

活性氧化镁选择性沉淀钴试验研究

罗 灿¹, 田晓利², 王 佳², 李志勋², 刘百宽^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710000;

2. 濮阳濮耐高温材料(集团)股份有限公司, 河南 濮阳 457000)

摘要:针对以刚果(金)铜钴多金属共生矿石为原料的提钴工艺,研究了采用活性氧化镁选择沉淀模拟含钴溶液中的钴并制备粗氢氧化钴,探讨了溶液中氢氧化物沉淀的动力学,考察了氧化镁粒径、氧化镁添加量及添加方式、反应时间、温度对铁、钴、锰沉淀的影响。结果表明:通过添加 30%过氧化氢能快速去除模拟含钴溶液中的杂质铁;按照添加量 0.68/1、多次加入方式向模拟含钴溶液中添加粒径小于 45 μm 活性氧化镁,在常温下反应 6 h 所得一级沉淀符合行业标准一级品要求,次级沉淀符合三级品要求。该工艺具有成本低、实用性等优点,可有效提高氧化镁沉钴效率。

关键词:氧化镁;钴;锰;铁;选择性沉淀;提取;动力学

中图分类号:TF816;TQ138.12 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)03-0302-07

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.03.012

近年来,随着新能源电池材料的广泛研究及应用推广,金属钴的需求量快速上升^[1],初级钴产品的制备也随之越来越受到关注。刚果(金)是金属钴的主要生产国,2022 年钴产量占全球钴产量的 68%^[2],该国钴的主要来源为地表氧化的铜钴多金属共生矿石,一般采用“浸出(堆浸或搅拌浸出)—萃取—电积—沉钴”工艺提取钴^[3-5]。活性氧化镁沉钴因具有沉淀效率高、环境友好等特点,在粗氢氧化钴产品的制备中具有明显优势。目前,针对铜钴矿石,主要通过“还原浸出—除杂—氧化镁沉钴”^[6]和“除铁—沉铜—两段式沉钴”^[7]工艺沉淀钴并去除溶液中的铁、铜杂质,但上述工艺存在活性氧化镁利用率较低、钴沉淀效率较低、锰杂质元素难以有效去除、粗氢氧化钴成品质量不高等缺点。

为制备高品质粗氢氧化钴产品,同时提高氧化镁沉淀效率,试验根据铁、锰、钴等离子在沉钴前液中的沉淀特性,研究了以活性氧化镁为沉淀剂对模拟含钴溶液进行一级沉淀和次级沉淀,考

察了氧化镁添加量及添加方式、反应温度、反应时间对钴沉淀的影响,在保证溶液中各组分稳定的同时,达到减少额外试剂添加,降低生产成本的目的。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验用沉钴前液取自刚果(金)A、B 两家公司,主要金属离子质量浓度见表 1, pH 约为 4。沉钴前液的主要成分均为硫酸钴,但 A、B 公司沉钴前液中主要杂质离子不同,前者主要杂质为硫酸亚铁,后者主要杂质为硫酸锰。为制备高品质氢氧化钴成品,须对硫酸亚铁、硫酸锰、硫酸钴进行除杂或选择性沉淀。

根据 A、B 公司沉钴前液主要成分配制模拟含钴溶液。配制方法:以金属硫酸盐化合物为溶质(精确到 0.001 g),以蒸馏水为溶剂进行配制,定容 500 mL 溶液为一组,主要金属离子质量浓度见表 2。

收稿日期:2023-12-11

第一作者简介:罗灿(1998—),男,硕士研究生,主要研究方向为湿法冶金。

通信作者简介:刘百宽(1961—),男,本科,教授级高级工程师,主要研究方向为耐火材料。E-mail:liubaikuan@punai.com。

表 1 刚果(金)A、B 公司沉钴前液的主要金属离子质量浓度 g/L

沉钴前液	Co ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺
A 公司	4.09	0.13	0.40	0.31
B 公司	10.08	0.058	0.04	2.08

表 2 模拟含钴溶液的主要金属离子质量浓度 g/L

Co ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺
10	0.05	0.4	2.1

1.2 试验试剂及仪器

活性氧化镁:取自濮阳濮耐高温材料股份有限公司,理化指标见表 3,主要物相组成如图 1 所示。

其他试剂:七水合硫酸钴,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;七水合硫酸亚铁,分析纯,郑州派尼化学试剂厂生产;一水合硫酸锰,分析纯,北京二环化学试剂厂生产;五水合硫酸铜,分析纯,河南焦作市化工三厂生产;30%过氧化氢,分析纯,天津永大化学试剂有限公司生产。

