

doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2025.01.004

低品位铜钴矿浸出液中和沉钴研究

杨要峰¹, 张永禄², 揭晓武², 徐登魁¹, 于勇健¹

(1. 迪兹瓦矿业股份有限公司, 科卢韦齐 999059, 刚果(金);

2. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160)

摘要: 针对某低品位铜钴矿浸出一脱铜一净化后的低钴溶液, 以活性氧化镁为中和剂, 考察了一段沉淀工艺中和剂用量、时间、钴锰质量比(Co/Mn)等对钴及杂质沉淀效果的影响。结果表明, MgO加入量为理论量的1.20倍, 沉淀时间8 h, Co/Mn=5.95时, Co、Mn沉淀率分别为88.30%和44.80%, 氢氧化钴产品中Co含量36.85%, 杂质Mg、Mn分别为2.15%和2.73%。基于一段沉钴优化条件, 考察了两段中和沉钴循环试验。结果表明, MgO加入量为理论量的1.20倍, Co/Mn=5.95时, 一段中和时间8 h, 二段中和时间3 h, Co、Mn整体沉淀率分别为96.63%和34.67%, 氢氧化钴产品中Co含量37.70%, 杂质Mg、Mn分别为2.48%和2.85%。相比而言, 两段沉钴方案Co沉淀率高, 杂质Mn沉淀率低, 两段沉钴方案适宜处理该低钴溶液。

关键词: 钴; 铜钴矿; 氧化镁; 沉淀

中图分类号: TF811; TF816

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2025)01-0028-06

Study on Neutralization Precipitation of Cobalt from Leachate of Low Grade Copper-Cobalt Ore

YANG Yaofeng¹, ZHANG Yonglu², JIE Xiaowu², XU Dengkui¹, YU Yongjian¹

(1. Deziwa Mining Company, Kolwezi, 999059, D. R. Congo;

2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: Using active magnesium oxide as neutralizer, the effects of dosage of neutralizer, time and the mass ratio of cobalt to manganese (Co/Mn) on the precipitation of cobalt and impurities in the low cobalt solution of a low grade copper-cobalt ore after leaching, copper removal and purification were investigated. The results show that when the dosage of MgO is 1.20 times of the theoretical amount, the precipitation time is eight hours, and Co/Mn=5.95, the precipitation rate of Co and Mn is 88.30% and 44.80%, respectively, the content of Co in cobalt hydroxide products is 36.85%, and the impurities Mg and Mn are 2.15% and 2.73%, respectively. Based on the optimal conditions of one-stage cobalt precipitation, the experiment of two-stage cobalt precipitation cycle was conducted. The results show that when the dosage of MgO is 1.20 times of the theoretical amount, Co/Mn=5.95, the first neutralization time is eight hours, the second neutralization time is three hours, the overall precipitation rate of Co and Mn is 96.63% and 34.67%, respectively, the Co content in cobalt hydroxide products is 37.70%, and the impurities Mg and Mn are 2.48% and 2.85%, respectively. Compared with the one-stage cobalt precipitation scheme, the two-stage scheme has higher cobalt precipitation rate and lower impurity manganese precipitation rate.

收稿日期: 2024-06-23

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3900804)

作者简介: 杨要峰(1972-), 男, 硕士, 高级工程师

The two-stage cobalt precipitation process is suitable for treating the low cobalt solution.

Key words: cobalt; copper-cobalt ore; magnesium oxide; precipitation

钴是一种重要的战略金属,广泛应用于化工、机电、航空航天、国防工业等领域。随着新能源汽车的大力发展,以及各类电子产品的消费增长,电池用钴需求逐年增长^[1-2]。我国钴产量主要来自硫化铜镍矿,还有少量来自其它金属冶炼副产品,如湿法炼锌产出的净化钴渣等。整体上,我国钴资源严重匮乏,90%以上钴资源依赖进口^[3]。刚果(金)拥有丰富的钴资源,主要以铜钴共生矿形式存在,集中分布在其境内西南部著名的铜矿带上,钴资源储量达到世界的一半以上^[4-5]。近年来,越来越多的国内企业“走出去”到刚果(金)开矿建厂,生产钴中间产品^[6-7]。目前开采的主要是以氧化矿为主,通过湿法浸出一萃取脱铜—净化除杂—中和沉钴,得到粗制氢氧化钴产品,再运回国内进一步冶炼加工成各种钴产品^[8-10]。中和沉淀产出粗制氢氧化钴是湿法钴回收的关键环节,需兼顾产品中Co的品位、杂质含量以及整体Co的回收率。针对硫酸体系中钴的中和沉淀回收,常用的中和剂有碳酸钠、氢氧化钠、氧化钙以及氧化镁等。在硫酸体系中使用氧化钙会形成硫酸钙沉淀,与氢氧化钴分离困难;碳酸钠和氢氧化钠由于碱性较强,沉淀过程易出现局部过碱,使产品中杂质锰和镁超标,同时也易于形成胶体氢氧化物沉淀,使得过滤分离困难^[11-12]。活性氧化镁因其碱性温和,目前在刚果(金)钴回收工艺中,多采用其作为中和剂^[13-14]。

