

从钴渣中回收钴的研究进展

张建军, 陈为亮, 李照刚

(真空冶金国家工程实验室, 云南省有色金属真空冶金重点实验室,
昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 钴渣是湿法炼锌净化过程中产生的固体废弃物, 常含有钴、锌等有色金属, 具有很高的回收利用价值。本文综述了近年来国内外从湿法炼锌净化钴渣回收钴的方法, 介绍了氧化沉淀法、选择性浸出法、 β -萘酚沉钴法、氨-硫酸铵法、溶剂萃取法的原理, 分析了各方法的优缺点和应用前景, 认为溶剂萃取法有较好应用前景。

关键词: 钴; 钴渣; 回收

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.04.003

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2017)04-0011-05

1 概述

随着钴在电池材料、硬质高温合金、超级合金、催化剂等高新技术领域的广泛应用, 国内外对钴的需求量也越来越大, 然而我国钴资源较为缺乏, 致使钴原料供应困难^[1-2]。因此, 从含钴二次资源中回收钴引起了人们的高度重视。

通常钴渣含 0.08% ~ 6% Co、10% ~ 70% Zn、0.01% ~ 10% Cd、0.02% ~ 10% Cu、0.1% ~ 7% Fe、0.1% ~ 15% Pb、0.001% ~ 3.5% Ni^[3]。因此, 钴渣是重要的含钴二次资源, 具有很高的回收利用价值。通过回收钴渣中的钴等有色金属, 不仅能解决我国钴资源短缺的问题, 同时还能为企业带来良好的经济效益, 实现对资源的综合利用。

2 从钴渣中回收钴的方法

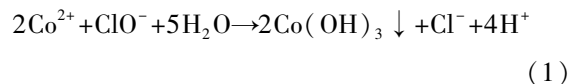
目前, 从钴渣中回收钴的主要方法有氧化沉淀法、选择性浸出法、 β -萘酚沉钴法、氨-硫酸铵法、溶剂萃取法等^[4]。

2.1 氧化沉淀法

氧化沉淀法是利用强氧化剂将溶液中氧化还原电势较高的 Co^{2+} 氧化成 Co^{3+} , 并通过控制氧化过程中的溶液 pH 值, 使 Co^{3+} 水解生成 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀进入渣中, $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀作为进一步提取钴的原料。按照所使用氧化剂的不同, 可分为次氯酸钠氧化法^[5]、过硫酸钠氧化法^[13]等方法。

2.1.1 次氯酸钠氧化法

次氯酸钠氧化法是利用 NaClO 在溶液中电离所产生的 ClO^- 的强氧化性, 将 Co^{2+} 氧化成 Co^{3+} , Co^{3+} 水解后生成 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀^[6]。主要反应如下:



陈海清等^[7]以含钴为 0.83% 的钴渣为原料, 经硫酸浸出和空气氧化除铁后, 得到含钴净化液, 然后在温度为 35℃、时间为 2 h、终点 pH 值为 5.0 的条件下加入次氯酸钠氧化沉钴, 沉钴率可以达到 98% 以上, $\text{Co}(\text{OH})_3$ 滤渣含钴为 20.90%, $\text{Co}(\text{OH})_3$ 滤渣再经还原酸溶、 Na_2CO_3 中和后, 制得含钴为 43.8%

收稿日期: 2016-03-02

基金项目: 云南省高校金属粉体制备与设备开发科技创新团队支持计划资助(14051693), 云南省重大项目“碳纳米管增强金属基复合材料应用基础研究”(2014FC001)资助

作者简介: 张建军(1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向为有色冶金。

通讯作者: 陈为亮(1969-), 男, 教授, 硕士研究生导师, 研究方向为有色冶金。

的碱式碳酸钴,钴的总回收率为 99.33%。

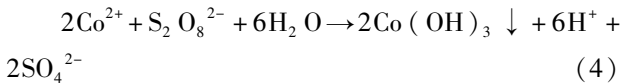
次氯酸钠作为氧化剂时,可以有效解决钴的分离提纯问题,且价格便宜,但体系中引入的 Cl^- 会使得钴产品及其他副产品质量下降,不利于综合回收。

2.1.2 过硫酸钠氧化法

过硫酸钠氧化沉钴过程中起到关键作用的是硫酸根自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,它是过硫酸钠经过活化后生成的新的活性物质。在酸性环境中,主要反应如下:



硫酸根自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化能力强,可将 Co^{2+} 氧化成 Co^{3+} , Co^{3+} 水解后得到 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀^[8]。主要反应为:



