从刚果(金)铜萃余液中回收钴和铜及萃余液的循环利用

田春友[1]，徐文彦[1]，钟先林[1]，张晓峰[2]，夏能博[1]，郭灿[1]，李辉[3]

1. 中色华鑫湿法冶炼有限公司,刚果(金) 利卡西 999059;
2. 中色华鑫马本德矿业有限公司,刚果(金) 卢本巴希 999059;
3. 沈阳有色金属研究院,辽宁 沈阳 110141

中图分类号:TF811;TF816　**文献标识码**:A　**文章编号**:1001-0076(2021)03-0161-05
DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.03.024

摘要　为了从刚果(金)某湿法炼铜厂铜萃余液中回收钴和铜,并实现萃余液的循环利用,采用除铁—沉铜—第一段沉淀钴—第二段沉淀钴工艺流程处理含钴铜萃余液。结果表明,采用该工艺分别得到铁渣、铜渣、粗氢氧化钴和第二段钴渣,铁渣中钙含量26.79%、铜含量0.05%、钴含量0.12%,除铁过程中铜和钴损失率分别为4.64%和3.14%;铜渣含铜3.74%、含钴2.06%;粗氢氧化钴中钴含量32.83%;第二段钴渣含钴7.14%;钴总回收率大于95%。铁渣用于建筑材料,铜渣返回浸出系统回收铜和钴,粗氢氧化钴可直接外售,第二段钴渣经萃余液调浆返回除铁工序,第二段沉钴后溶液回用作磨矿补加水,有价金属和处理后的废液都得到了资源化利用。经生产实践检验,该处理工艺具有良好的经济、环境和社会效益。

关键词　铜萃余液;沉淀;氢氧化钴;资源化利用

引言

刚果(金)现已开发的铜钴矿主要为氧化矿,处理方法主要有火法和湿法[1-7]。在氧化铜钴矿湿法浸出铜过程中,需要加入一定量还原剂还原浸出其中的钴,浸出液萃取铜后,萃余液中通常含有一定浓度的铜、钴、镍、铁、钙、镁、锰、二氧化硅和H_2SO_4等。当地大部分回收钴的企业从萃余液中用部分开路工艺回收钴,即除杂后采用一段或两段沉钴工艺回收钴,沉钴后溶液沉镁[8-14],该工艺缺陷是未沉铜,进入钴产品中的铜出售时不计价,造成铜损失;沉钴后溶液加入大量石灰沉镁,沉镁后溶液pH值高,排到尾矿库或回用前都要消耗大量酸,处理成本高。

刚果(金)某湿法炼铜厂铜萃余液中钴离子浓度较低(一般在1 g/L左右),杂质锰含量偏高,酸度较高(H_2SO_4质量浓度18~20 g/L),铁主要以Fe^{3+}存在,Fe^{2+}含量很少。针对目前低钴浓度铜萃余液处理工艺存在的问题,本文研究了铜萃余液经除铁后沉铜、采用两段沉淀法回收钴、第二段沉钴后溶液不经过石灰沉镁、直接返回磨矿工序的新工艺,提高钴的总回收率,取得了良好的经济、环境和社会效益。

1　试验部分

1.1　试验原料

低钴浓度铜萃余液来自刚果(金)某湿法铜冶炼厂,其主要成分见表1。

表1　含钴萃余液多元素分析

Table 1　Multi-element analysis of extraction raffinate

元素	Cu	Co	TFe	Fe^{2+}	Mn	Ca	Mg	H_2SO_4
含量/(g·L^{-1})	0.29	1.03	0.73	0.05	0.99	0.43	1.44	18.39

试验用到的主要试剂有石灰(工业级)和氧化镁(工业级)。

1.2　试验原理和方法

含钴铜萃余液的处理工艺为:除铁—沉铜—第一段沉钴—第二段沉钴。除铁是在搅拌条件下加入石灰乳调节溶液pH值,同时通入空气,使铁以$Fe(OH)_3$形

收稿日期:2021-05-21
作者简介:田春友(1980-),男,河北卢龙人,硕士,高级工程师,主要从事铜钴湿法冶金和资源综合利用。E-mail:ttcy0808@126.com。

