

从低浓度硫钴精矿浸出液中萃取分离铜钴试验研究

黄鹏^{1,2}, 白明³, 刘爽^{1,2}, 刘延凯³, 康健^{1,2}, 董立帅³, 汪岸^{1,2}

(1. 湖北省地质实验测试中心, 湖北 武汉 430034;

2. 自然资源部稀土稀有分散矿产重点实验室, 湖北 武汉 430034;

3. 河北省地矿局第九地质大队, 河北 邢台 054000)

摘要:研究了采用 P204+磺化煤油体系从除杂后的低浓度硫钴精矿浸出液中萃取分离铜、钴, 考察了萃原液 pH、萃取剂浓度、萃取相比、萃取时间、反萃取剂浓度、反萃取相比等对铜钴分离效果的影响。结果表明: 在萃原液 pH=4、P204 体积分数 25%、萃取相比 $V_O/V_A=1/1$ 、萃取时间 3 min、反萃取剂硫酸浓度 0.10 mol/L、反萃取相比 $V_O/V_A=2/1$ 条件下, 对硫钴精矿除杂后液进行两级逆流萃取、四级逆流反萃取试验, 萃余液中钴质量浓度为 338.80 mg/L, 铜质量浓度为 2.96 mg/L, 铜萃取率为 98.32%, 90.03% 的钴留在萃余液中, 经反萃取铜钴可得到进一步分离, 有利于下一步制备高纯度硫酸钴。

关键词: P204; 硫钴精矿; 萃取; 分离; 钴; 铜

中图分类号: TF826.4; TF804.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)04-0420-05

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.04.010

钴作为一种重要的战略金属元素, 具有独特的磁性和优异的延展性等机械性能, 在电池材料、合金、催化剂、磁性材料及玻璃陶瓷等研究或生产领域应用广泛^[1-3]。含钴矿分布广泛, 但含量偏低, 单独钴矿床很少, 绝大多数以伴生矿形式存在。自然界中的钴主要有 3 种赋存状态, 即独立钴矿物、类质同象或包裹体^[4]。我国作为钴消费大国, 钴资源严重不足, 目前主要依赖进口。因此, 加强对含钴黄铁矿等伴生钴资源进行回收对实现资源的高效利用、降低对国外钴资源的依赖至关重要^[5-7]。

目前, 从硫钴精矿中提钴的主要工艺流程为氧化焙烧—硫酸浸出—净化除杂、萃取分离。用硫钴精矿制备高纯钴的关键是得到高纯钴盐溶液, 但硫钴精矿焙砂经硫酸浸出所得粗制硫酸钴溶液中铜、镍等金属杂质含量高, 须进行分离。目前, 从该类溶液中分离钴、铜、镍的主要采用的方法是溶剂萃取法^[8-12]。

河北省某硫钴精矿中钴的赋存状态特殊, 为非独立的钴矿物, 主要以类质同象形式赋存于黄

铁矿、磁黄铁矿中, 而在黄铜矿中含量相对较少。针对该类硫钴精矿中钴的赋存状态, 通常采用氧化焙烧—硫酸浸出工艺处理, 所得钴浸出液再采用氧化中和法除铁、氟化铵沉淀法除钙镁, 但所得溶液中仍含较高浓度的铜、镍离子。因此, 试验研究了用 P204+磺化煤油萃取体系从低浓度含钴浸出液中萃取分离铜钴, 以期 P507 萃取剂制备超高纯钴溶液的深度除杂提供技术参考。

1 试验部分

1.1 原料、试剂与仪器

硫酸钴溶液: 硫钴精矿经氧化焙烧、硫酸浸出、氧化中和除铁、氟化铵除钙镁后的浸出液, 主要化学成分见表 1。

表 1 硫钴精矿浸出液的主要化学成分 mg/L

Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
264	565	185	7	5

试验试剂: P204(纯度大于 98%, 绿联化学科

收稿日期: 2024-04-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2903005); 河北省重点研发计划项目(21374102D)。

第一作者简介: 黄鹏(1986—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为稀土、稀有矿产资源综合回收利用。

技有限公司),磺化煤油(纯度大于 99%,茂名市源茂石化有限公司),氢氧化钠(纯度大于 98%,永华化学股份有限公司),硫酸(纯度大于 98%,国药集团化学试剂有限公司)。