试验仪器:X 射线荧光光谱仪(S8TIGER 型,德国布鲁克 AXS 有限公司),X 射线衍射仪(X'Pert Pro3040/60 型,荷兰帕纳科公司),扫描电镜(FEI-Nova-Nano230 型,美国 FEI 公司),电子天平(YP1002 型,上海津平科学仪器有限公司),恒温水浴磁力搅拌器(湖南前沿科技有限公司)。

表 3 活性氧化镁理化指标

w _B /%					
MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CAA 活性/s	325 目通过率/%
≥93.0	≤3.0	≤0.5	≤0.1	≤25	≥99.8

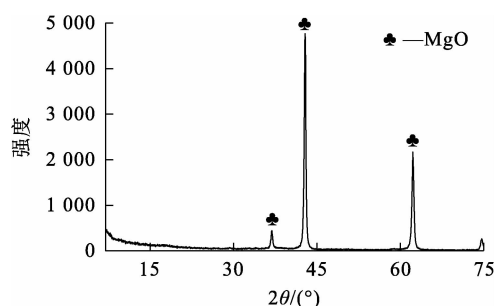
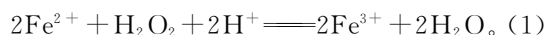


图 1 氧化镁的主要物相组成

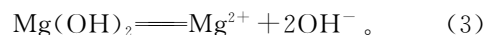
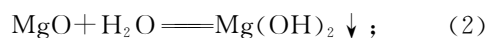
1.3 试验原理及方法

1.3.1 试验原理

1)氧化除铁。因 Fe²⁺ 与 Co²⁺ 的溶度积(K_{sp})相近,通过调节 pH 难以将二者有效分离。Fe³⁺ 的 K_{sp} 极低(约 3×10⁻³⁹),在溶液 pH 约为 4 时能直接沉淀析出,因此,可通过添加氧化剂将溶液中 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺,沉淀析出。25 °C 下 Fe³⁺/Fe²⁺ 标准还原电位为 +0.77 V,标准还原电位高于 0.77 V 的物质可作为 Fe²⁺ 氧化剂,如过硫酸盐(1.8 V)、过氧化氢(1.77 V)、臭氧(2.07 V)、氯气(1.36 V)、氯酸钠(1.44 V)等。但随氧化反应进行,溶液中 Fe³⁺ 浓度不断升高,Fe²⁺ 浓度不断降低,相应的氧化电位随之升高,因此,须选择远高于 0.77 V 电位的氧化剂。过氧化氢为液体,相较于氯气、臭氧等气体不存在环境污染和安全隐患的问题,添加量更易精准控制,且其与 Fe²⁺ 反应生成物为 H₂O,不易引入其他杂质元素或离子,对提高产品质量更有利。发生的化学反应如下:



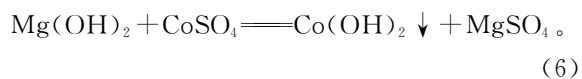
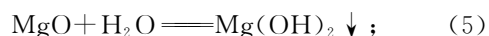
2)活性氧化镁沉钴。除铁后溶液中加入活性氧化镁,氧化镁与水发生反应生成 Mg(OH)₂ 沉淀,Mg(OH)₂ 沉淀在溶液中会水解生成 OH⁻,溶液中 OH⁻ 浓度升高,会使溶液 pH 发生改变。发生的反应方程式如下:



随着活性氧化镁的加入,溶液中 Co²⁺ 及其他金属离子会与 OH⁻ 反应生成氢氧化物沉淀。由于 Co(OH)₂ 的 K_{sp} 为 1.6×10⁻¹⁵,理论沉淀 pH 为 6.6,即 Co²⁺ 在 pH 为 6.6 时开始沉淀。有研究^[8]表明,Co²⁺ 在 pH 约为 8 时,沉淀率即可达 99%;而 Mg(OH)₂ 的 K_{sp} 为 6.0×10⁻¹⁰,理论沉淀 pH 为 9.4,即 Mg²⁺ 在 pH 为 9.4 时开始沉淀。可知,随溶液 pH 不断升高,Co²⁺ 先于 Mg²⁺ 沉淀析出,发生化学反应(4),且因溶液中 OH⁻ 不断被消耗,促使反应(3)不断向右进行。