刘庆杰^[9]以含钴为 0.5% 的钴渣为原料,经硫酸浸出、双氧水氧化除铁后,得到含钴净化液,然后在温度为 80~90℃、时间为 1 h、过程 pH 值为 4.0~4.5 的条件下加入过硫酸钠氧化沉钴,沉钴率高于 99%,过滤、酸洗后,得到含钴为 51.56% 的 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 渣。

刘春侠^[9]等以含钴为 0.41% 的钴渣为原料,经硫酸浸出、锌粉置换除镉后,得到含钴净化液,然后在温度为 80℃、时间为 2 h、pH 值为 5.0~5.2 的条件下加入过硫酸钠氧化沉钴,沉钴率可达 99% 以上,滤渣含钴为 18.037%。

过硫酸钠作为氧化剂,其氧化产物为 Na^+ 和 SO_4^{2-} ,不产生新杂质,沉钴后液可以直接返回到湿法炼锌系统,但该方法对钴渣有要求,它的浆化液不能含有太高的 Mn^{2+} ,因为 Mn^{2+} 的存在会导致过硫酸钠消耗量增加,生产成本上升。

氧化沉淀法的优点是设备简单,工艺流程短,氧化沉钴效果好,但在实际生产过程中,将 Co^{2+} 氧化成 Co^{3+} 比较困难,且得到的 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀粒度小,渣性粘,液固分离困难。

2.2 选择性浸出法

选择性浸出法是将钴渣中的锌在硫酸的作用下浸出进入到溶液中,而将钴抑制在滤渣中,从而实现锌和钴的分离,通过选择性浸出,锌以硫酸锌形态进入溶液中,再返回到锌焙砂浸出工序,而钴则在浸出

渣中得到富集^[11-14]。

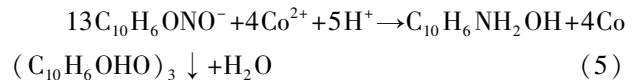
王玉棉等^[15]分别以含钴为 0.09%~0.13% 的新鲜钴渣和陈钴渣为原料,经常温浆化后,在常温、过程 $\text{pH} \geq 3.5$ 、终点 pH 值为 3.5~4.5、浸出时间为 3.0~3.5 h 的条件下浸出,钴的浸出率分别为 3.68% 和 6.16%,浸出渣含钴分别为 1.11% 和 0.98%,锌的浸出率均大于 97%,实现了锌、钴的有效分离。

D Stanojevic 等^[16]以含钴为 0.4%~1.3% 的新鲜钴渣为原料,在常温、液固比为 1:2、过程 $\text{pH} \geq 3$ 、浸出时间为 4 h 的条件下浸出,过滤后得到含钴为 4%~12% 的滤渣,钴富集程度高,便于钴的进一步回收。

选择性浸出法的优点是设备简单,工艺流程短,与主流程结合紧密,生产过程无“三废”产出,有较好的环境效益,但在实际应用中选择性浸出法达不到锌、钴高效分离的目的,只能部分分离锌、钴,而且钴在浸出过程中会有一定程度的溶出,导致钴在一定程度上得到分散,还需进一步从溶液中将钴进行回收,工艺流程复杂化。

2.3 β -萘酚沉钴法

先用硫酸把钴渣中的钴浸出到溶液中,然后对浸出液进行净化除杂,得到含钴净化液,最后加入 α -亚硝基- β -萘酚,使其同净化液中的钴反应,生成蓬松的红褐色络盐沉淀^[17-18]。主要反应如下:



这样得到的钴渣属有机盐类,可以通过煅烧使其转化为金属氧化物,再进一步制取钴产品。

D Moradkhani 等^[19]以含钴为 1.19% 的钴渣为原料,经酸洗、还原浸出、除镉工序后,得到含钴净化液,然后在温度为 25℃、pH 值为 1.5、时间为 30 min 的条件下加入 α -亚硝基- β -萘酚溶液沉钴,沉钴率达到 99%,最后煅烧 α -亚硝基- β -萘酚钴渣,使钴进一步富集。

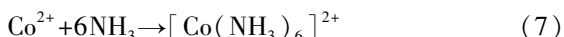
孙明生等^[20]以含钴为 0.2%~0.6% 的钴渣为原料,经过浸出、酸洗后得到含钴浸出液,然后在温度为 50~60℃、pH 值为 3~4、反应时间为 30~40 min 的条件下加入 α -亚硝基- β -萘酚溶液沉钴,沉钴率达到 98%,得到的 α -亚硝基- β -萘酚钴渣含钴