试验设备及仪器:康氏振荡器(湖南前沿科技有限公司)、电位 pH 计(东莞万创电子制品有限公司)、梨形分液漏斗(博美(永清)玻璃有限公司)、CCD-1 型平面光栅直读光谱仪(湖北省地质实验测试中心)。

1.2 试验原理

基于 P204 萃取金属离子的难易程度差异,可以实现钴与其他杂质离子的萃取分离。P204 对金属离子的萃取顺序为: $Fe^{3+} > Zn^{2+} > Ca^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ [13-14]。因此,可将不同配比的皂化 P204+磺化煤油有机相作为萃取剂,将铜离子萃取至有机相中,而将钴离子留在水相中,从而实现铜钴分离,之后以硫酸溶液为反萃取剂反萃取分离负载有机相中的铜钴。

1.3 试验方法

将 P204 和磺化煤油按一定比例混合均匀配制有机相,再用氢氧化钠溶液对有机相进行皂化。根据预先设置的萃取条件,用硫酸调节萃原液初始 pH,将萃取有机相和萃原液置于梨形分液漏斗中,振荡一定时间后静置,直至完全分相,分液后,钴留在萃余液中。之后,将负载有机相与反萃取剂硫酸溶液倒入梨形分液漏斗中振荡,静置分相,得到含铜反萃取液。用 CCD-1 型平面光栅直读光谱仪分析萃余液中钴离子浓度,用差减法得出有机相中铜离子浓度。金属萃取率(E)和萃取分离系数(β)计算公式分别为[15]:

$$E = \left(1 - \frac{\rho_A V_A}{\rho V}\right) \times 100\%; \quad (1)$$

$$\beta(Cu/Co) = \frac{\rho(Cu)_O / \rho(Cu)_A}{\rho(Co)_O / \rho(Co)_A}; \quad (2)$$

式中: ρ_A —萃余液中金属离子质量浓度,mg/L; ρ —萃原液中金属离子质量浓度,mg/L; ρ_O —负载有机相中离子平衡质量浓度,mg/L; V_A —萃余液体积,L; V —萃原液体积,L。

2 试验结果与讨论

2.1 铜、钴萃取分离

2.1.1 萃原液 pH 对铜、钴萃取分离效果的影响

P204 为酸性萃取剂,金属萃取过程是溶液中阳

离子的交换过程,即 P204 中的羟基氢离子和水相中金属离子的交换,水相中的金属离子进入有机相,而 P204 中的氢离子进入水相中[8]。用硫酸调节萃原液 pH,在有机相中 P204 体积分数 25%、萃取相比 $V_O/V_A=1/1$ 、萃取时间 3 min 条件下,萃原液 pH 对铜、钴萃取分离效果的影响试验结果如图 1 所示。

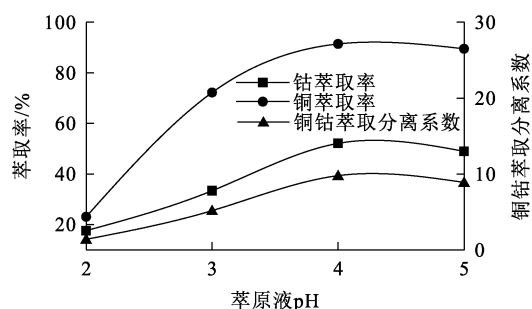


图 1 萃原液 pH 对铜、钴萃取分离效果的影响

由图 1 看出:随萃原液 pH 升高,铜、钴萃取率迅速升高;萃原液 $pH > 4$ 后,铜、钴萃取率小幅降低;铜钴分离系数随萃原液 pH 升高而快速增大,萃原液 $pH > 4$ 时,铜钴分离系数逐渐降低。综合考虑铜、钴萃取分离效果及萃原液 pH 成本,选择最佳萃原液 pH 为 4。

2.1.2 P204 体积分数对铜、钴萃取分离效果的影响

增大有机相中 P204 体积分数,反应物浓度及实际接触面积会增大,可加快反应速率,增大平衡转化率。在萃原液 $pH=4$ 、萃取相比 $V_O/V_A=1/1$ 、常温条件下萃取 3 min,有机相中 P204 体积分数对铜、钴萃取分离效果的影响试验结果如图 2 所示。

