L、反应时间 4 h、氧化剂用量 25% 的条件下,考察氧化剂硫酸铁(A)、双氧水(B)、硝酸钠(C)、氯酸钠(D)和次氯酸钠(E)对钴、铜和铁浸出率的影响。由图 2(a)可知,硫酸铁的氧化性较低,对合金相中的硫化铜氧化困难。双氧水对钴、铜的溶出促进效果明显,但随着温度的升高,双氧水分解速率增加,导致氧化性降低,从而失效。添加硝酸钠对钴的浸出促进效果不明显,而且硝酸根对设备腐蚀严重,对设备材质的要求较高。添加氯酸钠和次氯酸钠后,钴、铜、铁的浸出率较高,且次氯酸钠的效果要优于氯酸钠。这是因为反应生成的氯离子和次氯酸根离子可以有效破坏合金中的 Co-Fe-Si 合金相,促进元素浸出,但次氯酸钠氧化过程中会释放出氯气,对环境污染较大。因此,本研究选择添加氯酸钠作为氧化剂,此时获得钴、铜和铁的较优浸出率分别为 64.26%、90.02% 和 77.72%。

图 2(b)为在硫酸浓度 2 mol/L、反应时间 4 h、氯酸钠为氧化剂的条件下,考察氧化剂添加量对钴、铜和铁浸出率的影响。从图 2(b)可看出,铜的浸出率受到氯酸钠添加量的影响较小,钴和铁浸出率随氯酸钠添加量的增加呈现先升高后降低的趋势。当氯酸钠用量较低时,其优先和铜发生反应生成铜离子,钴和铁与铜离子置换导致钴和铁的浸出;当氯酸钠足量时,其直接与钴和铁反应生成氧化膜,从而阻碍反应的进行。选择氯酸钠用量为铜钴合金一段浸出渣质量的 30% 较为合适,此时获得钴、铜和铁的较优浸出率分别为 65.98%、91.96% 和 80.02%。

图 2(c)为在氯酸钠添加量 30%、反应时间 4 h 的条件下,考察初始硫酸浓度对钴、铜和铁浸出率的影响。从图 2(c)可看出,随着硫酸浓度的增加,钴、铁浸出率呈现出升高趋势,酸度增加有利于增强破坏合金物相结构的能力;氯酸钠的存在促进了铜的

溶解,酸度的提升对铜的浸出影响规律不明显;当硫酸浓度增加至 3 mol/L 以上时,硫酸浓度的增加对钴、铁的促进作用不明显。因此,硫酸的初始浓度选择 3.0 mol/L 较合适,此时获得钴、铜和铁的较优浸出率分别为 76.61%、91.24% 和 88.86%。

图 2(d) 为在氯酸钠添加量 30%、硫酸初始浓度 3.0 mol/L 的条件下,考察反应时间对钴、铜和铁

浸出率的影响。从图 2(d) 可看出,氯酸钠促进了铜的溶解,反应时间的延长对铜的浸出率影响波动小,而对钴和铁的浸出率呈现出先升高后趋于平缓的趋势;当反应时间达到 4.5 h 后,继续增加反应时间对钴、铜和铁的浸出效果提升不大。因此,选择反应时间 4.5 h 比较合适,此时获得钴、铜和铁的较优浸出率分别为 78.52%、92.98% 和 89.56%。