采用氧化镁沉钴,实质是氧化镁先与水发生水合反应生成氢氧化镁,氢氧化镁再与溶液中的钴发生沉淀反应。由于其属于固液反应,受扩散速度影响反应较慢,同时由于新生成的氢氧化钴易于包裹在未反应的氢氧化镁颗粒周围,使得反应过程更为复杂。在生产实践中常出现氢氧化钴沉淀中Mg、Mn等杂质含量控制困难、Co品位低等问题。特别是对于低Co含量的溶液,这类问题更为突出。本文针对刚果(金)某低品位铜钴矿浸出一脱铜—净化后液(是一种典型的低Co浸出液),以活性氧化镁为中和剂,考察一段沉淀工艺中和剂用量、时间、Co/Mn比等对钴沉淀效果的影响规律;基于单因素条件试验,进行两段中和沉钴循环试验;并对两种沉钴方案工艺指标进行比选,为低品位铜钴浸出液及相关适用场景(如锌湿法净化渣中钴的综合回收)沉钴工艺选择与控制提供借鉴。

1 试验原料与方法

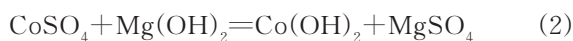
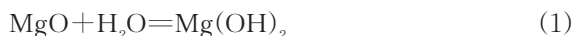
1.1 原料

试验所用料液为刚果(金)某低品位铜钴矿浸出一脱铜—净化后液,pH为3.52,溶液成分(g/L):Co 2.380、Mn 0.400、Fe 0.013、Si 0.067、Cu 0.047、Al 0.071、Zn 0.006、Ni 0.015。由此可见,Co、Mn是主要的组成元素。根据各个元素中和水解沉淀性质,在pH为7~8时,除了Co、Mn外,Cu、Fe、Al、Zn基本沉淀完全,这部分杂质也会消耗沉淀剂氧化镁。

所用试验试剂为轻质氧化镁(MgO>95%)。

1.2 原理

氧化镁中和水解沉淀钴过程,氧化镁首先与水反应生成氢氧化镁,氢氧化镁再与溶液中的Co及杂质离子发生反应,生成氢氧化物沉淀和硫酸镁:



1.3 方法

主要试验设备:搅拌器、烧杯、pH计。

试验方法:取一定量的溶液,常温下搅拌,沉淀剂MgO用水浆化后缓慢添加,过程中检测溶液pH的变化,调整MgO添加速度,使pH不高于8.0。反应一定时间后过滤得到滤渣和滤液,滤渣用清水淋洗、干燥后制样。分析滤液中Co、Mn,计算其沉淀率。同时分析渣中Co、Mn、Mg含量,考察粗制氢氧化钴品位及杂质含量。

沉淀率按下式计算:

$$P_i = \frac{V_0 C_{i0} - V_1 C_{i1}}{V_0 C_{i0}} \times 100\%$$

式中, P_i 为元素*i*的沉淀率(%); C_{i0} 为元素*i*的初始浓度(g/L); V_{i1} 为元素*i*沉淀后的浓度(g/L); V_0 为沉淀前溶液体积(L); V_1 为沉淀后溶液体积(L)。

2 试验结果与讨论

2.1 一段沉钴试验

通过单因素试验考察了时间、MgO加入量、钴锰质量比(Co/Mn)对一段沉钴过程中Co的沉淀效果及沉淀渣中Co、Mg、Mn含量的影响规律。

2.1.1 氧化镁加入量的影响

沉淀过程氧化镁的消耗除了目标元素Co外,杂质组元Mn、Cu、Fe、Al、Zn等也会消耗部分氧化镁。本试验中MgO的加入量以钴理论消耗氧化镁(式1、2计算)的倍数表示。