为7.3%~7.8%,煅烧后,得到了含钴高于50%的富钴渣。

β -萘酚沉钴法,沉钴比较彻底,且煅烧后得到的钴渣含钴品位高,有利于钴的进一步回收,但其工艺流程较长,生产操作复杂,成本较高,而且在煅烧 α -亚硝基- β -萘酚钴的过程中,会产生氮氧化物,污染环境。

2.4 氨-硫酸铵法

在氨水和硫酸铵体系下,钴的氧化物会形成稳定的可溶性氨合配离子,通过这种配离子的形成,从而将钴渣中的钴浸出到溶液中,得到含钴浸出液^[21]。主要反应如下:



赵廷凯等^[22]以含钴为0.46%钴渣为原料,经烘烤后,在常温、浸出时间为2 h、液固比为10:1、浸出剂成分为 $[\text{NH}_3]_{\text{T}} = 10 \text{ mol/L}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 2.5 \text{ mol/L}$ 、氧化剂加入量为5%的条件下浸出,钴的浸出率为89.35%,浸出液(Co 0.4 g/L)加锌粉逆流循环除铜、镉,然后在除铜、镉后液中加入锌粉及微量铈盐和硫酸铜添加剂进行净化除钴,得到含钴为3.79%的铈盐钴渣,较原料富集了8.4倍,有利于钴的进一步回收。

王开毅等^[23]以金川公司产出的钴渣为原料,在氨水浓度为14%、硫酸铵浓度为160 g/L、液固比为8:1、温度为70℃的条件下反应30 min,然后再加入两倍钴量(摩尔比)的还原剂亚硫酸钠在温度为50℃的条件下浸出5 h,钴的浸出率为97.46%,达到了金川公司采用酸浸法钴的浸出率,便于钴的进一步回收。

氨浸这种方法选择性好,钴浸出率高,且留在氨浸渣中的有价金属可根据需要灵活回收利用,综合利用好,但生产过程中产生的氨气会恶化劳动环境,并对生产设备造成腐蚀。

2.5 溶剂萃取法

溶剂萃取法是利用各种金属离子在同一有机相中的分配系数不同而达到分离的目的。它的实质在于金属离子或其化合物由水溶液转入与水不相混溶的液体有机相之中,由此得到的负载有机相接着进行反萃取,使被萃取的金属由负载有机相转入水相,

负载有机相经再生后,返回萃取过程循环使用^[24-26]。

A. R. Eivazi Hollagh等^[27]以含钴为0.66%的钴渣为原料,经酸洗、还原浸出后,得到含钴浸出液(Co 0.9 g/L),然后用P204在不同条件下分别对锌、锰进行溶剂萃取,萃余液(Co 0.8 g/L)在常温、pH值为4.2、相比为1:2的条件下用P204对钴进行溶剂萃取,之后再用10 g/L的含钴液在常温、pH值为2.5、相比为10:1的条件下对钴负载有机相(Co 1.6 g/L)进行反萃,经过两个阶段的反萃,得到了含钴为26 g/L的萃余液,最后送到钴电解车间生产金属钴。

张永奇^[28]以含钴为5.19%~5.72%的钴渣为原料,经酸洗、煅烧、硫酸化焙烧、浸出和除铁、锰后,得到含钴净化液,然后在常温、pH值为2.5、相比为3:5的条件下用P204对钴进行溶剂萃取,钴留在萃余液中,钴的损失率仅为4.92%,萃余液经过活性炭吸附、过硫酸铵氧化沉钴、煅烧后,得到含钴为73.08%的CoO产品,钴的总回收率为93%。

Yang Wang等^[29]以含钴为0.68%的钴渣为原料,经酸洗、煅烧、浸出和选择性除铁、锰后,得到沉淀母液,母液用强碱性阴离子交换树脂吸附锌、锡、铜,从而与钴分离,然后在常温、pH值为4~6、相比为1.6:1的条件下用P507对钴进行溶剂萃取,萃取率可达99%,之后再用3 mol/L的盐酸对钴负载有机相进行反萃,超过98%的钴进入到了反萃液中,反萃液中加入草酸铵进行沉钴,再将所得草酸钴沉淀煅烧,得到含钴高达74%的CoO产品,钴的总回收率为93.5%。

溶剂萃取法由于具有选择性好、直收率高、流程简单、操作连续和易于实现自动化控制等特点,已成为目前提取钴的重要方法,但该方法多采用有机试剂,因此也存在成本高,污染环境等问题。