整个过程发生的反应可用式(5)、(6)表示:



1.3.2 试验方法

每次取一组(500 mL)模拟含钴溶液,首先加入30% H_2O_2 氧化除铁,控制 Fe 与 H_2O_2 物质的量比 1/25,反应 5 h 后固液分离,得氢氧化铁沉淀;向滤液中加入活性氧化镁,进行一级沉淀反应;之后将一级沉淀与一级滤液分离,并向一级滤液中继续添加活性氧化镁,进行次级沉淀。一次沉淀和次级沉淀时,均控制搅拌速度为 1 500 r/min,氧化镁调浆添加,液固体积质量比为 10 mL/1 g。

将各级沉淀清洗、烘干后,采用 XRF、XRD 等对滤液与沉淀进行化学成分分析,计算金属沉淀率与沉淀中金属钴质量分数。

2 试验结果与讨论

2.1 氧化除铁

除铁前、后溶液中主要金属离子质量浓度见表 4。可以看出:用 30% H_2O_2 氧化除铁后,溶液中二价铁离子质量浓度从 0.4 g/L 降至 0.1 g/L,反应时间 5 h 时,除铁率达 75%,说明用 30% H_2O_2 除铁快速可行。

表 4 除铁前后溶液中主要金属离子质量浓度 g/L

溶液	Co^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}
除铁前	10	0.05	0.4	2.1
除铁后	10	0.05	0.1	2.1

2.2 活性氧化镁粒径预处理

根据 1.3.1 可知,氧化镁与钴的理论物质的量比应为 1/1(质量比约为 0.68/1);但在实际研究中,氧化镁添加量远高于 0.68/1(氧化镁与钴质量比,下同),如“还原浸出一除杂—氧化镁沉钴”工艺^[6]的氧化镁添加量为 1.03/1,“除铁—沉铜—两段式沉钴”工艺^[7]的氧化镁添加量为 0.95/1,过高的添加量意味着活性氧化镁的沉淀效率过低。因此,试验探讨了氧化镁沉淀金属离子动力学。

2.2.1 沉钴动力学

由于 MgO 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在水中溶解度均很小,部分颗粒在溶液中尚未溶解,以这些未溶解的细小颗粒为晶种,有助于溶液中 Co^{2+} 成核^[9]。由于氢氧化钴沉淀依附 MgO 晶种成核并生长,晶种会影响晶粒的比表面积,进而影响反应动力学过程^[10]。可以推断,氧化镁粒径是决定氢

氧化钴沉淀动力学过程的关键因素,优化处理活性氧化镁的粒径可显著提高活性氧化镁的沉淀效率。

2.2.2 氧化镁粒径的确定

在前期试验中,按照添加量 0.85/1 向模拟含钴溶液添加氧化镁时,溶液终点 pH 约为 8,可认为钴离子沉淀较彻底,说明该添加量较为适宜,能保证较高的钴沉淀率。因此,按照添加量 0.85/1 向模拟含钴溶液中单次加入氧化镁,在反应时间 5 h、常温(25 °C,下同)条件下,考察氧化镁粒径对钴沉淀率影响,试验结果如图 2 所示。

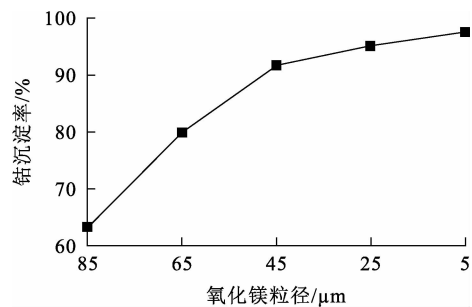


图 2 氧化镁粒径对钴沉淀率的影响

由图 2 看出,随氧化镁粒径减小,钴沉淀率逐渐升高。对图 2 数据方差分析结果表明, $F = 168.3 (> F_{\alpha=0.01} = 11.26)$,说明氧化镁粒径对钴沉淀率的影响显著,粒径越小,钴沉淀率越高。综合考虑,实际操作中可将活性氧化镁球磨至 45 μm (≥ 325 目)以内,此时钴沉淀率可达 95% 左右,说明通过控制粒径可提高氧化镁沉淀率,与“还原浸出一除杂—氧化镁沉钴”^[6]和“除铁—沉铜—两段式沉钴”^[7]工艺相比,该工艺能在氧化镁添加量更低条件下,使氧化镁沉淀率得到明显提升,沉淀中镁含量显著降低。