式沉淀;沉铜是在搅拌条件下向除铁后溶液中加入石灰乳调节 pH 值,铜以 $Cu(OH)_2$ 形式去除;第一段沉钴是将适量活性氧化镁缓慢加入到沉铜后溶液中,控制溶液 pH 值,反应一段时间后过滤,滤渣干燥后得到粗氢氧化钴;第二段沉钴是向第一段沉钴后溶液中加石灰乳,控制 pH 值,使第一段沉钴后溶液中的钴沉淀完全,反应一定时间后过滤;第二段沉钴后溶液返回磨矿系统,考察其对生产的影响。

除铁主要反应如下:

$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O \quad (1)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3CaSO_4 \quad (2)$$

沉铜主要反应如下:

$$CuSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + CaSO_4 \quad (3)$$

第一段沉钴主要反应如下:

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \quad (4)$$

$$MgO + CoSO_4 + H_2O \rightarrow MgSO_4 + Co(OH)_2\downarrow \quad (5)$$

$$MgO + MnSO_4 + H_2O \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + MgSO_4 \quad (6)$$

第二段沉钴主要反应如下:

$$Ca(OH)_2 + MnSO_4 \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + CaSO_4 \quad (7)$$

$$Ca(OH)_2 + CoSO_4 \rightarrow Co(OH)_2\downarrow + CaSO_4 \quad (8)$$

铜、铁和游离硫酸质量浓度采用化学法测定,钴、锰、钙和镁采用原子吸收光谱法测定。

2 试验结果与讨论

2.1 除铁试验

所用原料中铁主要以 Fe^{3+} 形式存在,Fe^{2+} 含量很低,中和除铁过程直接采用空气曝气和石灰乳调节 pH 值。

具体条件:在 2 500 mL 烧杯中加入 2 000 mL 萃余液,常温,搅拌下向烧杯中通过曝气头鼓加空气,每立方米溶液曝气量 25 m^3/h,用质量分数 20% 的石灰乳溶液将 pH 值调到 3.5 ~ 4.0,搅拌 2 h 后过滤。除铁后溶液成分见表 2,铁渣成分见表 3。

表 2 除铁后溶液成分

Table 2 Chemical compositions of solution after iron removal

元素	Co	Cu	Fe	Mn	Ca	Mg
含量/(g · L^{-1})	0.94	0.26	0.04	0.90	0.44	1.27

表 3 铁渣成分

Table 3 Chemical compositions of iron slag

元素	Co	Cu	Fe	Mn	Ca	Mg
含量/%	0.12	0.05	2.58	0.12	26.79	0.24

结果表明,在除铁过程中,部分铜、钴、镁和锰也被除到铁渣中,这不仅与加入石灰后 pH 值升高有关,还与铁渣量大且具有一定的吸附能力有关。铁渣中铜含量 0.05%,钴含量 0.12%,铁含量 2.58%,铜和钴损失率分别为 4.64% 和 3.14%,铁去除率 95.13%。

萃余液中硫酸质量浓度高,加入石灰量较大,铁渣中主要成分为 $CaSO_4$(即石膏),滤渣过滤较容易。

2.2 沉铜试验

萃余液经除铁后含铜 0.26 g/L,这部分铜如果不加以回收利用,在沉钴工序中会进入到粗氢氧化钴中,但进入到钴产品中的铜在出售时不计价,造成铜损失。

具体条件:在 2 500 mL 烧杯中加入 2 000 mL 除铁后溶液,常温,开启搅拌,采用质量分数 20% 石灰乳将除铁后溶液调到 pH 值 5.5 ~ 6.0,搅拌 1 h 后过滤。结果如下。

沉铜后溶液中铜质量浓度 0.015 g/L,钴质量浓度 0.81 g/L,铜和钴沉淀率(液计)分别为 94.14% 和 12.45%;铜渣中铜和钴含量分别为 3.74% 和 2.06%,铜和钴沉淀率(渣计)分别为 93.50% 和 14.24%。