固定条件: 25 °C; 沉淀时间8 h; MgO浆化后加入。

Co、Mn的沉淀率及沉淀渣中Co、Mn、Mg含量与MgO加入量关系如图1所示。结果表明,随着MgO添加量从0.8倍增加到1.6倍,终点pH由6.83升高到8.20,Co的沉淀率逐渐增高。当MgO加入量为1.2倍时,Co沉淀率达到88.30%,对应氢氧化钴产品中杂质Mg、Mn含量较低,主金属Co含量较高,分别为Mg 2.73%、Mn 2.15%、Co 36.85%。继续增加MgO加入量,氢氧化钴沉淀中Co含量呈降低趋势,而杂质Mg、Mn含量逐渐升高。

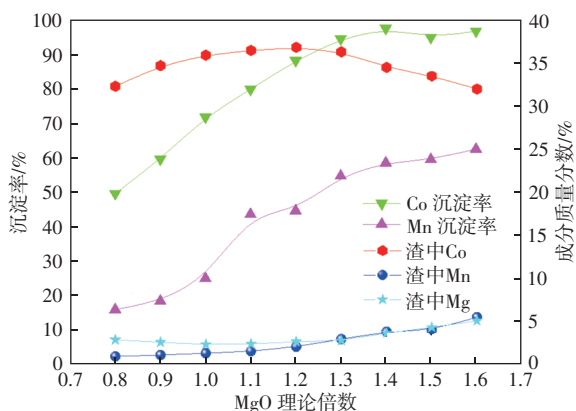


图1 MgO加入量与Co及杂质沉淀的关系
Fig. 1 Relationship between MgO dosage and the precipitation of Co and impurity

综合考虑,在保证较好的氢氧化钴产品质量和较高的Co沉淀率的条件下,MgO添加量确定为理论量的1.20倍,此时终点pH为7.80。

2.1.2 沉淀时间的影响

固定条件: 25 °C; MgO加入量1.20倍,浆化后加入。

Co、Mn的沉淀率及沉淀渣中Co、Mn、Mg含量与MgO加入量关系如图2所示。结果表明,随着沉淀时间延长,Co、Mn沉淀率均有增加。沉淀时间从4 h延长到8 h时,Co、Mn沉淀率分别从86.71%和27.13%增加到88.30%和44.80%。继续延长沉淀时间,Co沉淀率变化较缓,但Mn的沉淀率增长较大,当沉淀时间为12 h时Mn的沉淀率达到56.67%,并

且随沉淀时间延长呈持续增长趋势。考虑Co及杂质沉淀效果及生产效率,推荐沉淀时间为8 h,在此条件下Co、Mn沉淀率分别为88.30%和44.80%,沉淀中Co、Mg、Mn含量分别为36.85%、2.73%和2.15%。

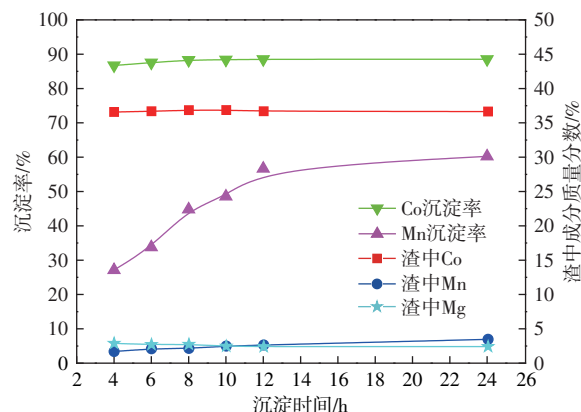


图2 沉淀时间与Co及杂质沉淀的关系

Fig. 2 Relationship between time and the precipitation of Co and impurity

2.1.3 钴锰质量比(Co/Mn)的影响

一般铜钴矿中都含量一定量的锰矿物,在还原浸Co的过程中,Mn的伴随浸出不可避免。在沉铁过程中控制条件使部分Mn发生沉淀。相比于氧化沉铁,Mn氧化沉淀需要更强的氧化电位,根据目前生产实践,Mn的完全沉淀较困难,通常会有部分Mn残留在沉钴前液中。溶液中的部分杂质Mn在沉钴时会沉淀进入氢氧化钴渣中,对氢氧化钴品位产生不利影响。本研究通过在前述溶液中配入一定量的Mn,考察Mn含量对Co及杂质沉淀的影响规律,以钴锰质量比(Co/Mn)表示溶液中Mn的相对含量水平。

