

还原酸浸法从低品位水钴矿中提取铜和钴

刘俊^{1,2}, 李林艳², 徐盛明², 池汝安¹

(1. 武汉工程大学 化工与制药学院, 武汉 430073;

2. 清华大学 核能与新能源技术研究院 精细陶瓷北京市重点实验室, 北京 100084)

摘要: 以 Na_2SO_3 为还原剂从水钴矿还原酸浸液中提取铜和钴, 研究了还原剂种类及用量、浸出温度、硫酸浓度等因素对水钴矿还原酸浸过程中有价金属铜和钴浸出率的影响。结果表明, Na_2SO_3 是较适宜的还原剂; 在还原剂用量为水钴矿原矿质量的 10%、硫酸浓度为 3 mol/L、浸出温度为 60 °C、液固比为 2:1、浸出时间为 60 min 的条件下, 铜和钴的浸出率分别达 99.06% 和 98.87%。并提出了“M5640 萃铜→黄钠铁矾法除铁→碳酸钠除铝→氟化钠除钙、镁→蒸发结晶得钴产品”的后续分离净化流程, 能有望应用于水钴矿及类似物料中有价金属的提取与分离的工业生产。

关键词: 水钴矿; 还原酸浸; 铜; 钴

中图分类号: TF811; TF816

文献标志码: A

Recovery of copper and cobalt from low-grade heterogenite with reductive acid leaching method

LIU Jun^{1,2}, LI Lin-yan², XU Sheng-ming², CHI Ru-an¹

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;

2. Beijing Key Lab of Fine Ceramics, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Copper and cobalt were leached from heterogenite in sulfuric acid using Na_2SO_3 as reducing agent, and the influences of the type and amount of reducing agent, leaching temperature, acid concentration, etc on leaching rates of copper and cobalt were investigated through single-factor experiments. The results show that the optimal conditions, at which the leaching efficiencies of copper and cobalt were 99.06% and 98.87%, were as follows: the dosage of Na_2SO_3 is 10% of the mass of heterogenite, and $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=3$ mol/L, $T=60$ °C, L/S ratio=2:1, $t=60$ min. The proposed flowsheet is Cu recovery by M5640→Fe removal by jarosite→Al removal by Na_2CO_3 →Ca, Mg removal by NaF→evaporative crystallization valuable. This process flow can be applied in the extraction of metals from heterogenite and similar materials effectively in industry.

Key words: heterogenite; sulfuric reductive acid leaching; copper; cobalt

钴是重要的战略金属元素, 钴及其化合物在化工、机械、航空和军事等部门具有广泛的应用^[1-4]。中国是世界第二大钴消费国, 对钴资源的需求量年平均增长 25%, 是世界平均水平的 4 倍之多。然而, 我国却是钴资源极为贫乏的国家, 每年约 90% 的钴资源需要从

国外进口, 其中大量进口的钴矿物是产自刚果、南非等地的水钴矿^[5-7]。随着对钴资源的不断开采, 高品位的钴矿已越来越少, 且刚果等国提出对高品位钴矿的出口限制, 因此, 低品位钴矿中有价金属的综合回收受到了广泛的关注。

基金项目: 国家重点基础研究计划资助项目 (2007CB613506, 2007CB613505)

收稿日期: 2011-01-20; **修订日期:** 2011-04-26

通信作者: 徐盛明, 教授, 博士; 电话: 010-62773585; E-mail: smxu@tsinghua.edu.cn

铜钴矿的处理工艺主要有火法工艺和湿法工艺两种。火法工艺包括回转窑硫酸化升温焙烧法^[8]和电炉还原熔炼法^[9], 火法工艺存在回收率较低、能耗高、对环境污染较大等问题。湿法工艺包括酸浸、氨浸和加压浸出等工艺, 其中氨浸法^[10-11]具有操作困难、废水污染且回收率不高等缺点; 加压浸出^[12-13]工艺虽能有效回收其中的有价金属, 但其对设备及反应条件要求较高。因此, 寻求一条简单高效的水钴矿中有价金属回收工艺非常必要。本文作者采用还原酸浸法对低品位水钴矿进行系统的研究, 以期对低品位水钴矿的开发利用提供实验和理论依据。