沉铜后的铜渣可返回浸出工序,铜渣中铜和钴进入浸出液,经过萃取—电积得到阴极铜,钴在萃余液中继续得到回收。

2.3 第一段沉钴试验

在 2 500 mL 烧杯中加入 2 000 mL 沉铜后溶液,常温,开启搅拌,将质量分数 10% 的氧化镁乳缓慢地通入沉铜后溶液中,控制终点 pH 值 7.8 ~ 8.0,沉淀停留时间 6 h。反应完成后固液分离,滤渣送干燥,得到粗氢氧化钴。一段沉钴后溶液典型成分见表 4,干燥后粗氢氧化钴典型成分见表 5。

表 4 第一段沉钴后溶液成分

Table 4 Chemical compositions of solution after the cobalt precipitation in the first stage

元素	Co	Cu	Fe	Mn	Ca	Mg
含量/(g · L^{-1})	0.27	0	0	0.79	0.44	1.61

表 5 粗氢氧化钴成分

Table 5 Chemical compositions of rough cobalt hydroxide

元素	Co	Cu	Fe	Mn	Ca	Mg
含量/%	32.83	0.87	0.12	5.62	0.51	4.40

反应完成后,经计算氧化镁用量为 0.95 t(氧化镁)/t(钴)。

从表 4 和表 5 看出,第一段沉钴作业钴回收率在 67% 左右,第一段沉钴后溶液钴质量浓度仍有 0.27 g/

L,需进行第二次沉钴,提高钴总回收率。

2.4　第二段沉钴试验

在 2 500 mL 烧杯中加入 2 000 mL 第一段沉钴后溶液,常温,开启搅拌,采用质量分数 20% 石灰乳将第一段沉钴后溶液 pH 值调节到 8.2 ~ 8.4,搅拌 1 h 后过滤。第二段沉钴后溶液和第二段沉钴渣成分分别见表 6 和表 7。

表 6　第二段沉钴后溶液成分

Table 6　Chemical compositions of solution after the cobalt precipitation in the second stage

元素	Co	Cu	Fe	Mn	Ca	Mg	pH
含量/(g · L^{-1})	0.01	0.00	0.00	0.59	0.83	1.52	8.25

表 7　第二段钴渣成分

Table 7　Chemical compositions of slag with the cobalt precipitation in the second stage

元素	Co	Cu	Fe	Mn	Ca	Mg
含量/%	7.14	0.00	0.00	5.38	18.51	2.36

由表 6 和表 7 看出,经过石灰第二次沉钴,第一段沉钴后溶液中钴基本全部回收进入第二段钴渣中,第二段钴渣主要成分除了有价金属钴外,主要是钙和镁等碱性物质,可用含酸萃余液调浆处理并返回除铁工序,在回收钴的同时消耗萃余液中的酸。第二段沉钴后溶液中含有部分 Mn、Ca 和 Mg,pH 中性偏碱性,可用作球磨补充水,经生产实践检验,第二段沉钴后溶液补充球磨用水对磨矿、浸出和电积等生产影响忽略不计,大大减少了新水用量,一定程度上缓解了系统水膨胀问题。

低钴浓度铜萃余液采用“除铁—沉铜—第一段沉钴—第二段沉钴 - 沉钴后溶液返回磨矿作业”新工艺(图 1),得到的铁渣中钙含量 26.79%,铁渣中主要成分为石膏,可用作水泥原料或筑尾矿坝夯实材料等建筑材料,铁渣中铜含量 0.05%,钴含量 0.12%,铁含量 2.58%,铜和钴损失率分别为 4.64% 和 3.14%,铁去除率 95.13%;铜渣含铜 3.74%、含钴 2.06%,铜和钴沉淀率分别为 93.50% 和 14.24%,铜渣中铜和钴含量高于原矿石中铜和钴含量,返回矿石浸出作业再分别回收铜和钴;第一段沉钴采用氧化镁沉淀,得到可外售的合格粗氢氧化钴,含钴 32.83%;第二段沉钴采用石灰乳沉淀,第二段钴渣含钴 7.14%,用萃余液调浆处理并返回除铁工序,在回收钴的同时消耗萃余液中的酸,减少石灰投加量;第二段沉钴后溶液回用作磨矿补加水。采用该工艺,钴在除铁工序损失率为 3.14%,铜渣和二段钴渣中的钴返回系统回收,第二段沉钴后液中钴损失不到总量的 1%,钴总回收率大于 95%;铜在除铁工序损失 4.64%,在沉铜工序沉淀率(渣计) 93.50%,铜总回收率 88.02%。

