

铁钴铜合金湿法分离及氧压水解法制备氧化铁 工艺研究

路文¹, 王战宏², 施善林¹, 许卫², 舒方霞¹, 赵宣泊¹, 王硕²

(1. 沈阳有色金属研究院有限公司, 辽宁 沈阳 110141;

2. 中色创新研究院(天津)有限公司, 天津 120021)

摘要:针对铁钴铜合金中铜、钴分离回收难度大的问题,研究了从铁钴铜合金中低酸浸出铁、钴分离铜,再采用氧压水解法分离铁、钴,制备氧化铁,考察了各因素对低酸浸出和氧压水解效果的影响。结果表明:铁钴铜合金在硫酸质量浓度 30 g/L、液固体积质量比 10:1 条件下,经 4 次浸出后,铁、钴浸出率分别达 98.57%、99.21%,铜浸出率仅为 0.3%。铁钴浸出液在氧分压 0.4 MPa、反应温度 180 °C、搅拌速度 400 r/min、反应时间 120 min 条件下氧化水解沉淀铁,水解产物为 FeOOH 和 Fe₂O₃ 混合物,铁质量分数达 58% 以上,Fe 沉淀率达 92% 左右,水解过程 Co 回收率 99.5% 以上,硫酸产率为 96.41%。该法可实现铁钴铜合金中铁、钴、铜的分离,水解过程产生的硫酸可循环利用,抵消浸出过程硫酸消耗,并能大幅提高溶液中钴浓度。研究结果对从含铜、钴等有价值金属基合金的湿法分离具有一定参考价值。

关键词:铁钴铜合金;湿法分离;氧压水解;铁;钴;氧化铁;硫酸;循环利用

中图分类号:TF803.21 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2025)03-0361-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.03.010

铁广泛分布于自然界中,也是有色金属冶金过程中最常见的杂质元素之一。冶金工艺中常用的湿法除铁方法有中和水解法^[1]、铁钒法^[2]、针铁矿法^[3]和赤铁矿法^[4]等,这些方法都是利用 Fe³⁺ 在较低 pH 条件下易发生水解,而铜、钴、镍等有价值金属能优先从溶液中沉淀析出的原理,通过氧化、中和、升温等方法将铁离子从溶液中脱除。工业中通常采用除铁率、渣铁品位、铁渣过滤性能及有价值金属损失量等作为除铁效果的评价指标,按照这些指标的综合评价结果得出几种常用方法的除铁效果排序为赤铁矿法>针铁矿法>铁钒法>中和水解法^[5-7]。另外,溶液中铁离子含量较低时除铁效果一般较好,而铁离子浓度过高时相反,主要是因为大量铁渣产生,易造成有价值金属共沉淀或夹带损失^[8],从而影响了处理效果。赤铁矿法除铁是在高温氧压下将溶液中 Fe²⁺ 被氧化为 Fe³⁺,Fe³⁺ 再经高温水解形成高结晶度的赤铁矿 Fe₂O₃^[9]。该法的渣

产生量少,有价值金属损失也较小,但需在高温高压下进行,因此对设备要求较高^[10-12]。由于铁的水解是释放 H⁺ 的过程,随着水解反应进行,溶液酸度不断升高,对水解反应进程和赤铁矿形成带来不利影响,因此,需限制溶液中 Fe²⁺ 和硫酸初始浓度。

针对上述问题,试验研究了从铁钴铜合金中低酸浸出铁、钴分离铜,再采用氧压水解法分离铁、钴制备 Fe₂O₃,考察了反应温度、Fe²⁺ 初始质量浓度、氧分压、反应时间等因素对氧压水解法分离铁、钴的影响,并确定了适宜的 Fe²⁺ 初始质量浓度,并由此确定了低酸浸出过程中硫酸初始质量浓度,以期为铁钴铜合金的经济高效分离和资源化利用提供技术参考。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验原料为某含钴铜渣经低温还原—磁选后得到的磁性富集物,其主要化学成分见表 1,主要

收稿日期:2024-11-15

基金项目:中国有色集团科技计划项目(2023KJZX036)。

第一作者简介:路文(1998—),男,硕士,主要研究方向为有色金属冶金。

通信作者简介:施善林(1982—),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为有色金属冶金。E-mail:26989167@qq.com。

由 Fe、Co、Cu 组成, Fe 质量分数为 70.7%, Co、Cu 质量分数分别为 16.3%、4.6%。原料的 XRD 图谱

如图 1 所示, 主要物相为 Fe、 Co_3Fe_7 、 $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{12}$ 和 SiO_2 , 铁、钴主要以金属或合金形式存在。

表 1 原料的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of raw material

Fe	Co	Cu	Ca	Mg	Si	Al	Na	K	S	C
70.71	4.64	16.29	0.346	0.189	1.98	0.186	0.838	0.197	0.338	0.222

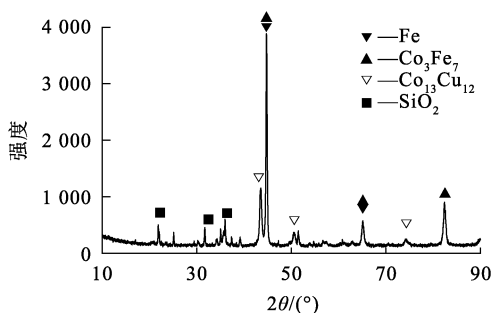


图 1 原料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of raw materials

1.2 试验试剂及仪器

主要试剂: 七水硫酸亚铁、硫酸钴、硫酸、氨水、氧化锌、等, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司提供。