1 实验

1.1 材料

水钴矿矿样由宁夏东方钼业股份公司提供。经破碎、筛分后, 由 X 射线荧光光谱测得原料的主要化学成分(见表 1)。

表 1 水钴矿的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of heterogenite (mass fraction, %)

SiO ₂	CuO	Co ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	CaO
52.01	18.20	8.27	8.01	6.42	3.17	2.26

1.2 实验仪器与试剂

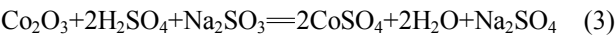
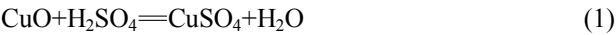
实验仪器: DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器; SP-3500AAPC 原子吸收分光光度计。

试剂: H₂SO₄、Na₂SO₃、NaNO₂、H₂O₂ 均为分析纯。

1.3 实验原理

水钴矿中的有价金属主要以氧化物的形式存在, 且部分钴为三价^[14]。Co₂O₃ 不能完全溶于 H₂SO₄, 因此, 在浸出过程中须加入一定量的还原剂(如 Na₂SO₃)

将其还原成易溶于酸的二价钴, 涉及的主要化学反应如下:



1.4 实验方法

将原料水钴矿用堆锥法进行缩分, 缩分后的水钴矿经敲碎, 振动研磨, 过孔径为 74 μm 的标准筛, 然后置烘箱中于 120 ℃下干燥 12 h。称取一定量的矿样于三口烧瓶中, 加入适量的稀硫酸和还原剂, 控制在一定温度下加热, 搅拌, 浸出反应一段时间。浸出完成后, 过滤得到浸出液, 100 ℃下烘干浸出渣, 分析浸出液和浸出渣中铜、钴、铁和镁的含量, 计算铜、钴、铁和镁的浸出率。本文作者考察了还原剂种类及用量、浸出温度、硫酸浓度、液固比和浸出时间对铜和钴浸出率的影响。

2 结果与讨论

2.1 还原剂种类对铜和钴浸出率的影响

常用的还原剂有亚硫酸钠^[15]、铁粉^[16]、双氧水^[17]、亚铁离子^[18]、亚硝酸钠^[19]和葡萄糖母液水^[19]等, 工业上主要采用二氧化硫^[20]。经综合考虑, 本研究考察了 Na₂SO₃、NaNO₂ 和 H₂O₂ 对铜和钴浸出率的影响。取 20 g 矿样, 还原剂用量为矿粉质量的 10%, 反应时间为 60 min, 温度为 90 ℃, H₂SO₄ 浓度为 3 mol/L, 液固比: L/S=3。浸出结果见表 2。

由表 2 可知: 还原剂的加入对铜、铁、镁的浸出基本无影响, 对钴的影响较明显。在未加入还原剂的情况下钴浸出率只有 54.53%, 加入 H₂O₂、Na₂SO₃ 和 NaNO₂ 后, 钴浸出率分别为 94.51%、99.43%和 99.81%, 相应的钴浸出率顺序为 NaNO₂>Na₂SO₃>H₂O₂。还原剂的加入能促进钴离子浸出的原因是: Co²⁺易溶于 H₂SO₄, 生成溶解度较大的 CoSO₄; 而水钴

表 2 还原剂对铜、钴、铁和镁的浸出率的影响

Table 2 Influences of reducing agents on leaching rates of Cu, Co, Fe and Mg

No.	Reducing agent	Leaching rate/%			
		Cu	Co	Fe	Mg
1	—	93.84	54.53	35.14	48.42
2	H ₂ O ₂	94.09	94.51	36.05	44.90
3	Na ₂ SO ₃	95.18	99.43	45.71	56.23
4	NaNO ₂	94.54	99.81	35.52	49.24