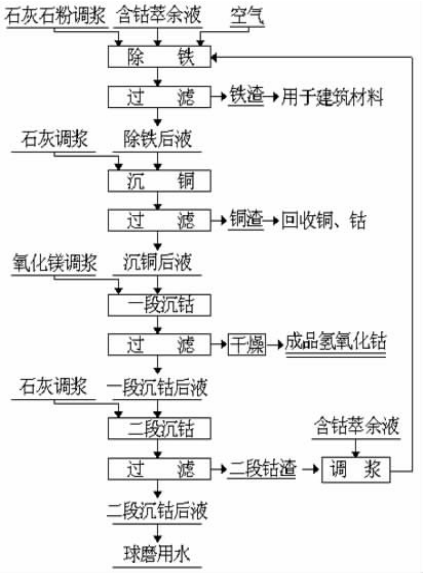

图 1　萃余液资源化利用流程

Fig. 1　Flow chart of resource utilization of extraction raffinate

3　经济效益分析

刚果(金)某湿法冶炼厂采用如图 1 所示处理流程,2020 年共处理 348 234 m^3 含钴萃余液,得到平均铜含量 0.07%,钴含量 0.08%,钙含量 25.18% 的铁渣 10 550 t;得到平均铜含量 2.81%,钴含量 2.19% 的铜渣 2 464 t,返回浸出系统回收铜和钴;得到平均钴品位 31.83% 的粗氢氧化钴 220.5 金属 t(处理低钴浓度铜萃余液生产每吨金属钴的氢氧化钴生产成本见表 8);第二段沉钴后溶液全部回用作磨矿系统补加水,减少了新水使用量,对缓解整个湿法炼铜体系水膨胀问题起到了很好的效果,减轻了尾矿库的承载压力。

表 8　每吨金属钴生产成本

Table 8　Production cost of per ton cobalt

序号	项目	成本/美元
1	辅助材料费	6 523.3
2	动力、燃料费	1 228.9
3	人员工资及福利	2 157.5
4	设备折旧	2 994.3
5	维修费	659.4
6	管理费	431.5
7	销售费用	700
8	其他	150
	合计	14 844.9

以 2021 年 6 月 1 日 LME 钴 43 615 美元/吨计算，氢氧化钴中的钴品位 30% 以上计价系数 87% ~90%，扣除资源税、运费等费用，生产 1(金属)t 氢氧化钴利润在 20 000 美元左右。

采用如图 1 所示的流程处理含钴萃余液，经实践证明具有良好的经济、环境和社会效益。

4 结论及建议

(1)采用“除铁—沉铜—第一段沉钴—第二段沉钴—第二段沉钴后溶液返回磨矿工序”新工艺处理低含钴铜萃余液是可行的，有价金属元素铜和钴都得到了回收。第二段沉钴后溶液用作磨矿补加水，大大减少了新水用量，缓解了湿法炼铜系统水膨胀问题。采用本工艺处理低钴浓度铜萃余液，钴总回收率高。

(2)由于萃余液中钴浓度低，导致钴直收率偏低，可适当提高萃余液中钴浓度以提高钴的直收率和粗氢氧化钴产品产量，降低单位产品生产成本。

(3)采用“除铁—沉铜—第一段沉钴—第二段沉钴—第二段沉钴后溶液返回磨矿工序”新工艺处理低含钴铜萃余液经实践证明具有良好的经济、环境和社会效益。

参考文献：

[1] 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.

[2] 王成彦，尹飞，王忠. 低硫高硅低品位铜钴混合精矿的处理[J]. 中国有色金属学报，2008，18(Z1)：47 - 52.

[3] 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(4)：230 - 233.

[4] 李鑫，王含渊，李云. 刚果(金)高钴铜钴矿柱浸试验[J]. 有色金属(冶炼部分)，2015(5)：26 - 28.