2.6 其他方法

新型净化剂法^[30]、钴活化无机聚凝法^[31]也是从钴渣中回收钴的方法,这些方法除钴效果好,钴富集程度高,但由于存在成本高,工艺流程复杂等问题,没有得到广泛应用。

3 结 论

(1)近年来,尽管针对钴渣综合回收钴的研究

较多,且取得了一些成果,但处理钴渣的各种方法都还存在着一定的局限性,如溶剂萃取法生产成本较高;选择浸出法在实际应用中锌、钴分离效果差;氨-硫酸铵法和氧化沉淀法仍处于实验室研究阶段,不具备工业化生产条件; β -萘酚沉钴法是通过煅烧方式提钴,致使沉钴试剂经过煅烧后无法循环利用,对资源造成严重浪费等。但综合考虑生产成本、对原料的适应性及钴的回收率等因素,认为溶剂萃取法更具有技术优势,它选择性好,直收率高,且工艺成熟,虽然成本较高,但萃取过程中的负载有机相可经过再生后,返回萃取过程循环使用,不会造成资源浪费,因此该法具有广阔的应用前景。

(2)为了更好的利用钴渣,提高资源利用率,今后的研究重点应该是结合现有工艺,从安全、环保以及经济等角度考虑,开发出一种对物料适应性高,成本低且能有效回收钴的方法。

参考文献:

- [1] 钴业分会. 国内外钴市场现状及展望[J]. 中国有色金属, 2011(18): 62-63.
- [2] Wang S. Cobalt—Its recovery, recycling, and application[J]. Jom the Journal of the Minerals Metals&Materials Society, 2006, 58(10): 47-50.
- [3] 柳中梅. α -亚硝基- β -萘酚钴渣综合利用工艺研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2014.
- [4] 刘庆杰. 湿法炼锌净化钴渣中富集钴的工艺研究[J]. 资源再生, 2011(10): 56-58.
- [5] 卢国俊, 雒焕翠. 钴渣的综合利用研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2004(1): 9-12.
- [6] 夏晓梅. 湿法炼锌净化渣中回收钴的工艺研究[D]. 长沙:中南大学, 2012.
- [7] 陈海清, 刘亚雄. 从钴渣中综合回收有价金属的研究[J]. 湖南有色金属, 2006, 22(4): 19-22.
- [8] 李林波, 洪涛, 贾青, 等. 从湿法炼锌除钴渣的浸出液中分离钴的研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2004(3): 13-15.
- [9] 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.
- [10] 刘春侠. 处理湿法炼锌净化渣-钴镍渣的试验研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2005.
- [11] Qian LI, Zhang B, Min X B, et al. Acid leaching kinetics of zinc plant purification residue[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(9): 2786-2791.
- [12] Gouvea L R, Morais C A. Recovery of zinc and cadmium from industrial waste by leaching/cementation[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(9): 956-958.
- [13] 宁模功, 张允恭. 从湿法炼锌工艺产出的钴镍渣中回收锌[J]. 湿法冶金, 2002, 21(1): 39-45.
- [14] 王松森. 湿法炼锌净化渣—钴镍渣选择性溶出研究[D]. 长沙:中南大学, 2008.
- [15] 王玉棉, 侯新刚, 王大辉, 等. 湿法炼锌净化渣处理工艺的试验研究[J]. 兰州理工大学学报, 2002, 28(01): 32-34.
- [16] D Stanojevi, B Nikoli, M Todorovi. Evaluation of cobalt from cobaltic waste products from the production of electrolytic zinc and cadmium[J]. Hydrometallurgy, 2000, 54: 151-160.
- [17] 曹秀红. 电解锌钴渣净化综合回收工艺研究[J]. 资源再生, 2012(1): 50-51.
- [18] 甄勇, 永红, 肖志鹏. 锌冶炼净化渣中有价金属的综合回收[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(3): 49-52.
- [19] D Moradkhani, B Sedaghat, I Ataei. Recovery of valuable metals from zinc plant residue through separation between manganese and cobalt with N-N reagent[J]. Physicochemical Problems of Mineral processing. 2014, 50(2): 735-746.
- [20] 孙明生, 沙涛, 苏凤来. 湿法炼锌净化渣综合回收的生产实践[J]. 矿冶, 2010, 19(1): 73-76.
- [21] 刘建华, 张焕然, 王瑞祥, 等. 氨法加压浸出钴铜氧化矿工艺[J]. 稀有金属, 2012, 36(1): 149-153.
- [22] 赵廷凯, 梁晶, 柳永宁, 等. 氨法处理湿法炼锌净化钴渣制取锌粉和回收钴[C]//中国工程院化工、冶金与材料工程学部第五届学术会议. 2005.
- [23] 王开毅, 蔡春林, 钱东, 等. 钴渣氨浸工艺的研究[J]. 稀有金属, 2001, 25(04): 312-314.
- [24] Zhu T. Solvent Extraction of Cobalt and Nickel—The Chemistry and its Application [J]. Mineral Processing&Extractive Metallurgy Review An International Journal, 2000, 21(1): 1-24.
- [25] Xiao-Hui LI, Huang S T, Wen J K, et al. Research progress of synergistic solvent extraction of cobalt and nickel[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(07): 2026-2032.
- [26] 李树金. 从湿法炼锌含锌废渣中分别回收锌镍钴的试验研究[D]. 兰州:兰州交通大学, 2013.
- [27] A. R. Eivazi Hollagh, E. Kesavarz Alamdari, D Darvishi, et al. Processing for extraction of valuable metals from zinc plant residue[C]//2010, 49th Annual Conference of Metal-