主要仪器设备: 电子天平 (JMA20001, 余姚纪铭称重校验设备有限公司), 电磁恒温加热炉 (MYP11-2, 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司), 电动搅拌器 (D2015W, 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司), pH 测定仪 (YHBJ-262, 上海仪电科学仪器股份有限公司), 电位测定仪 (YHBJ-262, 上海仪电科学仪器股份有限公司), 循环水真空泵 (BT600-1J, 重庆科耐普蠕动泵有限公司), 电热鼓风干燥箱 (101-3, 北京中兴伟业仪器有限公司), 高压反应釜 (GSH-1, 威海嘉毅化工机械有限公司)。

1.3 试验原理

利用 Factsage 热力学分析软件分别绘制 353.15 K 下 Fe(Co, Cu)- H_2O 系和 453.15 K 下 Fe(Co)- H_2O 系的 E-pH 优势区, 如图 2、3 所示, 其中, $[\text{Fe}] = 1 \text{ mol/L}$, $[\text{Co}] = 1 \text{ mol/L}$ 。

由图 2 可知: pH 在 0~4 范围内, Cu 的稳定线位于 H_2 的析出线上方, 而 Fe、Co 的稳定线在 H_2 线下方, 说明在低电位条件下, Cu 可与 H^+ 共存, 而 Fe、Co 会发生电化学腐蚀, 转为 Fe^{2+} 和 Co^{2+} 进入溶液, 同时释放出 H_2 。因此, 通过浸出体系酸度和电位控制可实现铁钴铜合金中 Fe、Co

的选择性浸出, 而 Cu 留在渣中。由图 3 可知: $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ 和 $\text{Co}^{2+}_{(a)}$ 存在较大的稳定共存区域 (阴影部分), 说明控制反应体系在此区域, 可实现溶液中 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 的分离^[11]。

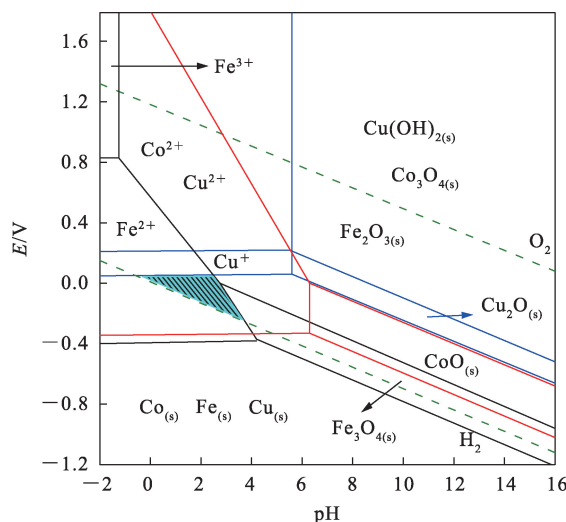


图 2 353.15 K 时 Fe(Co, Cu)- H_2O 系的 E-pH 优势区
Fig. 2 E-pH dominant region of Fe(Co, Cu)- H_2O at 353.15 K

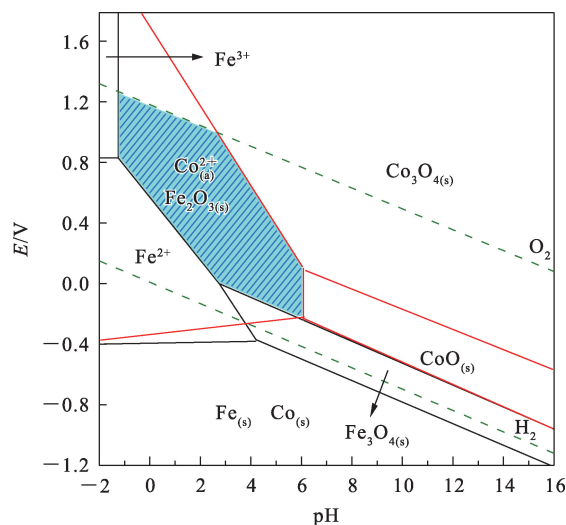
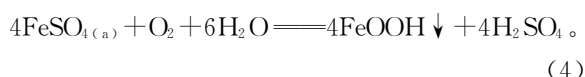
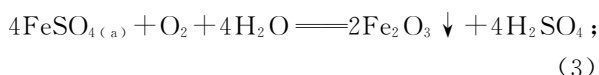


图 3 453.15 K 下 Fe(Co)- H_2O 系的 E-pH 优势区
Fig. 3 E-pH dominant region of Fe(Co)- H_2O at 453.15 K

铁钴铜合金在硫酸浸出过程中发生的主要化学反应^[12]如下:



在高温和氧压条件下,硫酸亚铁发生氧化和水解,生成 Fe_2O_3 、 FeOOH 和 H_2SO_4 。化学反应式如下:



大量研究表明,反应温度是影响 Fe^{3+} 水解产物形式的关键因素,随反应温度升高, Fe^{3+} 水解产物发生 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的形态转变,温度高于 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时, FeOOH 开始形成,高于 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始形成 Fe_2O_3 。同时,反应体系酸度对水解产物形式也有较大影响。反应初期,溶液中硫酸含量较低, Fe^{2+} 的氧化水解反应主要按式(3)进行,水解产物主要为 Fe_2O_3 ;随反应进行,溶液中硫酸含量增大,抑制式(3)向右进行, Fe^{2+} 的氧化水解反应开始趋向按式(4)进行,水解产物由 Fe_2O_3 转为 FeOOH ^[11]。

根据式(1)、(3)、(4)可知,浸出 1 mol Fe 需消耗 1 mol 硫酸,而 1 mol Fe^{2+} 氧压水解可产出 1 mol 硫酸,这是水解液硫酸循环利用的理论依据。