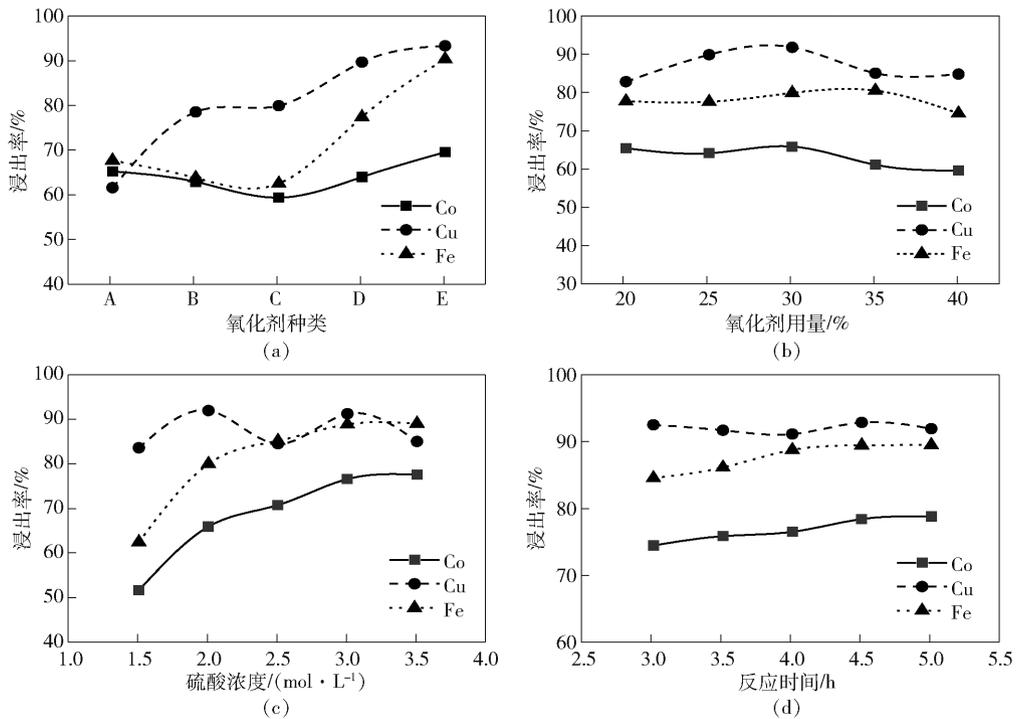


图 2 不同条件下氧化酸浸过程中铜钴合金中的铜、钴和铁的二次浸出

2.3 较优条件验证试验

综上所述,一段硫酸浸出最佳条件为硫酸浓度 2 mol/L、反应温度 85 ℃、转速 200 r/min、固液比 1:10 g/mL、反应时间 105 min;二段氧化酸浸较佳条件为反应温度 85 ℃、搅拌转速 200 r/min、固液比 1:10 g/mL、氯酸钠添加量 30%、初始硫酸浓度 3 mol/L、反应时间为 4.5 h。在此条件下进行综合性试验,结果如表 3 所示。

表 3 优选条件下铜钴合金两段浸出钴、铜和铁的浸出率

试验编号及 平均值	钴的 浸出率/%	铜的 浸出率/%	铁的 浸出率/%
1#	95.32	96.74	96.03
2#	95.68	96.28	96.06
3#	95.42	96.83	95.93
平均值	95.47	96.62	96.01

由表 3 可知,在较优工艺条件下,难处理复杂铜钴合金通过两段浸出,钴、铜和铁的浸出率均在 95% 以上,是实现复杂铜钴合金有价金属浸出的较优工艺。

3 动力学分析

铜钴合金两段浸出过程属于典型的固液相反应,合金颗粒与酸反应生成自由离子进入体系实现浸出。在这个过程中,合金颗粒尺寸会减小,属于典型收缩核模型^[14],收缩核理论认为反应过程由反应物与生成物在体系中主要以外扩散、内扩散核界面化学反应控制反应过程,浸出过程的反应速率由反应最慢的作为限制性环节。大量研究表明,内扩散控制描述复杂矿和渣湿法浸出过程较为适合^[15-17],其反应速率方程见式(1)。