矿中存在部分不易溶于 H_2SO_4 的 Co_2O_3 , 因此, 需要加入还原剂使其还原成 Co^{2+} , 从而加速矿中钴离子的浸出。 NaNO_2 的还原效果虽略好于 Na_2SO_3 的, 但会产生大量的有毒气体 NO_2 。综合考虑成本和操作环境因素后确定 Na_2SO_3 是较适宜的还原剂。

2.2 浸出温度对铜和钴浸出率的影响

浸出条件: 矿样 20 g, Na_2SO_3 用量 2 g, 反应时间 60 min, H_2SO_4 浓度 3 mol/L, 液固比 L/S=3。温度对浸出结果的影响见图 1。

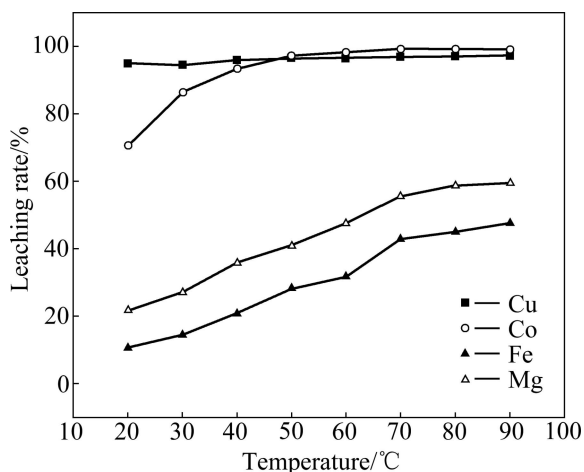


图 1 浸出温度对铜、钴、铁和镁的浸出率的影响

Fig. 1 Influences of temperature on leaching rates of Cu, Co, Fe and Mg

由图 1 可知: 铜浸出率受温度的影响较小, 20 °C 时铜浸出率已高达 94.95%, 而随温度的升高, 铜、铁和镁的浸出率也逐渐增大。60 °C 左右时钴浸出率达 98.04%, 这可能因为随着温度的升高, 反应(3)的自由能降低, 且反应速度加快。高于 60 °C 以后, 随着浸出温度的升高, 钴浸出率增加不大, 继续升温不仅会浪费资源而且会导致铁、镁等杂质离子的浸出率增高, 在 60~70 °C 范围内, 杂质铁浸出率有较大幅度的上升。综合考虑后确定最佳浸出温度为 60 °C。

2.3 H_2SO_4 浓度对铜和钴浸出率的影响

浸出条件: 矿样 20 g, Na_2SO_3 用量 2 g, 反应时间 60 min, 浸出温度 60 °C, 液固比 L/S=3。 H_2SO_4 浓度对浸出结果的影响见图 2。

由图 2 可知: 随着 H_2SO_4 浓度的增加, 各金属的浸出率也逐渐增大, H_2SO_4 浓度为 3 mol/L 时, 铜和钴浸出率均可达 98% 以上。继续增加 H_2SO_4 浓度对铜和钴的浸出无较大影响; 但当 H_2SO_4 浓度为 4 mol/L