固定条件: 25 °C、时间8 h、MgO加入量为理论量的1.20倍,浆化后加入。

Co、Mn的沉淀率及沉淀渣中Co、Mn含量与起始溶液中Co/Mn关系如图3所示。可见,随Co/Mn减小,Co的沉淀率及氢氧化钴渣中Co含量都呈降低趋势,分别从Co/Mn=5.95时的88.30%和36.85%降低到Co/Mn=0.98时的84.87%和31.40%。这主要是由于大量的Mn消耗了沉淀剂,造成Co沉淀率减小。同时,Co/Mn降低还导致氢氧化钴沉淀中Mn含量大幅提高,从Co/Mn=5.95时的2.15%升高到Co/Mn=0.98时到6.29%。氢氧化钴渣中Mg含量约为2.70%,与Co/Mn相关性不大。考虑到氢氧化钴中杂质Mn的负面影响,应保持Co/Mn ≥ 2.4。

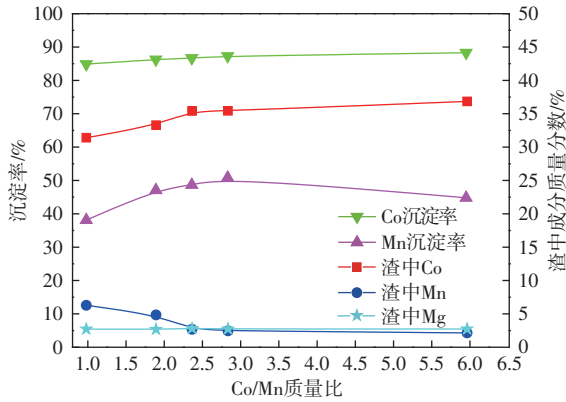


图 3 Co/Mn 质量比与 Co 及杂质沉淀的关系

Fig. 3 Relationship between Co/Mn mass ratio and the precipitation of Co and impurity

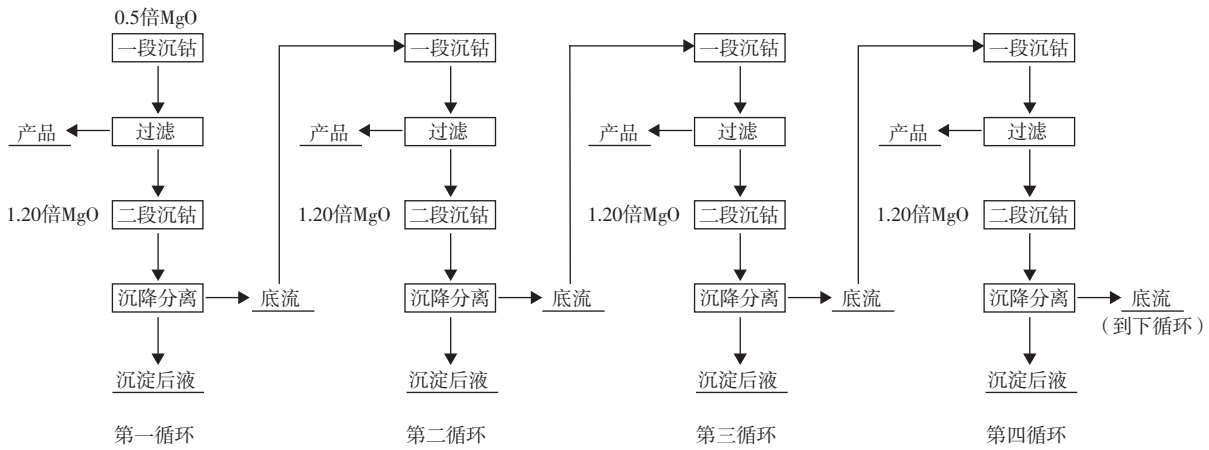


图 4 两段沉钴试验流程图

Fig. 4 Flow chart of two-stage cobalt precipitation experiment

氢氧化钴作为下一循环一段沉淀剂。如此循环 4 次，考察各阶段 Co、Mn 的沉淀率及沉淀渣中 Co、Mn、Mg 杂质含量。

两段循环沉钴试验结果如表 1 所示，第一段沉钴得到的钴沉淀渣，Co、Mn、Mg 平均含量分别为 Co 37.70%、2.85% 和 2.48%。第二段沉钴结果显示，沉淀终点平均 pH 为 8.29，溶液中 Co、Mn 分别降至 0.08、0.27 g/L，Co、Mn 平均总沉淀率分别为