1.4 试验流程与方法

1.4.1 试验流程

首先采用稀酸浸出铁钴铜合金中的钴、铁,得到铁钴浸出液,铜则留在浸出渣中;再将铁钴浸出液进行氧压水解制备氧化铁,并分离钴、铁;然后将含有水解过程产出硫酸的水解液返回低酸浸出,使硫酸循环利用的同时提高溶液钴浓度;最后从高浓度硫酸钴溶液中回收钴。工艺流程如图 4 所示。

1.4.2 试验方法

1)低酸浸出:称取 100 g 铁钴铜合金粉末置于烧杯中,按照设定的液固体积质量比加入水,然后缓慢加入一定量浓硫酸,于电磁恒温加热炉上加热,开启搅拌,拌速度为 250 r/min。反应结束后真空抽滤,浸出渣用清水洗涤至中性。收集浸出液、洗液,量取体积后分析其中 Fe、Co、Cu 和硫酸含量,浸出渣干燥后称重,分析其中

Fe、Co、Cu 含量。 $\text{Me}(\text{Fe}、\text{Co}、\text{Cu})$ 的渣计浸出率计算公式如下:

$$\eta_B = \frac{m_1 \omega_{B1} - m_2 \omega_{B2}}{m_1 \omega_{B1}} \times 100\%。 \quad (5)$$

式中: η_B —Me 渣计浸出率,%; m_1 —原料质量,g; ω_{B1} —原料中 Me 质量分数,%; m_2 —浸出渣质量,g; ω_{B2} —浸出渣中 Me 质量分数,%。

2)氧压水解:取 600 mL 铁钴浸出液加入到 1 L 高压反应釜,密闭反应釜后充入高压空气,在一定温度和氧分压条件下搅拌反应,搅拌速度为 400 r/min。反应结束将反应物料抽出,真空抽滤,收集滤液、滤渣,分别测定其中 Fe、Co 浓度或含量。Fe、Co 沉淀率计算公式如下:

$$x_B = \frac{m_3 \omega_{B3}}{\rho_{B1} V_1} \times 100\%。 \quad (6)$$

式中: x_B —Fe 或 Co 沉淀率,%; m_3 —水解渣质量,g; ω_{B3} —水解渣中 Fe 或 Co 质量分数,%; V_1 —浸出液体积,L; ρ_{B1} —浸出液中 Fe 或 Co 质量浓度,g/L。

硫酸产率计算公式如下:

$$y = \frac{\rho_3 V_2}{\rho_2 V_1} \times 100\%。 \quad (7)$$

式中: y — H_2SO_4 产率,%; ρ_2 —浸出液中硫酸根质量浓度,g/L; ρ_3 —水解液硫酸中硫酸根质量浓度,g/L; V_2 —水解液体积,L。

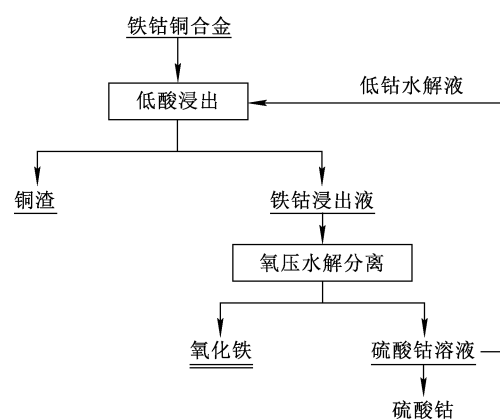


图 4 铁钴铜合金湿法分离及氧压水解制备氧化铁的工艺流程

Fig. 4 Process flow of wet separation and oxygen pressure hydrolysis of Fe-Co-Cu alloy to prepare iron oxide

2 试验结果与讨论

2.1 含钴硫酸亚铁模拟溶液氧压水解制备氧化铁

配制含 CoSO_4 的 FeSO_4 模拟溶液,进行氧压水解制备氧化铁试验,考察反应温度、 Fe^{2+} 初始质量浓度、氧分压、反应时间等对 Fe 沉淀率、沉铁产物中 Fe 质量分数及 Co 回收率的影响,确定沉铁条件。

2.1.1 反应温度的影响

将配制好的含 Fe^{2+} (5 g/L)、 Co^{2+} (1 g/L) 硫酸盐溶液作为原料,在氧分压 0.4 MPa、搅拌速度 400 r/min、反应时间 1 h、容积比(溶液与反应釜容积比)60%条件下,考察反应温度对 Fe 沉淀率、沉铁产物中 Fe 质量分数及 Co 回收率的影响,结果如图 5 所示。

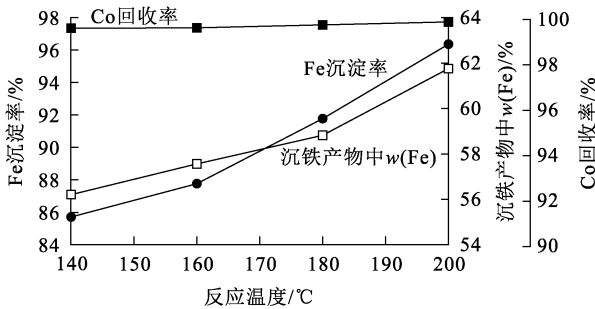


图 5 反应温度对沉铁效果的影响

Fig. 5 Effects of reaction temperature on iron precipitation

由图 5 可知:在温度考察范围内,Co 回收率均接近 100%;而 Fe 沉淀率和沉铁产物中 Fe 质量分数均随反应温度升高而增大;温度升至 180 °C 时,Fe 沉淀率达 91%,沉铁产物中含 Fe 质量分数 58.82%;温度继续升至 200 °C 时,Fe 沉淀率达 96%,沉铁产物中 Fe 质量分数为 61.76%。