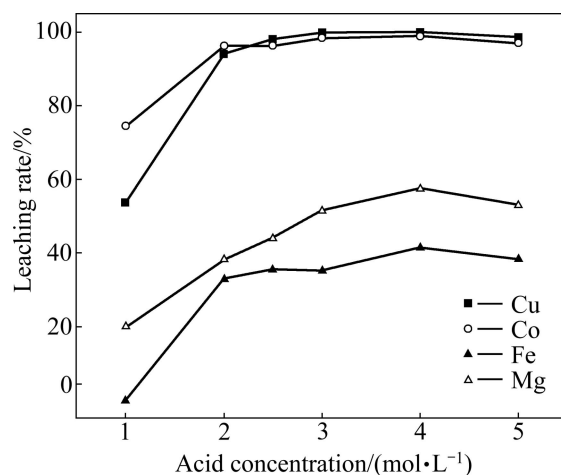


图 2 H_2SO_4 浓度对铜、钴、铁和镁的浸出率的影响

Fig. 2 Influences of H_2SO_4 concentration on leaching rate of Cu, Co, Fe and Mg

时, 杂质的浸出率较高; 而当 H_2SO_4 浓度为 5 mol/L 时, 浸出浆较难过滤。这是因为当 H_2SO_4 浓度为 1 mol/L 时, 反应的酸量达不到水钴矿中各金属反应所需要的酸量, 故此时各金属的浸出率较低; 但随着 H_2SO_4 浓度的增加, 参与反应的酸量也逐渐增大, 当参与反应的酸量超出铜和钴浸出所需要的酸量时, 不仅会导致杂质铁和镁的浸出率增大, 而且会使矿中的硅以硅胶的形式生成, 影响浸出浆的过滤性能。综合考虑后选定最佳 H_2SO_4 浓度为 3 mol/L。

2.4 还原剂用量对铜和钴浸出率的影响

浸出条件: 矿样 20 g, Na_2SO_3 用量 2 g, 反应时间 60 min, 浸出温度 60 °C, H_2SO_4 浓度 3 mol/L, 液固比 L/S=3。还原剂用量对浸出结果的影响见图 3。

由图 3 可知: 铜浸出率随还原剂用量的增加而变化较小, 均超过 90%, 这是因为水钴矿中的 CuO 易溶于 H_2SO_4 , 还原剂的加入与否及其用量的改变对铜浸出率无影响。而钴浸出率随还原剂用量的增加而增大, 当还原剂用量为矿粉质量的 10% 时, 水钴矿中钴浸出率为 96.92%, 继续增加还原剂用量, 钴浸出率不再增加, 说明还原剂用量为矿粉用量的 10% 时, 已能将水钴矿中的 Co^{3+} 基本还原成 Co^{2+} , 继续增加还原剂用量则会造成资源浪费和环境污染。

2.5 液固比对铜和钴浸出率的影响

浸出条件: 矿样 20 g, Na_2SO_3 用量 2 g, 反应时间 60 min, 还原剂用量 10%, 浸出温度 60 °C, H_2SO_4 浓度 3 mol/L。液固比对浸出结果的影响见图 4。

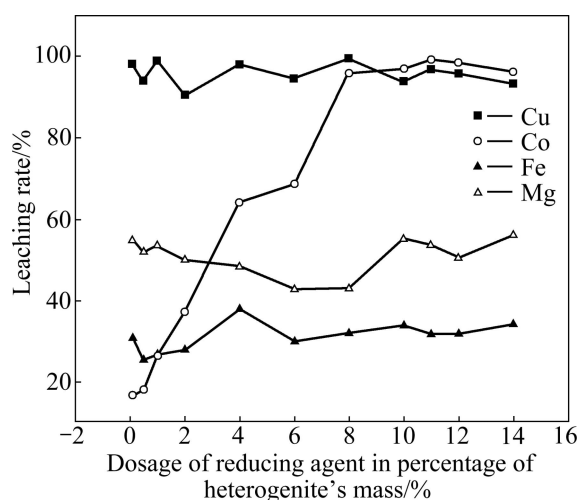


图 3 还原剂用量对铜、钴、铁和镁的浸出率的影响

Fig. 3 Influences of amount of reducing agent on leaching rates of Cu, Co, Fe and Mg

