

钴资源氨法回收分析

范金星 郭龙燕

江西核工业兴中新材料有限公司

[摘要]我国钴资源储量小,且多贫矿和伴生矿,难以满足国内工业对钴资源的需求,原料多依靠国外进口。然而能源危机之下,新能源的开发将会主导未来的能源结构,钴资源作为新能源电池的原材料,具有重要的战略价值,过分依靠进口,将会威胁国内经济稳定。因此含钴废渣和冶炼副产品成了重要的二次资源,氨法回收工艺也成了研究重点。本文将围绕着钴资源氨法回收展开研究,简单概述钴资源的分布情况,对当前常用的钴资源氨法回收工艺原理及其优劣处进行分析,以期促进钴资源的二次利用,提升利用率,促进金属冶炼行业的可持续发展。

[关键词]钴资源;氨法回收;技术分析

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6288.2020.04.703

引言:

我国地层内部埋藏着各种各样的矿物资源,与其他矿物资源相比较,钴矿资源明显偏少,而且大部分钴矿都是伴生矿,钴是一种具有铁磁性的有色金属,是耐热合金、防腐合金以及钴盐等物质的重要生产原料,也是电池的重要原料。随着科学技术的持续进步与工业领域的茁壮发展,社会生产生活中的钴资源需求量越来越大,尤其是新能源电池逐渐成了未来能源领域的重要构成。面对低储量和高需求之间的矛盾,业内更加关注钴资源的氨法回收,对金属冶炼产生的含钴废渣进行回收利用,能够有效提升资源利用率,缓解资源不足的问题,因此,加强钴资源氨法回收具有重要价值。

一、钴矿的分布

钴在地球表层的含量非常低,通过对地壳含钴量的研究,其平均富集程度只有0.0025%,而且90%的钴都是以较为广泛分布的方式存在在地壳中。自然界中的钴主要是铜、镍、铁的伴生矿,很少有单独的钴矿。自然界已发现钴矿和含钴矿物有一百多种,其中钴矿物主要有硫钴矿、辉砷钴矿、钴华等矿种。在自然界中,钴主要以三种方式存在:

1. 分离的钴矿, 2. 具有类质同象或包合物, 3. 以吸附的方式存在于某些矿物的表面,而以第二种形态最常见。

根据全国50余个超过1000吨钴储量的矿床进行统计和分析,发现其平均品位只有0.02%。在具体的钴矿生产过程中,由于金属的回收率较低,制造工艺复杂,且生产成本较高。我国钴矿的分布范围很大,总体钴矿资源却比较匮乏,钴矿的主要特点包含以下几点:首先是总体储量小、其次是贫矿占比较高,整体矿产品位较低、富矿占比较少、大多以伴生矿的形式存在。二次资源又称为“再生资源”,是指生产过程中产生的废渣、废液、废气和各种废品,而钴的次级资源包括镍系统、铜系统或锌系统的副产品、废镍、钴酸锂电池。镍、铜、锌等生产过程中,所产生的钴渣是钴二次资源中的一大部分,因此,铜冶炼、冶炼等行业每年都会产生较多的钴渣。这些钴渣如果用于钴的萃取,将极大地弥补国内钴的短缺。

二、钴资源氨浸法

采用氨浸法进行钴资源的获取是行业中应用较为广泛的

提取方式,采用这种方法需要首先对原材料进行预先处理,在具体的氨浸法处理过程中,尤其是浸出环节,为了能有效提升浸出效果,需要依据原材料的特性添加一定水平的还原剂以及氧化剂。比如针对红土镍矿进行还原焙烧的氨浸法工艺中,其工艺流程需要首先对焙砂进行水淬以及球磨的预处理方法,完成水淬之后,焙砂就具备较好的活性,这能够使得原材料在浸出的过程中实现更加完全的氧化浸出反应,完成该反应之后,钴通过 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 的形态进入浸出液,通过一定水平的优化手段能够获得较好的浸出率提升效果,浸出率超过了63%,大大高于同类浸出法的浸出率。