对不同温度下所得沉铁产物进行 XRD 分析,结果如图 6 所示。可知:140、160 °C 下所得沉淀产物以 FeOOH 为主;温度高于 180 °C 时,所得产物中出现了 Fe_2O_3 特征峰,且温度越高其特征峰越显著,表明 Fe^{2+} 在 180 °C 时开始水解为 Fe_2O_3 ,且温度越高越有利于 Fe_2O_3 形成,这也是沉铁产物中 Fe 质量分数逐渐升高的原因。考虑到温度过高会对设备的防腐性能有更高要求,还会增加能耗成本,所以选择适宜的温度为 180 °C。

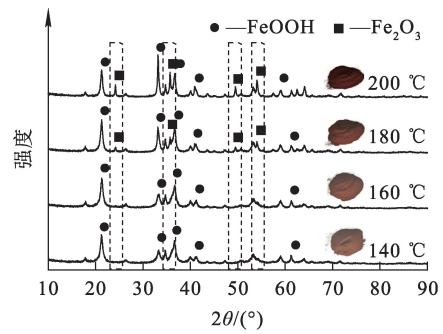


图 6 不同反应温度下氧化铁的 XRD 分析结果

Fig. 6 XRD patterns of iron oxide at different reaction temperatures

2.1.2 Fe^{2+} 初始质量浓度的影响

在反应温度 180 °C、氧分压 0.4 MPa、搅拌速度 400 r/min、反应时间 1 h、容积比 60%条件下,考察铁钴浸出液中 Fe^{2+} 初始质量浓度对 Fe 沉淀率、沉铁产物中 Fe 质量分数及 Co 回收率的影响,结果如图 7 所示。

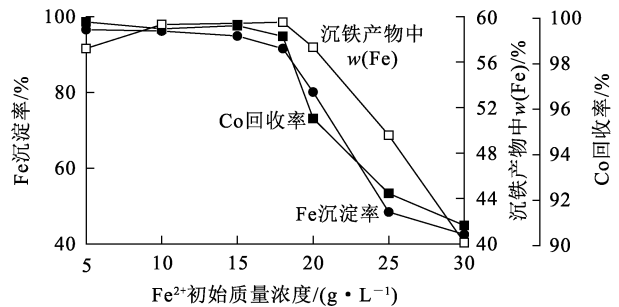


图 7 Fe^{2+} 初始质量浓度对沉铁效果的影响

Fig. 7 Effects of Fe^{2+} initial mass concentration on iron precipitation

由图 7 可知: Fe^{2+} 初始质量浓度由 5 g/L 增至 18 g/L,沉铁产物中 Fe 质量分数呈增大趋势,Co 回收率达 99% 以上; Fe^{2+} 初始质量浓度大于 18 g/L 时,Fe 沉淀率和沉铁产物中 Fe 质量分数呈快速减小趋势,Co 回收率也明显降低。为了最大程度处理合金浸出液中的铁,同时保证 Fe 沉淀率不低于 91%,最终选择初始 Fe^{2+} 质量浓度为 18 g/L,在该条件下,Fe 沉淀率为 95%,沉铁产物中 Fe 质量分数为 58.61%,Co 回收率为 99.3%。

对不同 Fe^{2+} 初始质量浓度下所得沉铁产物进行 XRD 分析,结果如图 8 所示。可以看出:随 Fe^{2+} 初始质量浓度升高, Fe_2O_3 特征峰逐渐消失;

当 Fe^{2+} 初始质量浓度升至 25 g/L 时,仅出现了 FeOOH 特征峰,这主要是由 Fe^{2+} 氧压水解过程生成的硫酸累积导致,这与试验原理一致。综合考虑,确定铁钴浸出液中适宜的 Fe^{2+} 初始质量浓度为 18 g/L。

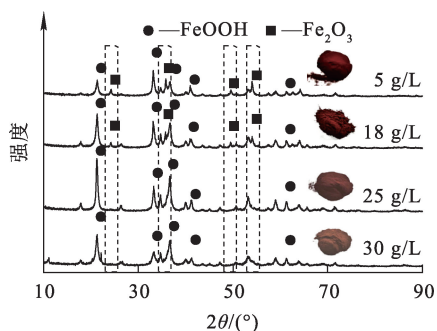


图 8 不同 Fe^{2+} 初始质量浓度下氧化铁的 XRD 分析结果
Fig. 8 XRD patterns of iron oxide at different Fe^{2+} initial mass concentrations

2.1.3 氧分压的影响

在 Fe^{2+} 初始质量浓度 18 g/L、反应温度 180 °C、容积比 60%、搅拌速度 400 r/min、反应时间 1 h 条件下,考察氧分压对 Fe 沉淀率、沉铁产物中 Fe 质量分数及 Co 回收率的影响,结果如图 9 所示。

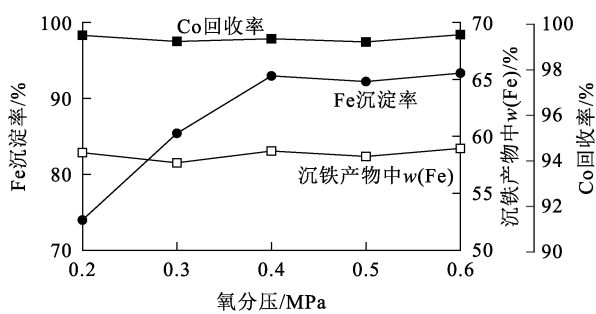


图 9 氧分压对沉铁效果的影响
Fig. 9 Effects of partial pressure of oxygen on iron precipitation