- lurgists, held in conjunction with Lead-Zinc. 2010.
- [28] 张永奇. 从 α -亚硝基- β 萘酚除钴渣中制取氧化钴[D]. 昆明:昆明理工大学, 2005.
- [29] Wang Y, Zhou C. Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue [J]. Hydrometallurgy, 2002, 63(3): 225-234.
- [30] 王建兵, 陈玲玲, 曹静. 湿法炼锌钴镍渣中钴的富集工艺现状和发展趋势[C]//2014(郑州)中西部第七届有色金属工业发展论坛. 2014.
- [31] 何国才, 程亮, 马绍华, 等. 锌冶炼净化产镍钴渣锌钴分离新工艺[P]. 中国专利: CN101994008A, 2011-03-30.

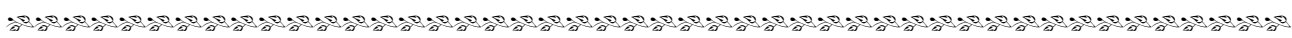
Research Progress of Recovering Cobalt from Cobalt Residues

Zhang Jianjun, Chen Weiliang, Li Zhaogang

(National Engineering Laboratory of Vacuum Metallurgy, Key Laboratory for Nonferrous Vacuum Metallurgy of Yunnan Province, Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Cobalt residues are by-products in the purification process of zinc hydrometallurgy, which contains many valuable metals such as zinc, cobalt, and the residues have great recycling and utilization value. The methods for recovering cobalt from purification cobalt residues of zinc hydrometallurgy are summarized. The principle of oxidation precipitation method, selective leaching method, beta-naphthol precipitation method, ammonia-ammonium sulphate method, solvent extraction method is introduced, respectively. The advantages and disadvantages of these methods and application prospects are discussed. The solvent extraction method is regarded as better application prospect.

Keywords: Cobalt; Cobalt residues; Recovery



(上接3页)

- [19] 胡绍彬, 罗才高. 深度活化浮选汤丹氧化铜矿的研究及应用[J]. 云南冶金, 1997(05): 17-24.
- [20] 张文彬. 乙二胺磷酸盐作用机理初探[J]. 有色金属: 选矿部分, 1980(05): 44-46.
- [21] 戈保梁, 张文彬. 硅孔雀石的活化浮选[J]. 云南冶金, 1995(04): 15-19.
- [22] 徐晓军, 刘邦瑞. 用乙二胺磷酸盐和 D2 药剂活化难浮氧化铜矿物的研究[J]. 有色金属工程, 1991(03): 28-33.
- [23] 蒋天国, 方建军, 毛莹博, 等. 铵(胺)盐对孔雀石硫化浮选行为的影响[J]. 矿产保护与利用, 2015(4): 31-37.
- [24] 方建军, 文书明, 张文彬, 等. 基于铜矿物硫化浮选体系的铵-胺耦合活化方法[P]. 中国专利: CN102688809A, 2012.

The State of Art Study and Application of Ethylenediamine Phosphate in Copper Mine Beneficiation Technology

Zeng Ming, Zhao Minjie, Fang Jianjun, Li Guodong, Zhang Lin

(Faculty of Land Resource Engineering of Kunming University of Science and Technology,

State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: The paper introduced the application and copper oxide activation of ethylenediamine phosphate, pointing out that ethylenediamine phosphate would be more widely used in industrial manufacture, and putting forward to a few directions to provide the basis for the future study and experimental investigation.

Keywords: Ethylenediamine phosphate; Copper oxide; Activation