2.3 一级沉淀

根据 1.3.1 可知,溶液中的 Co^{2+} 在 pH 约为 6.6 时开始沉淀,pH 约为 8.0 时,沉淀率为 99%,基本沉淀完全;有研究^[11]表明, Mn^{2+} 在 pH 约为 8.4 时开始沉淀,在 pH 为 10.0 时沉淀率达最大。因此,可根据 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 在溶液中形成沉淀的 pH 差异,通过控制反应条件实现氢氧化钴的选择性沉淀。为有效分离 Co^{2+} 、 Mn^{2+} ,提高氢氧化钴品质,试验选择逐级多次方式选择性沉淀 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 。

2.3.1 氧化镁添加量及添加方式对沉淀钴的影响

氧化镁添加量直接决定了溶液终点 pH,添加量过高会导致终点 pH 过高,沉淀中镁元素含量也过高,造成锰无法选择性沉淀,影响粗氢氧化

钴品质。因此,有必要考察氧化镁添加量对钴沉淀的影响。以单次加入方式向模拟含钴溶液中加入活性氧化镁,在常温条件下反应 6 h,考察氧化镁添加量对沉淀中锰、钴质量分数的影响,试验结果如图 3 所示。

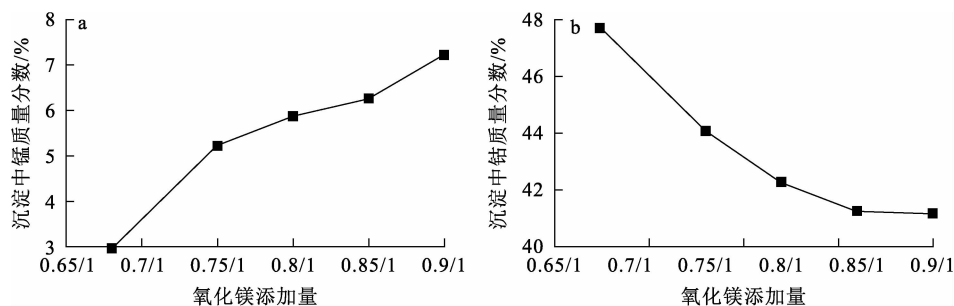


图 3 氧化镁添加量对沉淀中锰(a)、钴(b)质量分数的影响

由图 3 看出:氧化镁添加量从 0.68/1 增至 0.9/1,沉淀中锰质量分数从 2.94% 升至 7.21%,钴质量分数从 47.71% 降至 41.18%。说明添加过量氧化镁会使沉淀中钴质量分数降低,影响 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 的选择性沉淀,从而导致沉淀中锰质量分数过高,影响粗氢氧化钴品质。因此,氧化镁添加量宜控制在 0.68/1 以内。

氧化镁的溶解度很低,故氧化镁在进入溶液后无法在短时间内全部溶解,会出现局部团聚或集中情况,导致溶液中出现 OH^- 的局部过饱和,使 Mn^{2+} 沉淀析出。试验通过改变氧化镁添加方式,即由单次加入改为多次加入,减缓溶液中 OH^- 的局部过饱和效应,氧化镁不同加入方式编码为 A1~A4。其中,A1 代表单次加入,A2 代表平均分 2 次加入,A3 代表平均分 3 次加入,A4 代表平均分 4 次加入,间隔时间均为 30 min。

在氧化镁添加量 0.68/1、反应时间 6 h、常温条件下,考察氧化镁添加方式对沉淀中锰质量分数的影响,试验结果如图 4 所示。可以看出:随氧化镁加入次数增加,沉淀中锰质量分数呈明显下降,从 2.93% 降至 1.71%。说明氧化镁的加入方式由单次加入改为多次加入,可有效减缓 OH^- 在溶液中的过饱和效应,降低锰元素在沉淀中的含量。