三、氨浸出物的回收

钴浸提工艺中,钴离子以配合物的形式进入浸出液,而铁、锰、钙、硅等杂质则以不溶于氧/羟基化合物的形态被去除。随着国内外对钴矿、二次资源的氨浸出工艺进行了大量的研究,但从氨浸出液中提取钴的工艺却存在研究课题较少的状态,当前具备完善理论基础的方法主要包括沉淀法、气体还原法、溶剂萃取法、离子交换法以及蒸氨法等等。

(一) 沉淀法

硫化沉淀法。采用流化沉淀法是行业中应用水平较高的硫化沉淀法,其主要使用的硫化剂包含 H_2S , NH_4 , Na_2S 等等,将溶液中的金属转化成不溶于水的或微溶性的硫化物。本课题组在前期利用PT5050萃取剂从镍矿石中提取钴、镍、铜的过程中,在提取、分离镍铜后,再添加硫酸钠,钴的析出率在97%以上,钴的含钴超过42%。工业上常用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 作为还原剂和沉钴剂,在氨水中回收钴,国际上对这种方法进行了研究,其典型研究成果是通过使用硫化剂从萃取液中直接沉淀钴,在常温条件下,当沉淀剂与溶液中钴摩尔比为3时,钴的析出率达到98.54%。硫化沉淀法操作简便,能够快速地将钴从氨水中析出,但对pH值的要求极高,而且在沉淀的过程中,会生成硫化氢,而硫化钴的析出需要添加氧化剂,这就给以后的生产带来了极大的麻烦。

(二) 气体还原法

气体还原法的主要原理是通过向溶液中加入一定比例的还原性气体,溶液在还原性气体的作用下发生反应能够实现

金属沉淀的效果,通过这种方法结合湿法高压冶金技术能够实现较高的金属提取效率。例如,通过在氨性溶液使用气体还原法的主要过程是在氨性溶液中加入氢还原气体,能够使得溶液中的硫酸钴氨络合物来获取钴金属,氨性溶液采用气体还原法是当前世界范围内进行钴元素提取的重要技术类型,是获得钴粉的重要途径。在使用这种方法进行还原时,需要具备合格的环境温度以及保证氢气处于合理的压力状态,同时还要保证硫酸铵的浓度以及钴和氨的摩尔分子比,除此之外,能够影响还原水平的还包含催化剂的使用剂量。国外学者在针对氨性溶液进行研究的过程中,尝试了利用氢气进行硫酸钴氨络合物溶液提取过程的优化研究,通过对氢气压力进行控制,使其保持在 15 kg/cm^2 ,同时控制环境温度在 150 摄氏度,以氢作为还原剂,以乙酰胺作为催化剂,这种优化标准所获得的钴粉无论形态还是粒度水平都得到了较好的改善,通过加入一定水平的活性剂,能够得到不同物理特性的钴粉产品。

国外某冶炼厂利用氢气还原技术,从含金属的硫酸铵配制体系中制取了一定数量的镍粉、钴粉以及镍粉、钴粉。该工艺的主要步骤为:将镍精矿、镍冰铜、镍钴合金废料、镍金废镍催化剂等进行氧化处理,氨浸法将镍、铜、钴等元素以氨络合物的形式渗入到溶液中,随后将铜、不饱和硫化物、氨基磺酸氨等杂质去除,最后在氢压力下,将纯硫酸亚铁、镍粉作为催化剂,以金属粉末优先析出镍,从镍还原尾液中沉淀的硫化钴,用相同的方法制取钴粉。

氨溶液经加氢还原后,可直接得到钴粉,这种方法不但能得到多种钴化合物,而且在军用、航天等领域也有广泛的应用,但因为这种工艺的还原条件要求较高,而含钴的硫酸铵溶液经高压还原处理后,所得到的钴粉具有较高的硫含量。