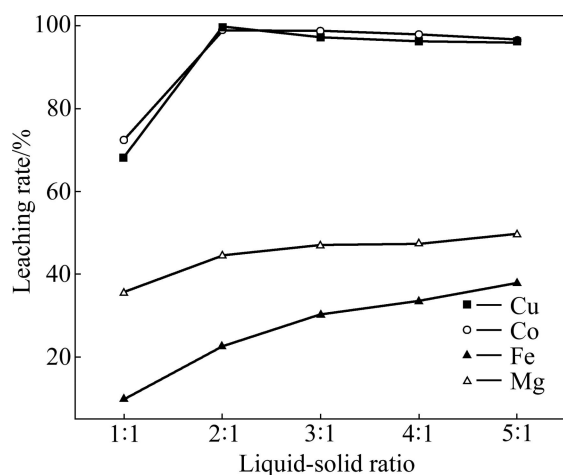


图 4 液固比对铜、钴、铁和镁的浸出率的影响

Fig. 4 Influences of liquid-solid ratio on leaching rates of Cu, Co, Fe and Mg

由图 4 可知: 随着液固比从 1:1 到 4:1, 铜和钴浸出率呈先增加后降低的趋势, 当液固比为 2:1 时, 铜和钴浸出率分别达到 99.54% 和 99.15%。继续增加液固比时, 铜和钴浸出率反而下降, 可能是由于过量的酸会使浸出液的 pH 值偏低^[21], 导致聚合程度很高的 β 硅酸(即硅胶)的形成^[22], 浸出浆难以过滤, 从而使一部分铜和钴夹带在浸出渣中。综合考虑后确定液固比为 2:1 较合适。

2.6 浸出时间对铜和钴浸出的影响

浸出条件: 矿样 20 g, Na_2SO_3 用量 2 g, 浸出温

度 60 °C, H_2SO_4 浓度 3 mol/L, 液固比 L/S=2。浸出时间对浸出的影响见图 5。

由图 5 可知: Cu^{2+} 浸出速率较快, 在 15 min 时已基本浸出完全, Co^{2+} 在 60 min 时浸出率为 98.23%; 继续增加浸出时间时, 铜和钴浸出率反而略有下降。这可能有以下两个方面的原因: 1) 浸出液中铜和钴的浓度较大, 随着时间的延长会有少量硫酸铜和硫酸钴结晶出来; 2) 随着时间延长, 浸出浆中的硅胶逐渐增多, 过滤性能变差, 有部分铜和钴留在滤渣中。因此, 水钴矿中铜和钴的浸出最佳时间为 60 min。

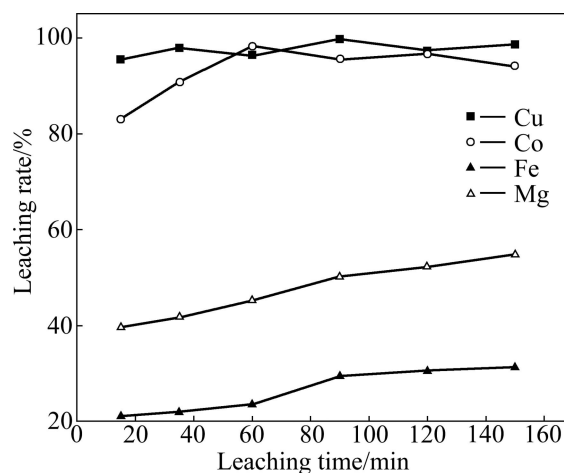


图 5 浸出时间对铜、钴、铁和镁的浸出率的影响

Fig. 5 Influences of time on leaching rates of Cu, Co, Fe and Mg

3 优化条件下的放大实验

取 200 g 矿样, Na_2SO_3 作还原剂, 还原剂用量为矿粉质量的 10%, 浸出时间为 60 min, 浸出温度为 60 °C, H_2SO_4 浓度为 3 mol/L, 液固比 L/S=2。实验结果见表 3, 并由此推荐了如图 6 所示的工艺流程。

表 3 放大实验结果

Table 3 Results of enlarged experiment

Test No.	Leaching rate/%			
	Cu	Co	Fe	Mg
1	98.76	99.12	24.62	43.30
2	99.35	98.61	22.39	46.64
Average	99.06	98.87	23.51	46.47
Concentration of leaching solution/(g·L ⁻¹)	72.12	29.05	6.59	8.95