$$1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{2}{3}} = kt \quad (1)$$

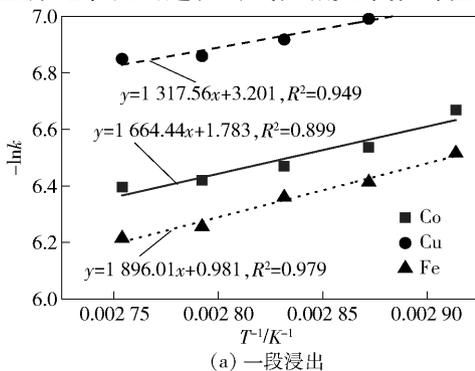
式中: x 表示元素的浸出率,%; k 表示内扩散控制的速率常数。

将不同热力学温度下的铜钴合金两段浸出过程试验结果带入上式进行计算,线性拟合后直线的斜率为确定的反应速率常数 k ,相关拟合参数如表4所示。

表4 铜钴合金两段浸出过程内扩散控制拟合参数

温度/ ℃	元素	一段		二段	
		速率常数 $k/10^{-3}$	相关系数 R^2	速率常数 $k/10^{-3}$	相关系数 R^2
70	Co	1.27	0.973	0.34	0.915
	Cu	0.87	0.941	0.74	0.927
	Fe	1.48	0.948	0.50	0.974
75	Co	1.45	0.963	0.39	0.916
	Cu	0.92	0.953	0.77	0.919
	Fe	1.64	0.948	0.55	0.931
80	Co	1.55	0.960	0.42	0.929
	Cu	0.99	0.943	0.79	0.926
	Fe	1.73	0.924	0.62	0.932
85	Co	1.63	0.952	0.45	0.922
	Cu	1.05	0.938	0.82	0.915
	Fe	1.92	0.926	0.69	0.936
90	Co	1.67	0.976	0.46	0.903
	Cu	1.06	0.971	0.82	0.933
	Fe	2.00	0.942	0.72	0.955

由表4可知,对于同种元素而言,随着反应温度的提高化学反应速率常数 k 的值也逐渐增加,这是因为该浸出过程是吸热反应,升高温度有助于反应正向进行。三种元素浸出过程的线性相关系数均在



0.9以上,表明内扩散模型用于描述该复杂铜钴合金的两段浸出过程是比较合适的。

根据 Arrhenius 方程可计算浸出反应表观活化能,其反应速率的积分表达式可表示为式(2)。

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A \quad (2)$$

式中: k 表示反应速率常数; E 表示表观活化能, J/mol ; T 表示热力学温度, K ; R 表示理想气体常数,值为 $8.314 J/(mol \cdot K)$; A 表示指前因子, $\ln A$ 是积分常数。

以内扩散控制模型对不同热力学温度下复杂铜钴合金两段浸出过程的 $\ln k$ 与 $1/T$ 作图,其拟合结果如图3所示,相关的动力学参数如表5所示。

表5 内扩散控制下的复杂铜钴合金两段浸出过程动力学参数

元素	浸出过程	指前 因子 A	相关性 系数 R^2	表观活化能 $E/kJ \cdot mol^{-1}$
Co	一段浸出	5.95	0.899	13.838
	二段浸出	12.17	0.919	15.559
Cu	一段浸出	24.56	0.949	10.954
	二段浸出	1.90	0.979	19.842
Fe	一段浸出	2.67	0.979	15.763
	二段浸出	190.00	0.928	5.577

由图3和表5可知,内扩散模型用于描述该复杂铜钴合金两段浸出过程拟合效果良好,活化能分布区间为 $5 \sim 20 kJ/mol$ 。铜钴合金中的钴和铜二段浸出过程活化能高于一段浸出过程,这是因为一段浸出已经浸出了大量的易浸出铜和钴,在二段浸出时难浸出相的浸出所需要的能垒较高。而铁元素却表现了相反的性质,可能的原因是铁在该型铜钴合

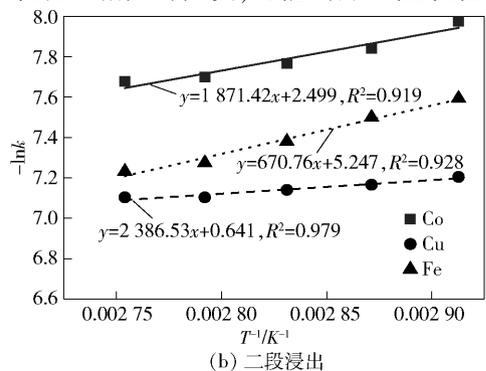


图3 铜钴合金两段浸出过程中 $\ln k$ 与 $1/T$ 拟合曲线

金中主要是以合金相或金属固溶体形式存在,在没有氧化剂存在的情况下,其浸出过程相对困难。

4 结论

本文采用一段直接酸浸出-二段氧化酸浸工艺处理复杂铜钴合金,得到了较高的钴、铜、铁浸出率。

1)一段浸出最佳条件为硫酸浓度为2 mol/L、反应温度为85℃、固液比为1:10 g/mL、反应时间为105 min、转速为200 r/min;二段浸出最佳条件为反应温度为85℃、搅拌转速200 r/min、固液比为1:10 g/mL、氯酸钠为氧化剂、添加量为30%、初始酸浓度为3 mol/L、反应时间为4 h。在此条件下钴、铁和铁的浸出率分别为95.47%、96.62%和96.01%。

2)收缩核模型用于描述铜钴合金两段浸出过程拟合效果良好,内扩散为反应的限制性环节,浸出过程表观活化能分布区间为5~20 kJ/mol,对于钴和铜,二段浸出比一段浸出活化能分别增加1.721 kJ/mol和8.888 kJ/mol,但是铁的活化能却降低了10.186 kJ/mol。