由图 9 可知:随氧分压增大,Fe 沉淀率先不断升高,后趋于平缓,低氧分压下氧化水解 Fe^{2+} 的量较少,产生的硫酸也相应较少,有利于形成 Fe_2O_3 ,因此沉铁渣中含铁量较高;随氧分压升高, Fe^{3+} 过饱和度增大,水解效率提高,并有 FeOOH 生成^[12],从而导致沉铁渣中含铁量缓慢

降低;氧分压增至 0.4 MPa 时,Fe 沉淀率达 92.96%,沉铁产物中 Fe 质量分数大于 58%,Co 回收率为 99.16%。

对不同氧分压下所得沉铁产物进行 XRD 分析,结果如图 10 所示。可以看出:不同氧分压下所得沉铁产物中均有特征峰强度显著的 Fe_2O_3 和 FeOOH 物相。综合考虑,选择氧分压为 0.4 MPa 较为适宜。

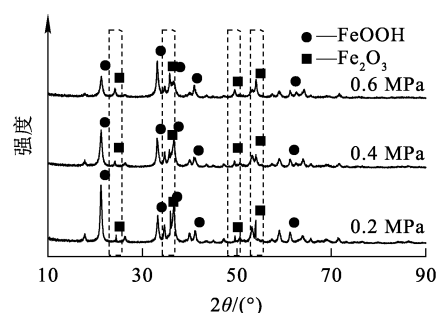


图 10 不同氧分压下氧化铁的 XRD 分析结果
Fig. 10 XRD patterns of iron oxide at different partial pressures of oxygen

2.1.4 反应时间的影响

因高压反应釜升降温速度较慢,因此,本试验的反应时间指反应物料在设定温度下的釜内停留时间。在 Fe^{2+} 初始质量浓度 18 g/L、容积比 60%、搅拌速度 400 r/min、氧分压 0.4 MPa、反应温度 180 °C 条件下,考察反应时间对 Fe 沉淀率、沉铁产物中 Fe 质量分数及 Co 回收率的影响,结果如图 11 所示。

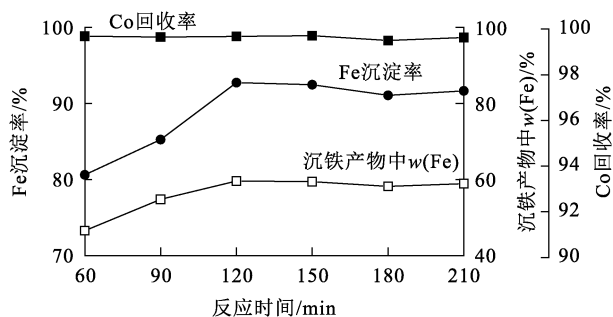


图 11 反应时间对沉铁效果的影响
Fig. 11 Effects of reaction time on iron precipitation

由图 11 可知:随反应时间延长,Fe 沉淀率和沉铁产物中 Fe 质量分数均呈先增大后趋于稳定

趋势;反应延长至 120 min 时,Fe 沉淀率达 92.72%,氧化铁中 Fe 质量分数为 59.61%,Co 回收率为 99.68%。

对不同反应时间下的沉铁产物进行 XRD 分析,结果如图 12 所示。可以看出:随反应时间延长,Fe₂O₃ 和 FeOOH 的特征峰逐渐出现,说明 Fe²⁺ 氧化水解形成 Fe₂O₃ 和 FeOOH 的速度较慢,需要足够的时间才能完成氧化铁的矿相转化。综合考虑,反应时间选择 120 min 较为适宜。

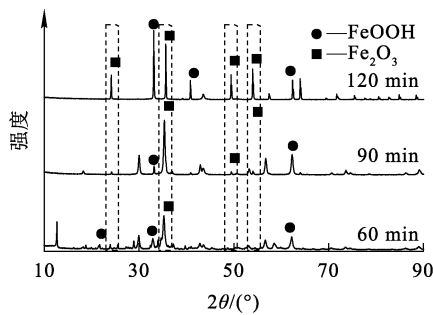


图 12 不同反应时间下氧化铁的 XRD 分析结果
Fig. 12 XRD patterns of iron oxide at different reaction times

2.1.5 容积比的影响

在 Fe²⁺ 初始质量浓度 18 g/L、搅拌速度 400 r/min、氧分压 0.4 MPa、反应时间 120 min、反应温度 180 °C 条件下,考察容积比对 Fe 沉淀率、沉铁产物中 Fe 质量分数及 Co 回收率的影响,结果如图 13 所示。可知,容积比对沉铁效果没有明显影响,综合考虑,选择容积比为 80% 较为适宜。

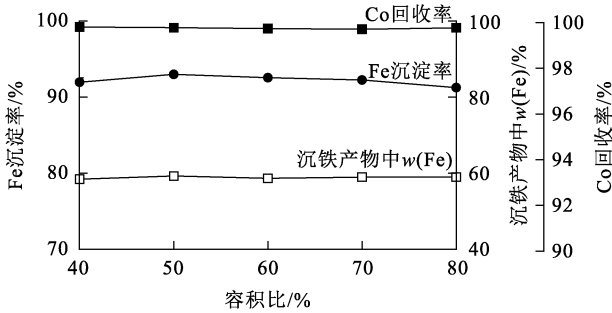


图 13 容积比对沉铁效果的影响
Fig. 13 Effects of volume ratio on iron precipitation

2.2 铁钴铜合金的稀酸浸出

硫酸亚铁溶液氧压水解制备氧化铁的试验结果表明,控制溶液 Fe²⁺ 初始质量浓度在 18 g/L 以下,可获得较高的 Fe 沉淀率和 Co 回收率。因此,通过铁钴铜合金的低酸浸出试验控制铁钴浸出液中 Fe²⁺ 初始质量浓度在 18 g/L 以下,并分别考察铁钴铜合金在不同浓度硫酸溶液中的浸出行为。