(三) 萃取法

由于溶剂提取是一种高效的分离和纯化方法,其平衡速率高、处理能力大、分离富集效果好,因此被广泛用于钴的湿法冶炼。尽管目前已有多种萃取剂用于钴的萃取剂,但由于其稳定性常数高,常规萃取剂不能有效地从氨系统中提取钴。国内冶金专家等利用氨-硫酸铵-硝酸铵对含铜、钴的选择性浸出,对氨性萃铜液用P507进行了提取,其中钴的萃取率达到 99.23% 。

(四) 离子交换法

亦称为树脂交换法,它是以离子交换树脂的功能基与金属离子在溶液中的交换反应能力的不同而进行的,离子交换树脂作为介质,通过吸收和解吸可以进行再生,黄涛等以D001树脂对铜钴矿的氨浸液进行了钴吸附。通过对吸附过程的数据跟踪可以发现,不同金属离子在该过程中与树脂的交

换能力的强弱顺序为铜,镍,锰,锌,铁,镁,钴,利用这种强弱对比可以有效地实现钴与其他杂质离子的分离,最后可以通过盐酸洗脱钴离子,最终获得钴溶液

(五) 蒸氨法

通过蒸氨法提取氨中的金属,其本质是将溶液引入水蒸气,使其发生热分解,使金属与氨络合物的稳定性发生变化,从而使金属化合物析出。蒸氨法适用于氨-碳酸铵、氨-碳酸氢铵的浸出液,虽然氨水蒸发时会有部分氨气挥发,但该工艺金属回收率高,氨水和氨中的大部分氨可以回流,从而达到氨的再利用。

(六) 液相沉淀法的研究

液相还原法是将钴氨络合物溶液先进行还原,然后加入氢氧化钠和草酸盐,使钴在溶液中沉淀。由于氨浸液中大多数钴是以三价钴氨络合物的稳定常数为 1035.2 ,且具有很好的稳定性,如果用 NaOH 和草酸盐来沉淀,则必须先用还原剂将三价钴氨配合物还原成二价钴氨配合物,或使三价钴氨配合物的稳定性降低,然后添加 NaOH 或草酸盐进行沉淀。

结束语:

综上所述,钴资源短缺问题迫在眉睫,盲目依靠原料进口将会导致相关产业发展极为被动,容易受到境外企业垄断威胁,必须要加强二次资源回收利用。钴资源氨法回收研究相对较少,当前常用的钴资源氨法回收工艺主要有沉淀法、气体还原法、溶剂萃取法、离子交换法和蒸氨法、液相还原沉淀法几类,在技术应用过程中,必须要做好预处理工作,并且根据二次资源的特性选择合适的回收方法,结合理论知识和实践经验对氧化剂或者还原剂等工艺参数进行不断地调整和优化,寻求最佳的浸出条件,提升钴资源浸出率,对剩下的废液进行净化处理,避免造成污染问题,通过对氨法回收工艺的优化促进二次资源的再利用,缓解钴资源缺乏问题,为经济可持续发展提供助力。

参考文献:

- [1]王静静,周康根,岳楠,等.氨法从氯化铜锰锌钴废液中选择性分离锰[J].有色金属科学与工程,2015,006(004):P.16-20.
- [2]王静静,周康根,岳楠,等.氨法从氯化铜锰锌钴废液中选择性分离锰[J].有色金属科学与工程,2015,6(4):5.
- [3]沙涛. β -萘酚钴渣CO还原浸出回收钴[C]//低碳经济条件下重有色金属冶金技术发展研讨会——暨重冶学委第六届委员会成立大会论文集.中国有色金属学会,2010.
- [4]柳涛,荆门市格林美新材料有限公司,柳涛,等.用纯碱沉淀转化法从草酸钴废料中回收钴[J].湿法冶金,2015,34(6):3.