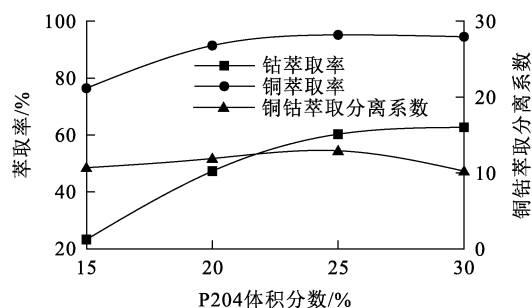


图 2 P204 体积分数对铜、钴萃取分离效果的影响

由图 2 看出:随有机相中 P204 体积分数增大,铜、钴萃取率迅速升高;有机相中 P204 体

分数大于 25% 时,继续增大 P204 体积分数,铜、钴萃取率升高幅度较小。铜钴分离系数随 P204 体积分数增大而略有增大,P204 体积分数大于 25% 时,铜钴分离系数反而逐渐减小。由于有机相中 P204 体积分数越大,有机相和水相的分相速度越慢,易导致生产成本增加。因此,综合考虑铜钴分离效果、有机相萃取性能及萃取剂成本,选择有机相中最佳 P204 体积分数为 25%。

2.1.3 萃取相比 V_O/V_A 对铜、钴萃取分离效果的影响

在萃原液 pH=4、P204 体积分数 25%、常温条件下萃取 3 min,萃取相比 V_O/V_A 对铜、钴萃取分离效果的影响试验结果如图 3 所示。

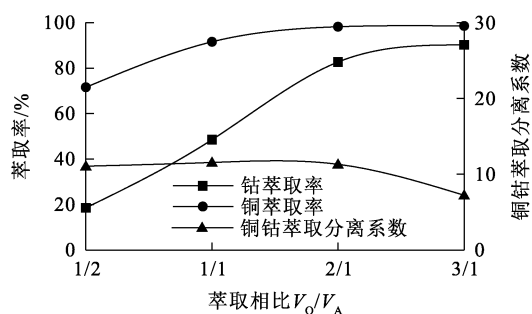


图 3 萃取相比 V_O/V_A 对铜、钴萃取分离效果的影响

由图 3 看出,随萃取相比 V_O/V_A 增大,铜、钴萃取率快速升高; V_O/V_A 大于 2/1 时,铜、钴萃取率升高幅度变小;随 V_O/V_A 增大,铜钴分离系数增幅较小; V_O/V_A 大于 2/1 时,继续增大萃取相比,铜钴分离系数逐渐减小。综合考虑铜钴分离效果和萃取成本,选择萃取相比 V_O/V_A 为 1/1。

2.1.4 萃取时间对铜、钴萃取分离效果的影响

在萃原液 pH=4、P204 体积分数 25%、萃取相比 $V_O/V_A=1/1$ 条件下,萃取时间对铜、钴萃取分离效果的影响试验结果如图 4 所示。

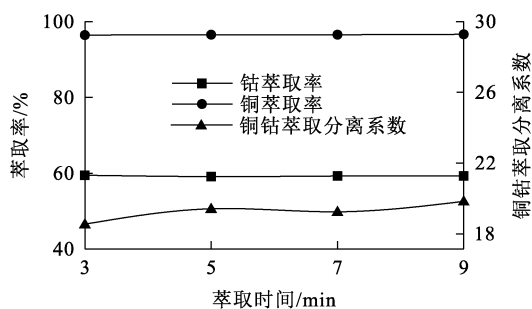


图 4 萃取时间对铜钴萃取效果的影响

由图 4 看出:随萃取时间延长,铜、钴萃取率基本无变化。表明 P204 对铜、钴萃取速度很快,在 3 min 内萃取已经完成,萃取时间对铜钴的萃取效果影响很小。虽然铜钴分离系数随萃取时间延长有小幅提高,但综合考虑萃取能耗和铜钴的萃取分离效果,选择萃取时间为 3 min。

2.2 硫酸反萃取分离铜钴

以硫酸为反萃取剂,对萃原液 pH=4、P204 体积分数 25%、萃取相比 $V_O/V_A=1/1$ 、萃取时间 3 min 条件下所得负载有机相进行反萃取,进一步分离铜钴。