2.2 两段沉钴循环试验

为了在沉钴过程获得尽可能高的 Co 沉淀率，并且使氢氧化钴产品中杂质含量尽可能低，在单因素试验的基础上进行了两段沉钴循环试验，考察各阶段 Co 的沉淀效果。

两段沉钴时第一段沉钴得到的是氢氧化钴产品，第二段沉钴渣作为第一段沉钴的沉淀剂，具体试验流程见图 4。第一循环第一段沉钴起始加入 0.5 倍量 MgO，反应 8 h，反应结束后固液分离得到氢氧化钴产品和一段沉钴后液。第一段沉钴后液进行第二段沉钴，MgO 加入量为理论量的 1.2 倍，反应时间 3 h，反应结束后沉降分离得到沉钴后液和氢氧化钴底流，

96.63% 和 34.67%，基本实现 Co 的完全沉淀，保证了较高的 Co 回收率。第二段沉钴底流作为第一段沉钴沉淀剂，可充分利用沉淀中残余的 MgO，使得最终氢氧化钴产品中镁含量小于 3%，达到行业先进水平。

综上，两段沉钴过程中，为得到高品质的氢氧化钴产品及较高的钴沉淀率，第一段沉钴控制终点 pH 约 7.90，第二段沉钴控制终点 pH 约 8.30。

表 1 两段沉钴试验结果

Table 1 Results of two-stage cobalt precipitation experiment

编号	第一段沉淀						第二段沉淀				
	终点 pH	沉淀后液 / (g · L ⁻¹)		沉淀渣 / %			终点 pH	沉淀后液 / (g · L ⁻¹)		液计沉淀率 / %	
		Co	Mn	Co	Mn	Mg		Co	Mn	Co	Mn
第一循环	7.05	1.03	0.38	34.92	1.03	3.58	8.79	0.05	0.12	97.94	70.60
第二循环	8.02	1.76	0.41	37.84	3.39	2.42	8.29	0.08	0.25	96.71	38.75
第三循环	7.89	1.82	0.38	37.58	2.69	2.52	8.32	0.09	0.28	96.29	31.40
第四循环	7.91	1.88	0.42	37.69	2.46	2.49	8.26	0.08	0.27	96.71	33.85
试验平均	7.94	1.82	0.40	37.70	2.85	2.48	8.29	0.08	0.27	96.63	34.67

注：* 试验平均指后三组数据的平均值。

2.3 沉钴方案比较

两种沉钴试验方案结果比较见表2。在相同氧化镁消耗量下,一段沉钴方案Co、Mn沉淀率分别为88.30%和44.80%,两段沉钴方案Co、Mn沉淀率

分别为96.63%和34.67%,两段沉钴方案Co回收率显著提高,Mn的沉淀率降低。两种方案氢氧化钴沉淀中Mg、Mn含量基本相当。综合考虑,两段沉钴方案适宜处理该低钴溶液。

表2 沉钴方案比较

Table 2 Comparison of cobalt precipitation process

方案	Co沉淀率/%	沉淀后液含Co/(g·L ⁻¹)	Mn沉淀率/%	沉淀后液含Mn/(g·L ⁻¹)	MgO添加量(理论量倍数)	终点pH	氢氧化钴组成/%		
							Co	Mn	Mg
一段沉钴	88.30	0.29	44.80	0.23	1.2	7.75	36.85	2.15	2.73
两段沉钴	96.63	0.08	34.67	0.27	1.2	一段7.94;二段8.29	37.7	2.85	2.48

3 结论

1)一段沉钴方案表明,MgO加入量为Co理论量的1.20倍,沉淀时间8 h,Co/Mn比为5.95时,沉钴后液中Co、Mn含量分别为0.29、0.23 g/L,Co、Mn沉淀率分别为88.30%和44.80%。氢氧化钴产品中Co含量36.85%,杂质Mg、Mn分别为2.73%和2.15%。Co/Mn比减小会使氢氧化产品中Co含量减小,而杂质Mn增加。

2)两段沉钴方案表明,MgO加入量为Co理论量的1.20倍,第一段沉淀时间8 h,第二段沉淀时间3 h,Co/Mn=5.95时,沉钴后液中Co、Mn含量分别为0.08、0.27 g/L,Co、Mn整体沉淀率分别为96.63%和34.67%。氢氧化钴产品中Co含量37.70%,杂质Mg、Mn分别为2.48%和2.85%。

3)相同氧化镁消耗量情况下,两段沉钴方案Co沉淀率更高,杂质Mn沉淀率更低。两段沉钴方案适宜处理该低钴溶液。

参考文献

[1] WANG S J. Cobalt: its recovery, recycling, and application [J]. JOM, 2006, 58(10): 47-50.