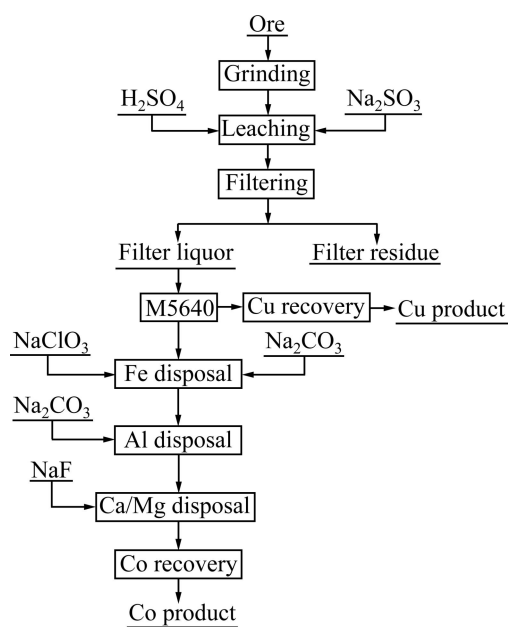


图6 推荐工艺流程图

Fig. 6 Recommending technological flow sheet

4 结论

1) 水钴矿还原酸浸最佳工艺条件如下: Na_2SO_3 是较适宜的还原剂; 还原剂用量为水钴矿原矿质量的 10%; 硫酸浓度为 3 mol/L; 浸出温度为 60 °C; 液固比为 2:1; 浸出时间为 60 min。

2) 最佳工艺条件下铜和钴的浸出率分别达 99.06% 和 98.87%。

3) 推荐了较为合适的低品位水钴矿处理工艺流程。

REFERENCES

[1] 赵武壮. 应重视钴资源的战略地位[J]. 世界有色金属, 2007(10): 6-31.
ZHAO Wu-zhuang. Attach importance to the strategic function of cobalt resources[J]. World Nonferrous Metals, 2007(10): 6-31.

[2] 曹异生. 世界钴工业现状及前景展望[J]. 中国金属通报, 2007(42): 30-34.
CAO Yi-sheng. Situation and prospect of cobalt industry of global[J]. China Metal Bulletin, 2007(42): 30-34.

[3] 谭兴龙, 易茂中, 罗崇玲. 球形钴粉的制备及其在超细晶粒硬质合金中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(2): 209-214.
TAN Xing-long, YI Mao-zhong, LUO Chong-ling. Preparation

of spherical cobalt powder and its application in ultra-fine cemented carbides[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(2): 209-214.