2.2.1 硫酸浓度对反萃取分离效果的影响

在反萃取相比 V_O/V_A 为 2/1 条件下,考察反萃取剂硫酸浓度对负载有机相铜钴分离效果的影响,试验结果如图 5 所示。

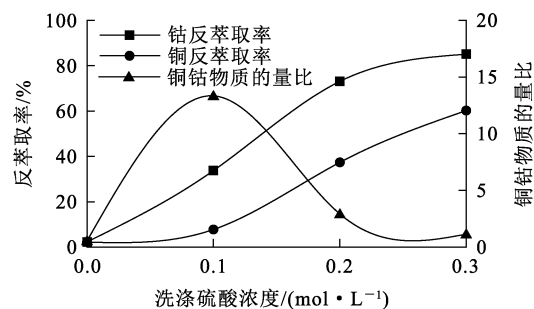


图 5 硫酸浓度对负载有机相中铜、钴反萃取分离效果的影响

由图 5 看出:硫酸浓度对铜、钴反萃取率影响很大,随硫酸浓度增大,铜、钴反萃取率快速升高。反萃取液中铜钴物质的量比随硫酸浓度增大先快速增大后趋于平缓,硫酸浓度大于 0.10 mol/L 时,铜钴物质的量比变化较小。因此,综合考虑硫酸成本和铜钴分离效果,选择硫酸浓度为 0.10 mol/L。

2.2.2 反萃取相比 V_O/V_A 对反萃取分离效果的影响

在硫酸浓度 0.10 mol/L 条件下,考察反萃取相比 V_O/V_A 对负载有机相中铜、钴萃取分离效果的影响,试验结果如图 6 所示。可以看出:随反萃取相比增大,铜、钴反萃取率逐渐降低,铜钴物质的量比先增大而后逐渐减小;反萃取相比 V_O/V_A 小于 2/1 时,反萃取液中铜钴物质的量比逐渐增大。反萃取相比 V_O/V_A 大于 2/1

时,铜钴物质的量比都逐渐减小。因此,选择反萃取相比为 2/1。

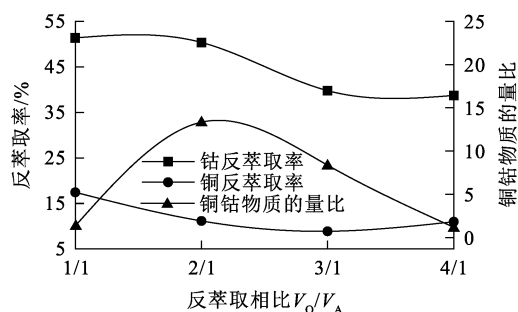


图 6 反萃取相比 V_O/V_A 对铜、钴反萃取分离效果的影响

2.3 多级逆流萃取试验

在萃原液 pH=4、P204 体积分数 25%、萃取相比 $V_O/V_A=1/1$ 、萃取时间 3 min、反萃取剂硫酸浓度 0.10 mol/L、反萃取相比 $V_O/V_A=2/1$ 条件下,对硫钴精矿除杂后液进行两级萃取、四级反萃取试验,流程如图 7 所示,试验结果见表 2。

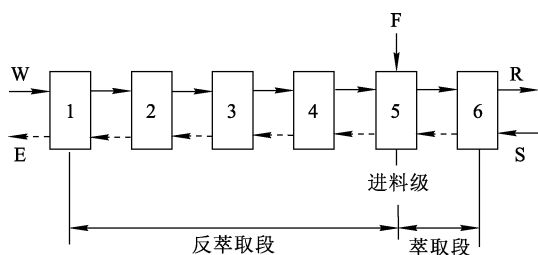


图 7 多级逆流萃取试验流程

表 2 多级逆流萃取试验结果

萃余液中 $\rho_B/(mg \cdot L^{-1})$		萃取率/%	
Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}
338.80	2.96	9.97	98.32

由表 2 看出:在最佳试验条件下,萃原液通过两级萃取四级反萃取,萃余液中钴质量浓度为 338.80 mg/L,铜质量浓度为 2.96 mg/L,有机相中铜萃取率为 98.32%,钴萃取率为 9.97%,可知 90.03%的钴留在萃余液中,说明经过硫酸反萃取,有机相中的铜钴得到了有效分离,有利于下一步提取钴。