[2] MANCINI L, ESLAVA N A, TRAVERSO M, et al. Assessing impacts of responsible sourcing initiatives for cobalt: insights from a case study [J]. Resources Policy, 2021, 71: 102015. DOI: 10.1016/j.resourpol.2021.102015.

[3] 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, 48(3): 79-82.

QIN R Y, ZHANG Y, HUANG Y X, et al. Study on preparation of crude cobalt salt from Congo (Kinshasa) low-grade cobalt oxide ore by two-stage precipitation [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019, 48(3): 79-82.

[4] SHENGO M L, KIME M B, MAMBWE M P, et al. A review of the beneficiation of copper-cobalt-bearing minerals in the Democratic Republic of Congo [J]. Journal of Sustainable Mining, 2019, 18(4): 226-246.

[5] CRUNDWELL F K, DU PREEZ N B, KNIGHTS B D H. Production of cobalt from copper-cobalt ores on the african copper belt: an overview [J]. Minerals Engineering, 2020, 156: 106450. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106450.

[6] 张志兵,石玉臣,张恩普,等. 刚果(金)某铜钴矿含钴萃余液制备粗制钴盐的工艺及试验研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(1): 112-116.

ZHANG Z B, SHI Y C, ZHANG E P, et al. Experimental research on processing technique for preparation of crude cobalt salt from cobalt-containing raffinate of copper-cobalt ore in DRC [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(1): 112-116.

[7] 范海宝,高丹校,王顺,等. 刚果(金)SICOMINES铜钴矿浮选-磁选工艺优化研究[J]. 矿冶, 2023, 32(6): 52-58, 108.

FAN H B, GAO D X, WANG S, et al. Optimization of flotation-magnetic process of SICOMINES copper-cobalt ore in the DRC [J]. Mining and Metallurgy, 2023, 32(6): 52-58, 108.

[8] 陈露露,郑朝振,李贺,等. 刚果(金)某氧化铜钴矿絮凝沉降试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(10): 26-29.

CHEN L L, ZHENG C Z, LI H, et al. Study on flocculating setting process for Cu-Co oxidized concentrate from Dr Congo [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(10): 26-29.

[9] 李明. 刚果(金)氧化铜钴矿冶炼工艺综述[J]. 有色冶金设计与研究, 2012, 33(1): 16-18.

LI M. Overview on the smelting process of the cobalt-copper oxide mines in Congo-Kinshasa [J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2012, 33(1): 26-29.

- [10] 陈雄,李亚新,江源,等. 刚果(金)某低品位氧化铜钴矿强化还原浸出试验研究[J]. 有色金属工程,2023,13(6): 66-72.
CHEN X, LI Y X, JIANG Y, et al. Experimental study on enhanced reduction leaching of a low grade copper cobalt oxide from D.R.Congo[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(6):66-72.
- [11] 阮书锋,居中军,李强,等. 活性氧化镁从硫酸盐介质中选择性沉淀镍钴的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2013(9): 1-3, 18.
RUAN S F, JU Z J, LI Q, et al. Study on selective precipitation of nickel and cobalt from sulfate medium with active magnesium oxide[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(9):1-3, 18.
- [12] SOLE K C, PARKER J, COLE P M, et al. Flowsheet options for cobalt recovery in african copper-cobalt hydrometallurgy circuits [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2019, 40(3): 194-206.
- [13] 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.
SHI Y C, HUANG Y C, SUN R, et al. Hydrometallurgical test of extracting cobalt from copper-cobalt oxide ore in Democratic Republic of the Congo[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012, 41(5): 63-66.
- [14] 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 T, QIU G Z, TONG X, 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.

~~~~~  
(上接第 6 页)

- copper from circuit board sludge acid leaching solution by replacement and its kinetics[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(11):4083-4088.
- [13] 李金辉,李新海,周友元,等. 镍钴锰三元电池废料浸出液除铜铁净化[J]. 过程工程学报,2009,9(4): 676-682.  
LI J H, LI X H, ZHOU Y Y, et al. Purification of leaching solution of spent  $Ni_xCo_yMn_z$  battery material by removing Cu and Fe[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(4):676-682.
- [14] 刘定富,葛丽颖. 铁粉置换法分离电镀废水中的铜和镍[J]. 环保科技,2009,15(1): 1-3.  
LIU D F, GE L Y. Separation of copper and nickel from electroplating wastewater by iron powder replacement[J]. Environmental Protection and Technology, 2009, 15(1):1-3.