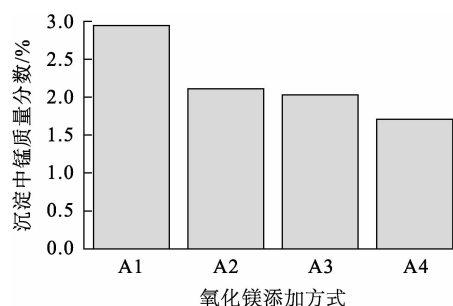


图 4 氧化镁添加方式对沉淀中锰质量分数的影响

2.3.2 反应时间对沉淀钴的影响

反应时间是影响溶液中各离子沉淀的重要因素,随反应进行,反应物与生成物的浓度会发生变化,从而影响各金属元素在溶液中的反应过程。按照添加量 0.68/1、单次加入方式向模拟含钴溶液中添加氧化镁,在常温下,考察反应时间对沉淀中锰、镁质量分数的影响,试验结果如图 5 所示。可以看出:随反应时间延长,沉淀中锰质量分数不断增大,反应 5~6 h 内,锰质量分数从 1.91% 快速升至 2.94%,镁质量分数从 2.28% 降至 1.3%。这可能是因为反应 5 h 时,溶液中 Co^{2+} 与 OH^- 生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的反应接近完全,溶液中 Co^{2+} 浓度较低,而 Mn^{2+} 浓度较高,根据金属离子水解平衡 pH 计算公式^[12] (K_{sp} — M^n 离子的溶度积; K_w —水的离子积; a — M^n 离子的活度):

$$\text{pH} = \frac{1}{2.303n} [\ln K_{\text{sp}} - n \ln K_w - \ln a(\text{M}^{n+})], \quad (7)$$

可知,溶液温度不变时,金属离子活度 a 主要受金属离子浓度影响,溶液中 Co^{2+} 浓度降低会导致其沉淀水解平衡 pH 升高, OH^- 更易与浓度较高的

Mn^{2+} 结合生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, 从而导致沉淀中锰质量分数增大。因此,为避免反应时间不足导致沉淀中镁质量分数过大,同时避免氢氧化锰沉淀形成,实际操作中应控制一级沉淀反应时间在 4~5 h。

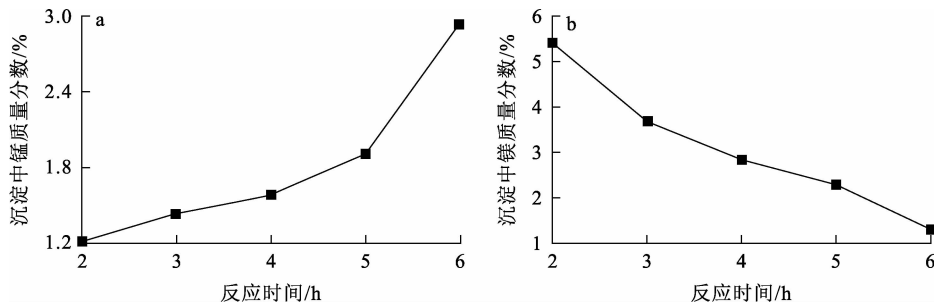


图5 反应时间对沉淀中锰(a)、镁(b)质量分数的影响

2.3.3 反应温度对沉淀钴的影响

反应温度不仅会影响化学反应速率,也可能影响溶液中各氢氧化物与金属离子间的动态平衡,进而影响氢氧化物沉淀在溶液中的稳定性。以单次加入方式向模拟含钴溶液中添加氧化镁,添加量为 0.68/1,在反应时间 6 h 条件下,考察反应温度对沉淀中锰质量分数的影响,试验结果如图 6 所示。

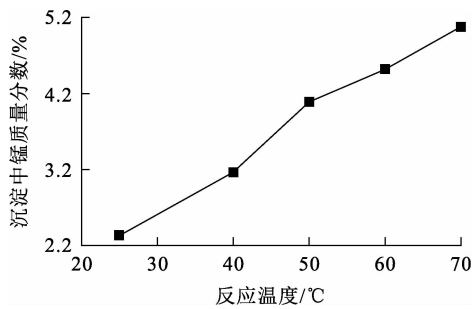


图6 反应温度对沉淀中锰质量分数的影响

由图 6 看出:随反应温度升高,沉淀中锰质量分数不断增大。根据式(7)可知,当体系溶液温度升高时,金属离子活度 a 升高,而 K_{sp} 基本保持不变,因此, Mn^{2+} 沉淀水解 pH 会降低,从而导致沉淀中锰质量分数增大;溶液温度在 25 °C 时, Mn^{2+} 在 pH 约为 8.4 时开始沉淀,而温度升至 70 °C 时, Mn^{2+} 在 pH 约为 7.4 时即开始沉淀。因此,