[5] 刘大学，王云，袁朝新，等. 某铜钴矿的硫酸还原浸出研究[J]. 有色金属(冶炼部分)，2013(6)：18 - 21.

[6] 于文圣. 从从刚果(金)铜钴氧化矿石中直接还原浸出铜钴[J]. 湿法冶金，2019(2)：88 - 91.

[7] 郭学益，姚标，李晓静，等. 水钴矿中选择性提取铜和钴的新工艺[J]. 中国有色金属学报，2012(6)：1778 - 1783.

[8] 李明. 刚果(金)氧化铜钴矿冶炼工艺综述[J]. 有色冶金设计与研究，2012(1)：16 - 18.

[9] 张兴勋. 从某萃余夜除杂后液中回收钴的试验研究[J]. 矿产综合利用，2020(2)：151 - 155.

[10] 谢添，廖春发，吴免利，等. 刚果(金)铜钴氧化矿回收铜钴研究[J]. 中国资源综合利用，2013(5)：23 - 26.

[11] 李强，杨卜，阮书峰，等. 复杂低品位氧化铜钴矿两段逆流直接还原浸出工艺[J]. 有色金属(冶炼部分)，2016(5)：1 - 4，32.

[12] 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(2)：85 - 88.

[13] 梁新星，胡磊，欧阳全胜. 铜钴矿研究进展及发展趋势[J]. 湖南有色金属，2014(3)：42 - 45.

[14] 秦汝勇，张颖，黄亚祥，等. 两段沉淀法处理刚果(金)低品位氧化钴矿制备粗制钴盐的研究[J]. 中国有色冶金，2019，48(3)：79 - 82.

Cycling Utilization of Copper and Cobalt Recovered from the Extraction Raffinate of Copper in Congo (Kinshasa)

TIAN Chunyou[1], XU Wenyan[1], ZHONG Xianlin[1], ZHANG Xiaofeng[2], XIA Nengbo[1], GUO Can[1], LI Hui[3]

1. CNMC Huachin Metal Leach S. A., Likasi 999059, Congo(DRC);
2. CNMC Huachin Mabende Mining S. A., Lubumbashi 999059, Congo(DRC);
3. CNMC Shenyang Nonferrous Metal Research Institute, Shenyang 110000, China

Abstract: For recovering cobalt and copper from extraction raffinate of copper in a wet smelter in Congo (DRC) and realizing the cycling utilization of extraction raffinate, the process of iron removal – copper precipitation – cobalt precipitation in the first and second stages was adopted. The results show that the iron slag, the copper slag, the coarse cobalt hydroxide and the second stage cobalt slag can be obtained in this process with the calcium content of 26.79%, the copper content of 0.05%, the cobalt content of 0.12%, the loss rate of copper in the process of iron removal of 4.64%, the loss rate of cobalt in the process of iron removal of 3.14% in the iron slag; the copper content of 3.74%, the cobalt content of 2.06% in the copper slag; the cobalt content of 32.83% in the crude cobalt hydroxide; the cobalt content of 32.83% in the crude cobalt hydroxide. The total recovery rate of cobalt is greater than 95%. The iron slag can be used for building materials. The copper slag returned to the system can be used to recover copper and cobalt. The cobalt hydroxide can be sold directly. The cobalt slag in the second stage is mixed with the extraction raffinate and returned to the iron removal process. The solution after the cobalt precipitation in the second stage is reused for the replenishing water in grinding. The valuable metals and the processed solution have been recycled. After the production practice test, the treatment process has good economic, environmental and social benefits.

Key words: extraction raffinate of copper; precipitation; cobalt hydroxide; resource utilization

引用格式:田春友,徐文彦,钟先林,张晓峰,夏能博,郭灿,李辉. 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.

Tian CY, Xu WY, Zhong XL, Zhang XF, Xia NB, Guo C, and Li H. Copper and cobalt are recovered from the extraction raffinate of copper in Congo (Kinshasa) and cycling utilization[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(3): 161 – 165.

投稿网址:http://kcbh.cbpt.cnki.net　　E – mail:kcbh@chinajournal.net.cn