- [4] 兰玮锋, 米玺学. 从氧化钴矿石中提取钴的试验研究[J]. 湿法冶金, 2008, 27(4): 230-233.
LAN Wei-feng, MI Xi-xue. Extraction of cobalt from cobalt oxide ore[J]. Hydrometallurgy of China, 2008, 27(4): 230-233.
- [5] SINGH R P, MENDENHALL R G. Heterogenite material for making submicron cobalt metal powders: United States, US 20020043132 A1 [P]. 2002-04-18.
- [6] 丰成友, 张德全, 党兴彦. 中国钴资源及其开发利用概况[J]. 矿床地质, 2004, 23(1): 93-100.
FENG Cheng-you, ZHANG De-quan, DANG Xing-yan. Cobalt resources of China and their exploitation and utilization [J]. Mineral Deposits, 2004, 23(1): 93-100.
- [7] 孙晓刚. 世界钴资源的分布和应用[J]. 世界有色金属, 2000(1): 38-41.
SUN Xiao-gang. Distribution and application of global cobalt resources[J]. World Nonferrous Metals, 2000(1): 38-41.
- [8] 杜树芝. 铜钴矿的回转窑硫酸化升温焙烧[J]. 云南冶金, 1973(3): 24-28.
DU Shu-zhi. Roasting and sulfating of Cu-Co ore in rotary kiln[J]. Yunnan Metallurgy, 1973(3): 24-28.
- [9] 陈永强, 王成彦, 王 忠. 高硅铜钴矿电炉还原熔炼渣型研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2003(4): 23-25.
CHEN Yong-qiang, WANG Cheng-yan, WANG Zhong. Study on slag of reductive smelting in arc furnace for Cu-Co ore bearing high silicon[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2003(4): 23-25.
- [10] PARK K H, MOHAPATRA D, REDDY B R, NAM C W. A study on the oxidative ammonia/ammonium sulphate leaching of a complex(Cu-Ni-Co-Fe) matte[J]. Hydrometallurgy, 2007, 86: 164-171.
- [11] LIU Wei, TANG Mo-tang, HE Jing, YANG Sheng-hai, YANG Jian-guang. Dissolution kinetics of low grade complex copper ore in ammonia-ammonium chloride solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(5): 910-917.
- [12] LI Y J, 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: 607-615.
- [13] 徐志峰, 李 强, 王成彦. 复杂硫化铜矿热活化-加压浸出工艺[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(12): 2412-2418.
XU Zhi-feng, LI Qiang, WANG Cheng-yan. Heat activation pretreatment and pressure leaching of complex copper sulfide ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(12): 2412-2418.
- [14] PENN R L, STONE A T, VEBLEN D R. Defects and disorder: Probing the surface chemistry of heterogenite(CoOOH) by dissolution using hydroquinone and iminodiacetic acid[J]. J Phys

- Chem B, 2001, 105(20): 4690–4697.
- [15] 翁 毅. 水钴矿制备氯化钴的工业化应用[J]. 金属材料与冶金工程, 2008, 36(3): 43–46.
- WENG Yi. Industrial application of preparing cobalt chloride by heterogenite[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2008, 36(3): 43–46.
- [16] 赵之澄. 钴土矿还原酸浸的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 1983(3): 33–36.
- ZHAO Zhi-cheng. Research on reductive leaching of asbolite[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1983(3): 33–36.
- [17] BANZA A N, GOCK E, KONGOLO K. Base metals recovery from copper smelter slag by oxidizing leaching and solvent extraction[J]. Hydrometallurgy, 2002, 67: 63–69.
- [18] 昆明冶金研究所. 铜钴矿直接还原浸出的研究[J]. 云南冶金, 1975(3): 25–30.
- Kunming Metallurgy Institute. Research on reductive leaching of copper-cobalt ore[J]. Yunnan Metallurgy, 1975(3): 25–30.
- [19] 顾礼丽, 史志宏, 冷秀珠. 用湿法从混合氧化钴(II、III)制取硫酸钴(II)[J]. 南京师范大学学报: 自然科学版, 1982, 5(1): 33–35.
- GU Li-li, SHI Zhi-hong, LEN Xiu-zhu. Preparation of cobalt sulphate in hydrometallurgy process from mixed cobalt oxide[J]. Journal of Nanjing Normal University (Natural Science Edition), 1982, 5(1): 33–35.
- [20] 王亚雄, 黄迎红. 从钴土矿中提取有价金属的试验研究[J]. 湿法冶金, 2008, 27(1): 28–30.
- WANG Ya-xiong, HUANG Ying-hong. Reduced leaching for extracting valuable metals from earthy cobalt[J]. Hydrometallurgy of China, 2008, 27(1): 28–30.
- [21] ZHANG Yang, MAN Rui-lin, NI Wang-dong, WANG Hui. Selective leaching of base metals from copper smelter slag[J]. Hydrometallurgy, 2010, 103: 25–29.
- [22] 徐汉樵, 徐振声, 张台明. 硅酸盐对焙砂热酸浸出过程的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 1978(11): 23–26.
- XU Han-qiao, XU Zhen-sheng, ZHANG Tai-ming. Effect of silicates on hot acid leaching of zinc from zinc calcine[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1978(11): 23–26.

(编辑 何学锋)