[参考文献]

- [1] 张金. 未来几年新能源汽车仍是重点领域中企海外钴资源扩张将持续[J]. 新能源科技, 2020(12): 23.
- [2] 赵声贵, 陈元初. 世界及中国钴资源供需情况[J]. 矿冶工程, 2012, 32(s1): 153-156.
- [3] 杨永强, 孙留根, 杨玮娇, 等. 铜钴渣氧压酸浸提取铜钴试验研究[J]. 矿冶工程, 2021, 30(2): 102-105.
- [4] BURZYNSKA L, RUDNIK E, GUMOWSKA W. The influence of phase structure on the dissolution of Cu-Co-Fe alloys in sulphuric acid solution and the metals recovery[J]. Hydrometallurgy, 2004, 71(3-4): 457-463.
- [5] BURZYNSKA L, GUMOWSKA W, RUDNIK E. Influence of the

composition of Cu-Co-Fe alloys on their dissolution in ammoniacal solutions[J]. Hydrometallurgy, 2004, 71(3): 447-455.

- [6] 曹耀华, 王威, 刘红召, 等. 从某铜钴氧化矿石中浸出铜钴试验研究[J]. 湿法冶金, 2020, 39(6): 478-482.
- [7] 刘卓君, 刘欣, 李林艳, 等. 钴白合金的常压浸出工艺研究[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(1): 24-28, 65.
- [8] 王含渊, 江培海, 张寅生. 钴白合金湿法冶金工艺研究[J]. 矿冶工程, 1997, 6(1): 67-69, 77.
- [9] LI Y, PEREDERIY I, PAPANGELAKIS V G. Cleaning of waste smelter slags and recovery of valuable metals by pressure oxidative leaching[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2): 607-615.
- [10] 唐星星, 刘楠楠. 电化学——高压氧浸联合处理铜钴合金的工艺研究[J]. 有色金属工程, 2019, 9(7): 59-64.
- [11] FENG R, XU S, LIU J, et al. The influence of Cl^- on the electrochemical dissolution of cobalt white alloy containing high silicon in a sulfuric acid solution[J]. Hydrometallurgy, 2014, 142(2): 12-22.
- [12] RUDNIK E, BURZYNSKA L, GUMOWSKA W. Hydrometallurgical recovery of copper and cobalt from reduction-roasted copper converter slag[J]. Minerals Engineering, 2009, 22(1): 88-95.
- [13] 黄亚祥, 吴理觉, 付海阔. 刚果(金)复杂铜钴合金两段浸出工艺研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(5): 111-114.
- [14] LIU Z X, YIN Z L, HU H P, et al. Leaching kinetics of low-grade copper ore containing calcium-magnesium carbonate in ammonia-ammonium sulfate solution with persulfate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(1): 2822-2830.
- [15] 刘俊, 李林艳, 徐盛明. 还原酸浸法从低品位水钴矿中提取铜和钴[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 304-309.
- [16] 郑江峰, 吴浩, 张晨, 等. 不同条件下硫化镍钴渣的浸出及动力学[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(12): 12-17.
- [17] 张汉泉, 蔡祥, 陈官华. 含铜硫酸渣中铜的浸出及浸出动力学分析[J]. 有色金属工程, 2020, 10(4): 44-50, 56.

Complex copper-cobalt alloy acid leaching-oxidizing acid leaching process and its dynamics

GAO Qi, WU Hao, ZHENG Jiang-feng, HUANG Ren-zhong, ZHANG Ying, WEN Ding-qiang

(Guangdong Jiana Energy Technology Co., Ltd., Qingyuan 513056, China)

Abstract: To tackle the difficulty in the leaching of refractory Cu-Co alloy, the process of a primary direct acid leaching + a secondary oxidizing acid leaching is adopted for single-factor test, and the influence of each factor on the leaching rate of Co, Cu and Fe is studied. The test results show that the optimal process conditions of the primary leaching are a sulfuric acid concentration being 2 mol/L, a reaction temperature at 85℃, an agitation speed of 200 r/min, a liquid-solid ratio of 1:10 g/mL and a reaction time of 105 min; the optimal process conditions of the secondary leaching are a reaction temperature at 85℃, an agitation speed of 200 r/min, a liquid-solid ratio of

(下转第101页)