为避免温度过高增大沉淀中锰质量分数,应控制一级沉淀反应温度在 40 °C 以下。

以 A4 方式向模拟含钴溶液中加入氧化镁,在添加量 0.68/1、反应时间 6 h、常温条件下进行一级沉淀试验,所得一级沉淀主要成分见表 5。

一级沉淀的主要成分					%
Co	Fe	Mn	Ca	Mg	
48.44	0.57	1.71	0.31	1.58	

由表 5 看出,在优化沉钴工艺后,可以将沉淀中锰质量分数控制在 2% 以内,铁质量分数控制在 1% 以内,得到的粗氢氧化钴产品符合《粗氢氧化钴》行业标准(YS/T 1152—2016)中一级品对 Co 元素及其他杂质金属的要求(表 6)^[13]。

粗氢氧化钴行业标准					%
品级	Co	Fe	Mn	Ca	Mg
一级	≥30	≤1	≤4	≤0.5	≤3
二级	≥25	≤3	≤6	≤2	≤6
三级	≥20	—	—	—	—

2.4 次级沉淀

以 A4 方式向模拟含钴溶液中加入氧化镁,在添加量 0.68/1、反应时间 6 h、常温条件下进行一级沉淀试验,所得一级滤液中主要金属离子质量浓度见表 7。对比表 2 看出:经一级沉淀后,一级滤液

中 Co^{2+} 质量浓度从 10 g/L 降至 0.8 g/L, 沉淀率达 92%; Mn^{2+} 浓度从 2.1 g/L 降至 1.8 g/L, 沉淀率为 14%, 实现了 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 离子的选择性沉淀, 但该滤液中仍含多种金属离子, 主要金属离子从 Co^{2+} 转变为 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 。

表 7 一级滤液的主要金属离子质量浓度 g/L

Co^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
0.8	0.01	1.8	0.01	2.8

为了高效回收一级滤液中 Co^{2+} , 同时避免后续产生的废液对环境造成影响, 采用 A4 方式继续向一级滤液中添加过量活性氧化镁, 添加量为 0.85/1, 在反应时间 6 h、常温条件下进行次级沉淀试验。所得次级滤液中主要金属离子浓度见表 8, 次级沉淀的主要成分见表 9。

表 8 次级滤液中主要金属离子浓度 g/L

Co^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
≤ 0.01	0.01	1.5	0.01	3.6

表 9 次级沉淀的主要成分 %

Co	Fe	Mn	Ca	Mg
32.47	0.1	8.93	0.79	8.65

由表 9 看出, 次级沉淀后, 沉淀中锰、镁质量分数较高, 造成这种现象的原因为: 一级滤液中 Co^{2+} 浓度远低于 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度, 此时溶液中 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 离子的沉淀过程不会出现明显的先后顺序, 2 种离子几乎同时沉淀, 造成沉淀中锰质量分数偏高; 添加过量活性氧化镁导致了沉淀中镁质量分数偏高。沉淀中粗氢氧化沉淀中钴质量分数达 32.47%, 符合《粗氢氧化钴》行业标准 (YS/T 1152—2016) 中三级品对 Co 元素及其他杂质金属的要求^[13]。

经过次级沉淀后, 硫酸钴几乎全部沉淀为氢氧化钴, 滤液主要成分为 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 SO_4^{2-} , 直接排放仍会造成环境污染。由于熟石灰比活性氧化镁价格更低, 且熟石灰与水反应后生成 Ca^{2+} , Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 结合可生成 CaSO_4 沉淀。因此, 后续可选择熟石灰为沉淀剂对次级滤液进行净化处理, 通过加入过量生石灰, 并控制次级滤液 pH 在 11 以上, 使溶液中金属离子与硫酸根离子沉淀完

全。沉淀完全后, 溶液中仅剩余少量 Ca^{2+} , 再调节 pH 呈中性后排放^[14]。

3 结论

针对以刚果(金)铜钴多金属共生矿石为原料的提钴工艺, 研究了用活性氧化镁沉淀钴, 通过氧化除铁—氧化镁粒径预处理—一级沉淀钴—次级沉淀钴工艺制备粗氢氧化钴, 得出以下结论:

1) 采用过氧化氢去除模拟含钴溶液中的铁具有反应速度快、不引入杂质离子、无环境污染风险等优点。

2) 沉钴前对活性氧化镁粒径进行预处理, 控制粒径在 45 μm 以内 (≥ 325 目), 能显著提高活性氧化镁的沉淀效率。

3) 降低氧化镁添加量, 同时改变添加方式, 可降低沉淀中镁含量, 减弱溶液中 OH^- 的过饱和效应, 使沉淀中锰含量显著降低; 以平均分 4 次加入、间隔 30 min 的添加方式向模拟含钴溶液中加入活性氧化镁, 在添加量 0.68/1、反应时间 6 h、常温条件下, Co^{2+} 、 Mn^{2+} 可实现选择性沉淀, 所得一级沉淀符合行业标准中一级品要求。

4) 一级沉淀后液进行次级沉淀, 可根据其 Co^{2+} 浓度使用过量氧化镁沉淀, 使溶液中 Co 沉淀回收完全, 所得次级沉淀符合三级品要求, 次级沉淀后液可通过添加过量熟石灰进行沉淀回收。

参考文献:

- [1] 郭豪杰, 段灼, 黄宇坤, 等. 含钴二次资源综合回收技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(5): 55-64.
- [2] CRUNDWELL F K, DU PREZ N B, KNIGHTS B D H. Production of cobalt from copper-cobalt ores on the African Copperbelt: an overview[J]. Minerals Engineering, 2020, 156: 377-391.
- [3] 田春友, 钟先林, 张晓峰, 等. 从刚果(金)铜钴氧化矿中还原酸浸铜和钴[J]. 湿法冶金, 2021, 40(5): 369-372.
- [4] 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, 2018, 40(3): 194-206.
- [5] 王刚. 从刚果(金)某低品位氧化铜钴矿石中浸出铜钴试验研究[J]. 湿法冶金, 2023, 42(5): 469-473.
- [6] 谢洪珍. 还原浸出一除杂—活性氧化镁沉淀工艺从刚果金某氧化铜钴矿中回收钴[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(5): 50-54.
- [7] 田春友, 徐文彦, 钟先林, 等. 从刚果(金)铜萃余液中回收钴和铜及萃余液的循环利用[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(3): 161-165.

- [8] DJOUDI N, LE PAGE MOSTEFA M, MUHR H. Precipitation of cobalt salts for recovery in leachates[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2019, 42(7): 1492-1499.
- [9] MUBAROK M Z, LIEBERTO J. Precipitation of nickel hydroxide from simulated and atmospheric-leach solution of nickel laterite ore[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2013, 6: 457-464.
- [10] 李静波, 金海波. 材料动力学理论[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2017.
- [11] DJOUDI N, MOSTEFA M L P, MUHR H. Influence of temperature on cobalt hydroxide precipitation for recovery from battery leachates[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2021, 44(6): 962-971.
- [12] 李乃军, 翟肖. 还原与沉淀[M]. 冶金工业出版社, 2008.
- [13] 全国有色金属标准化技术委员会. 粗氢氧化钴: YS/T 1152—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [14] 姚刚, 谢添. 刚果(金)某铜钴矿含钴萃余液制取氢氧化钴的工艺及生产实践[J]. *世界有色金属*, 2016(4): 85-88.

Selective Precipitation of Cobalt by Activated Magnesium Oxide

LUO Can¹, TIAN Xiaoli², WANG Jia², LI Zhixun², LIU Baikuan^{1,2}

(1. *School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710000, China;*

2. Puyang Refractories Group Co., Ltd., Puyang 457000, China)

Abstract: In the process of cobalt extraction from Congo(Kinshasa) copper-cobalt polymetallic symbiotic ore, active magnesium oxide was selected to precipitate cobalt in cobalt containing solution and to prepare crude cobalt hydroxide. The kinetics of hydroxide precipitation in solution was discussed. The effects of particle size of magnesium oxide, the amount and method of adding magnesium oxide, reaction time and temperature on precipitation of iron, cobalt and manganese were investigated. The results show that the impurity iron in the simulated cobalt solution can be quickly removed by adding 30% hydrogen peroxide. Active magnesium oxide with particle size less than 45 μm is added to the simulated cobalt containing solution according to the addition amount of 0.68/1 and multiple additions by reaction at room temperature for 6 h, and the obtained primary precipitation can meet the requirements of industry standards for grade I and secondary precipitation can meet the requirements of grade III. The process has the advantages of low cost and high practicability, and can effectively improve the efficiency of magnesium oxide cobalt deposition.

Key words: magnesium oxide; cobalt; manganese; iron; selective precipitation; extraction; kinetics