3 结论

采用 P204+磺化煤油体系对硫钴精矿除杂后液,即低浓度铜钴溶液进行两级萃取、四级反萃取的多级逆流萃取分离铜钴是可行的。最佳萃取条件为萃原液 pH=4, P204 体积分数 25%, 萃取相比 = 1/1, 萃取时间 3 min; 最佳反萃取条件为反萃取剂硫酸浓度 0.1 mol/L, 反萃取相比 $V_O/V_A=2/1$ 。该条件下,铜萃取率为 98.32%, 90.03%的钴留在萃余液中,铜钴实现了高效分离。萃余液中钴浓度较高,铜离子浓度较低,还有少量镍离子,后续可采用 P507+磺化煤油体系进行镍钴分离。试验结果可为处理该类溶液制备高纯度硫酸钴提供技术参考。

参考文献:

- [1] 杨卉芃,王威.全球钴矿资源现状及开发利用趋势[J].矿产保护与利用,2019,39(5):41-49.
- [2] 张亚斌.全球钴资源需求竞争格局研究[D].北京:中国地质大学(北京),2020.
- [3] 黄斐荣.镍转炉渣氧压硫酸浸出提取钴,镍,铜的研究[D].昆明:昆明理工大学,2016.
- [4] 吴强.复杂钴硫精矿氧化焙烧分离钴硫新工艺及机理研究[D].绵阳:西南科技大学,2020.
- [5] 余洪,宋文强,张汉泉,等.硫精矿中铜钴同步浸出试验研究[J].矿冶工程,2021,41(5):89-92.
- [6] 刘巍,蒋雄雄,赵磊,等.钴硫精矿的硫酸化焙烧浸出研究[J].有色金属(冶炼部分),2016,68(1):4-6.
- [7] 何文龙,兰玮锋,吴世发.含钴黄铁矿硫酸化焙烧浸出研究[J].中国资源综合利用,2020,38(6):10-12.
- [8] 彭学斌,田林,李小英,等.用 P204 萃取脱除硫酸钴溶液中的微量元素[J].云南化工,2017,44(10):46-51.
- [9] 陈庆根,林海彬,刘春龙.某硫精矿综合回收铜钴试验[J].有色金属(冶炼部分),2018,70(8):15-18.
- [10] 陈松,王培,张力,等.萃取色层法净化钴溶液制备高纯钴的研究[J].稀有金属,2010,34(4):595-600.
- [11] 李俊,滕浩,郑雅杰.硫酸钴溶液深度净化工艺研究[J].矿冶工程,2012,32(3):99-102.
- [12] 于凯,艾峥嵘,谢宏伟,等.用 P507 从高浓度氯化钴溶液中萃取分离钴镍试验研究[J].湿法冶金,2020,39(6):502-506.
- [13] 滕浩.高砷钴矿提钴新工艺研究[D].长沙:中南大学,2010.
- [14] 徐军,彭玲,汪年结,等.废旧锂离子电池浸出液中钴离子的 P204 萃取试验研究[J].机电产品开发与创新,2020,33(5):8-10.
- [15] 黄礼煌.化学选矿[M].2版.北京:冶金工业出版社,2012:156.

Extraction and Separation of Cu and Co from Low Concentration Cobalt Sulfide Concentrate Leaching Solution

HUANG Peng^{1,2}, BAI Ming³, LIU Shuang^{1,2}, LIU Yankai³, KANG Jian^{1,2},

DONG Lishuai³, WANG An^{1,2}

(1. Hubei Province Geological Experimental Testing Center, Wuhan 430034, China;

2. Key Laboratory of rare mineral, MNR, Wuhan 430034, China;

3. Ninth Team of Hebei Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration, Xingtai 054000, China)

Abstract: P204 was used to extract copper and cobalt from low concentration cobalt sulphide concentrate leaching solution. The effects of pH of extraction solution, extractor concentration, extraction ratio and time on the extraction efficiency were investigated. The results show that under the conditions of pH=4, P204 volume fraction of 25%, extraction ratio $V_O/V_A=1/1$, extraction time of 3 min, reverse extractant sulfuric acid concentration of 0.10 mol/L, and reverse extraction ratio $V_O/V_A=2/1$, the test of two-stage countercurrent extraction, four-stage countercurrent stripping is carried out on the purified liquid of cobalt sulfide concentrate, the mass concentration of cobalt and copper in the raffinate is 338.80 mg/L and 2.96 mg/L, the extraction rate of copper is 98.32%, and 90.03% of cobalt remains in the water phase. Copper and cobalt can be effectively further separated by stripping, which is conducive to preparation of high purity cobalt sulfate.

Key words: Bis(2-ethylhexyl)phosphate; cobalt sulfide concentrate; extraction; separation; cobalt; copper