2.2.1 硫酸质量浓度与金属浸出率之间的关系

取铁钴铜合金原料 100 g,在液固体积质量比 10 : 1、反应温度 80 °C、反应时间 90 min、搅拌速度 250 r/min 条件下,考察铁钴铜合金在不同浓度硫酸溶液中的浸出行为,结果如图 14 所示。

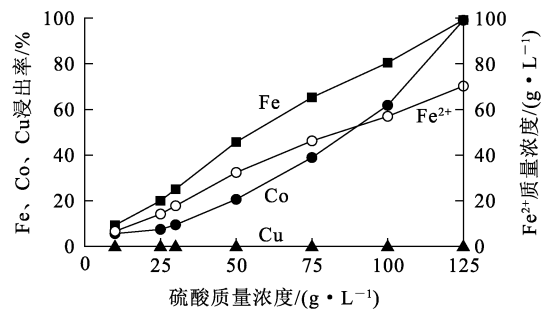


图 14 金属浸出率与硫酸质量浓度之间的关系
Fig. 14 Relationship between metal leaching rate and mass concentration of sulfuric acid

由图 14 看出:随硫酸质量浓度增大,铁、钴浸出率不断升高,浸出液中 Fe²⁺ 质量浓度随之增大;硫酸质量浓度增至 125 g/L 时,铁、钴浸出率均达 99% 以上,此时溶液中 Fe²⁺ 质量浓度为 70.15 g/L,Co²⁺ 质量浓度为 4.60 g/L,而铜基本不被浸出。说明原料中铁、钴较易被硫酸浸出,而铜由于性质比铁、钴更加稳定而不被浸出,部分浸出的铜离子也被铁、钴还原成单质铜,进一步表明通过低酸浸出可实现铁、钴与铜的分离。为控制铁钴浸出液中 Fe²⁺ 质量浓度在 18 g/L,选择硫酸质量浓度以 30 g/L 为宜。

2.2.2 浸出次数与金属浸出率之间的关系

在硫酸质量浓度 30 g/L、液固体积质量比 10 : 1 条件下,原料中 Fe、Co 的首次浸出率分别为 25.05%、9.42%。为提高铁、钴浸出效率,试验采用相同质量浓度的硫酸对同一原料进行多次浸出,计算累计浸出率。试验条件为:铁钴铜合金原料 100 g,硫酸质量浓度 30 g/L,液固体积质量比

10 : 1, 反应温度 80 °C, 反应时间 90 min, 搅拌速度 250 r/min。多次浸出试验结果如图 15 所示。

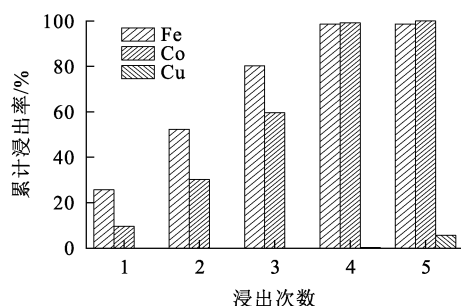


图 15 浸出次数与金属浸出率之间的关系

Fig. 15 Relationship between leaching times and metal leaching rate

由图 15 看出:Fe、Co 累计浸出率随浸出次数增加而不断提高,浸出 4 次后,Fe、Co 累计浸出率分别达 98.57% 和 99.21%, 铜浸出率仅为 0.3%。浸出 5 次后,铜浸出率为 5%, 说明在铁钴基本浸出完全后,有过剩硫酸存在条件下铜开始被浸出。通过 4 次浸出,Fe、Co 基本全部浸出,Cu 不被浸出,且能保证浸出液中 Fe²⁺ 质量浓度为 18 g/L, 从而为后续氧压沉淀提供原液。这说明通过控制硫酸浓度和浸出次数,可以实现铁钴铜合金中 Fe、Co 的选择性浸出,Cu 则留在浸出渣中。

最终浸出渣的 XRD 分析结果如图 16 所示。可知:最终浸出渣的主要成分为 SiO₂、Cu 和 Cu₂O, 其中出现 Cu₂O 可能是样品在干燥过程时其中部分 Cu 被氧化产生;渣中全铜质量分数为 29.54%, 可进一步回收。

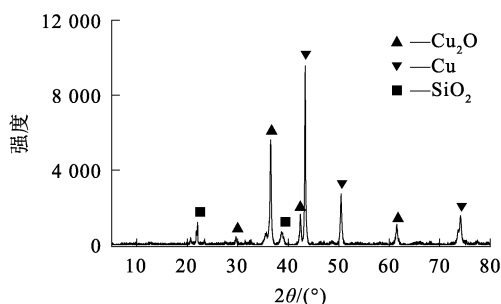


图 16 浸出渣的 XRD 分析结果

Fig. 16 XRD pattern of final leaching residue

2.3 稀酸浸出液的氧压水解

为验证整体试验的合理性,采用真实浸出液进

行氧压水解试验。为保证水解过程能成功制备氧化铁,采用 30 g/L 硫酸浸出 1 次,所得稀酸浸出液中主要离子质量浓度见表 2。氧压水解条件为:反应温度 180 °C,氧分压 0.4 MPa,反应时间 120 min,容积比 80% 和搅拌速度 400 r/min。在该条件下进行 3 组稀酸浸出液氧压水解平行试验,结果如图 17 所示。可以看出:3 组平行试验结果具有较好的稳定性,Fe 沉淀率均达 92% 以上,Co 回收率均达 99.5% 以上,说明二者得到有效分离。

表 2 稀酸浸出液中主要离子质量浓度

Table 2 Main ion mass concentration of dilute acid leaching solution g/L

Fe	Co ²⁺	Cu ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
17.881	0.448	0.001	0.086	0.042

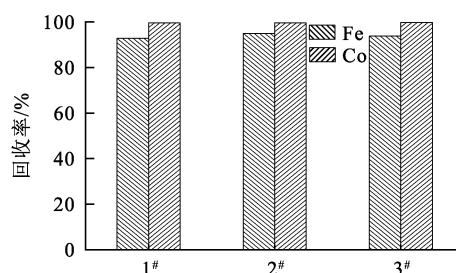


图 17 氧压水解的平行试验结果

Fig. 17 Parallel test results of oxygen pressure hydrolysis

对 3 份水解产物样品化学成分进行分析,结果见表 3。可以看出,不同样品中全铁质量分数均在 58% 以上。水解产物的 XRD 分析结果如图 18 所示。可以看出:水解产物谱线中均出现了尖锐的衍射峰,说明水解产物具有较好的晶体结构,其中铁主要以 Fe₂O₃ 和 FeOOH 形式存在,且为纯度较高的氧化铁。图 19 为氧化铁的 SEM 形貌分析结果。可以看出:氧化铁颗粒呈现出球形、棒状等不同形态,颗粒间发生团聚,聚集体大小较为均匀,颗粒尺寸约为 20 μm。

表 3 水解产物的主要化学成分

Table 3 Main chemical composition of hydrolysate %

样品编号	ΣFe	Co	Cu	Ca	Mg
1#	59.850	0.010	<0.001	<0.001	<0.001
2#	58.540	0.021	<0.001	<0.001	<0.001
3#	58.970	0.027	<0.001	<0.001	<0.001

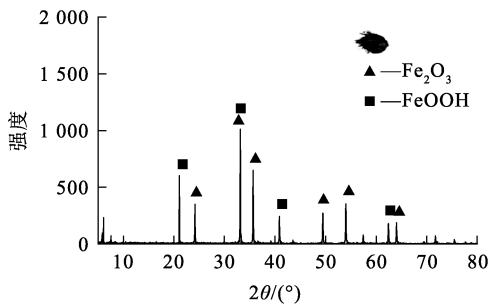


图 18 水解产物的 XRD 分析结果
Fig. 18 XRD pattern of hydrolysate

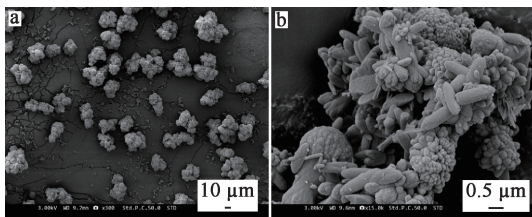


图 19 氧化铁的 SEM 分析结果
Fig. 19 SEM analysis results of iron oxide

3 组平行试验所得水解液中硫酸质量浓度分别为 25.6、25.9、24.8 g/L,硫酸产率平均为 96.41%,钴质量浓度分别为 0.455、0.457、0.450 g/L。为验证硫酸是否可循环使用,将 3 组溶液分别用于浸出铁钴铜合金原料,浸出前、后溶液中硫酸、铁、钴质量浓度变化见表 4。可知:浸出后,溶液中硫酸质量浓度由 25 g/L 左右降至 1.6 g/L 以下,说明水解液可返回浸出,将硫酸进行循环利用具有可行性。

表 4 浸出前、后溶液中硫酸、铁和钴质量浓度
Table 4 Mass concentration of sulfuric acid, iron, and cobalt in solution before and after leaching g/L

样品 编号	浸出前			浸出后		
	Fe	Co ²⁺	H ₂ SO ₄	Fe	Co ²⁺	H ₂ SO ₄
1#	17.901	0.455	25.6	34.590	0.844	1.5
2#	17.903	0.457	25.9	34.597	0.848	1.0
3#	17.896	0.450	24.8	34.579	0.831	1.6

3 结论

采用低酸浸出分离铜,氧压水解分离钴、铁的方法对铁钴铜合金进行湿法分离是可行的。适宜条件下,采用稀酸多次浸出,铁钴铜合金中铁、钴

浸出率可达 98.57% 和 99.21%,铜浸出率为 0.3%,浸出渣铜质量分数为 29.54%,可进一步回收;铁钴浸出液进行氧压水解,Fe 沉淀率为 92.0%,Co 回收率为 99.5%,可有效分离铁、钴;水解得到以 Fe₂O₃ 和 FeOOH 为主要成分的氧化铁,其中 Fe 质量分数达 58% 以上,可用作铁红或其他化工原料;水解过程硫酸产率为 96.41%,将水解液返回浸出可实现硫酸的循环利用,抵消浸出铁的硫酸消耗,极大提高方法的经济性。

该法具有铁、钴、铜分离效果好、金属回收率高、铁利用价值高、试剂消耗低等优点,能从高浓度铁离子溶液中有效分离回收铜、钴等有价金属,在解决规模化效率后有望实现工业应用。

参考文献:

- [1] 汪文超,杨建广,闫万鹏,等. ZnSO₄-FeSO₄ 溶液体系高剪切强化针铁矿法除铁宏观动力学研究[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(12): 2971-2979.
WANG Wenchao, YANG Jianguang, YAN Wanpeng, et al. Study of macro-kinetic of iron removal by goethite process enhanced by high shear on ZnSO₄-FeSO₄ solution system [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(12): 2971-2979.
- [2] 张魁芳,刘志强,钟晓聪,等. 高镁低品位铜镍矿氧压硫酸浸出液综合回收研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(4): 90-94.
ZHANG Kuifang, LIU Zhiqiang, ZHONG Xiacong, et al. Comprehensive recovery of metals from sulfuric acid solutions left after oxygen-pressure leaching of high-magnesium and low-grade copper-nickel ore [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(4): 90-94.
- [3] 刘慧杨. 高温水溶液中硫酸亚铁结晶氧化水解行为研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
- [4] 俞凌飞,朱北平,陈钢. 湿法炼锌赤铁矿除铁工业实践的物理化学分析[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(9): 19-22.
YU Lingfei, ZHU Beiping, CHEN Gang. Physicochemical analysis of iron removal by hematite process in zinc hydrometallurgical production [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(9): 19-22.
- [5] NIU Z, LI G B, HE D D, et al. Resource-recycling and energy-saving innovation for iron removal in hydrometallurgy: crystal transformation of ferric hydroxide precipitates by hydrothermal treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021(8): 5987-5996.
- [6] 李连惠,蒋定凤,蔡传琦. 工业化硫酸亚铁湿法制备氧化铁红并回收硫酸铵[J]. 涂料工业, 2010(10): 27-30.
LI Lianhui, JIANG Dingfeng, CAI Chuanqi. Production of iron oxide red by liquid phase oxidation process from fer-

- rous sulfate and recovery of ammonium sulfate[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2010(10):27-30.
- [7] 李存兄,夏力,熊甲成,等. 湿法炼锌赤铁矿法沉铁过程机理分析[J]. *中国有色冶金*, 2020, 49(5):16-21.
LI Cunxiong, XIA Li, XIONG Jiacheng, et al. Mechanism analysis of iron precipitation process in zinc hydrometallurgy by hematite method[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2020, 49(5):16-21.
- [8] 黄孟阳,邓志敢,朱北平,等. 湿法冶金工艺赤铁矿法除铁技术原理与应用[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(6):1-6.
HUANG Mengyang, DENG Zhikang, ZHU Beiping, et al. Theory and application of iron removal with hematite precipitation in hydrometallurgy [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2019(6):1-6.
- [9] 陈胜文,李洪,刘利,等. 磷酸铁的制备工艺及应用展望[J]. *化纤与纺织技术*, 2021, 50(11):37-39.
CHEN Shengwen, LI Hong, LIU Li, et al. Preparation process and application prospect of iron phosphate [J]. *Research and practice*, 2021, 50(11):37-39.
- [10] 雷伟岩,李金贵,何齐升,等. 湿法炼锌除铁工艺研究进展[J]. *湿法冶金*, 2023, 42(5):458-463.
LEI Weiyan, LI Jingui, HE Qisheng, et al. Research progress on iron removal technology of hydrometallurgy of zinc[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2023, 42(5):458-463.
- [11] DENG L, MA G Q, CHEN Q Y. Preparation of iron phosphate battery materials from industrial ferrous sulfate waste by liquid phase method[J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2023, 234(1):67-78.
- [12] 谢克强,杨显万,舒毓璋,等. 氧压酸浸液中和除铁工艺研究[J]. *云南冶金*, 2007, 36(2):52-56.
XIE Keqiang, YANG Xianwan, SHU Yuzhang, et al. Study on the process of neutralization deferrization for acid and oxygen pressure leaching liquor[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2007, 36(2):52-56.

Hydrolysis of Iron-Cobalt-Copper Alloys by Wet Separation and Preparation of Iron Oxide by Oxygen Pressure Hydrolysis

LU Wen¹, WANG Zhanhong², SHI Shanlin¹, XU Wei², SHU Fangxia¹, ZHAO Xuanbo¹, WANG Shuo²

(1. *Shenyang Research Institute of Nonferrous Metals Co., Ltd., Shenyang 110141, China;*

2. *CNMC Innovation Research Institute (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin 120021, China)*

Abstract: Aiming at the difficulty in separating and recovering copper and cobalt from iron-cobalt-copper alloys, a process was proposed to leach iron and cobalt from the alloy with low-concentration sulfuric acid, separate copper, and then separate iron and cobalt by oxygen pressure hydrolysis to prepare iron oxide. The effects of various factors on the low-concentration acid leaching and the separation of iron by oxygen pressure hydrolysis were investigated. The results show that the leaching rates of iron and cobalt are 98.57% and 99.21%, respectively, and the copper leaching rate is only 0.3% after 4 times of leaching, under the conditions of sulfuric acid concentration of 30 g/L and liquid volume to solid mass ratio of 10 : 1. Under the conditions of oxygen partial pressure of 0.4 MPa, reaction temperature of 180 °C, stirring speed of 400 r/min and reaction time of 120 min, the hydrolysate is mixture of FeOOH and Fe₂O₃, the iron content is more than 58%, the iron immersion rate was about 92%, the cobalt recovery rate is more than 99.5%, and the sulfuric acid yield is 96.41%. The method realizes the separation of iron, cobalt and copper in iron, cobalt and copper alloys, and recycles the sulfuric acid produced during the hydrolysis process, which can offset the sulfuric acid consumption in the leaching process and greatly increase the cobalt concentration in the solution. The results of this study have important reference value for the wet separation of iron-based alloys containing valuable metals such as copper and cobalt.

Key words: iron-cobalt-copper alloys; wet separation; oxygen pressure hydrolysis; iron; cobalt; iron oxide; sulfuric acid; recycling utilization