



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101705371 B

(45) 授权公告日 2011.04.06

(21) 申请号 200910238457.5

C25C 1/12(2006.01)

(22) 申请日 2009.11.20

(56) 对比文件

(73) 专利权人 北京矿冶研究总院
地址 100044 北京市西城区西直门外文兴街
1号
专利权人 吉林长白山钴业有限公司

CN 1352308 A,2002.06.05, 全文.
CN 100999782 A,2007.07.18, 全文.
CN 101086039 A,2007.12.12, 全文.
CN 1392902 A,2003.01.22, 全文.
JP 昭 54-49917 A,1979.04.19, 全文.
US 4066733 ,1978.01.03, 全文.

(72) 发明人 蒋开喜 刘铁军 王海北 姜军
张磊 夏阳 蒋训雄 郭文秀
黄胜 赵志 张邦胜 王玉芳
赵磊 刘三平 蒋应平 汪胜东
林江顺

审查员 高峰

(74) 专利代理机构 中国有色金属工业专利中心
11028

代理人 李迎春

(51) Int. Cl.

C22B 23/00(2006.01)

C22B 3/04(2006.01)

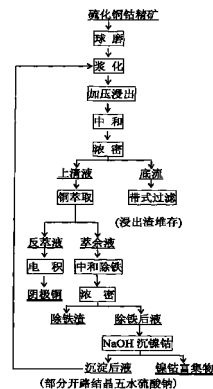
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种硫化铜钴矿中提取钴的方法

(57) 摘要

一种硫化铜钴矿中提取钴的方法，涉及一种于低品位、难处理含钴矿物原料铜钴矿中提取钴的方法。其特征在于其过程的步骤包括：(1) 将含低硫铜钴矿破碎、磨细；(2) 将磨细的矿料加水进行加压浸出；(3) 浸出后矿浆进行中和后过滤，浸出渣送入尾矿；(4) 过滤后的溶液进行铜萃取、萃取液反萃、反萃液电积得到阴极铜；(5) 萃铜余液进行中和除铁铝，中和后矿浆进行压滤分离，压滤分离渣返回步骤(3)浸出后中和工序；(6) 压滤分离液采用氢氧化钠沉钴镍，分离出沉淀为氢氧化钴镍富集物；(7) 将步骤(6)分离出沉淀后液返回步骤(2)浸出工序。本发明的方法，工艺过程简单，设备腐蚀少，实现了低硫铜钴精矿中有价金属的综合回收利用。



CN 101705371 B

1. 一种硫化铜钴矿中提取钴的方法,其特征在于其过程的步骤包括:
 - (1) 将含低硫铜钴矿破碎、磨细粒度至小于 1mm;
 - (2) 将磨细的矿料加水进行加压浸出;加压浸出过程固液得量比为 1 : 1 ~ 6,在加压釜中于 120 ~ 200℃温度下,浸出 1 ~ 6h,浸出氧分压 0.1 ~ 0.5MPa;
 - (3) 浸出后矿浆进行中和后过滤,浸出渣送入尾矿;
 - (4) 过滤后的溶液进行铜萃取、萃取液反萃、反萃液电积得到阴极铜;
 - (5) 萃铜余液进行中和除铁铝,中和后矿浆进行压滤分离,压滤分离渣返回步骤(3)浸出后中和工序;
 - (6) 压滤分离液采用氢氧化钠沉钴镍,分离出沉淀为氢氧化钴镍富集物;
 - (7) 将步骤(6)分离出沉淀后液返回步骤(2)浸出工序。
2. 根据权利要求 1 所述的一种硫化铜钴矿中提取钴的方法,其特征在于是将含低硫铜钴矿破碎、磨细粒度至小于 0.047mm。
3. 根据权利要求 1 所述的一种硫化铜钴矿中提取钴的方法,其特征在于其磨细的矿料加水进行加压浸出过程固液得量比为 1 : 3 ~ 4。
4. 根据权利要求 1 所述的一种硫化铜钴矿中提取钴的方法,其特征在于在加压釜中在 160 ~ 200℃温度下,氧气分压在 0.2 ~ 0.4MPa 条件下浸出的。
5. 根据权利要求 1 所述的一种硫化铜钴矿中提取钴的方法,其特征在于步骤(6)分离出沉淀后液的钠离子富集浓度后,进行蒸发结晶,生成五水硫酸钠。

一种硫化铜钴矿中提取钴的方法

技术领域

[0001] 一种硫化铜钴矿中提取钴的方法,涉及一种于低品位、难处理含钴矿物原料铜钴矿中提取钴的方法。

背景技术

[0002] 我国是钴资源匮乏的国家,几乎没有原生的较富集的钴矿床。目前已形成规模生产的主要是从铜镍矿和钴硫精矿中提取。

[0003] 目前,从钴硫精矿中提取钴的方法有硫酸化焙烧、氧化焙烧-烧渣氯化焙烧、细菌氧化浸出等方法。

[0004] (1) 直接硫酸化焙烧法是将含钴约 0.3%,含硫 26~35%的钴硫精矿,在温度 580~600℃下硫酸化焙烧,钴的浸出率可以达到 75%左右。酸化焙烧烟气与锌冶炼烟气混合制酸。采用这种焙烧方法的主要缺点是能力率低,只有 2.5~3.0t/m²·d。

[0005] (2) 氧化焙烧-烧渣中温氯化焙烧法是在含钴黄铁矿氧化焙烧脱硫以后的烧渣配入的氯化剂(如 NaCl)进行氯化焙烧,使钴、铜、镍等有价金属转变为可溶性盐类,而铁仍呈不溶性氧化物状态存在。采用这种焙烧方法原料是黄铁矿渣。烧渣配入食盐在多膛炉中进行氯化焙烧,焙砂渗滤浸出,浸出液除铜铁后,用氯气沉钴,氢氧化钴铸阳极电解生产含 Co99.9%的阴极钴。

[0006] (3) 氧化焙烧-烧渣硫酸化焙烧法是将钴硫精矿先在 800℃下进行氧化焙烧,然后在 680℃进行硫酸化焙烧,焙烧时加入硫酸钠以提高钴的转化率。焙砂经过浸出、浓密、洗涤后,浸出液用黄钠铁矾除铁,再通入硫化氢除铜、锌、沉钴、镍。得到的硫化钴采用高压浸出和高压氢还原技术生产纯度大于 99.8%的钴粉,全流程钴的回收率约 75%。

[0007] 由于钴硫精矿品位低,回收工艺复杂,在市场钴价较低时,生产难以为继,一些钴硫精矿仅当生产硫酸的原料使用。

[0008] (4) 生物浸出法是近些年国外开始对钴硫精矿生物冶金技术进行的研究,对于低硫铜钴镍矿,由于硫含量低,混合精矿含硫也仅只有 10%左右,无论采用硫酸化焙烧还是氧化焙烧,都无法实现自热,必须外加热量。由于含硫低,产出的二氧化硫烟气浓度较低,达不到制酸的要求,低浓度二氧化硫治理问题突出。

[0009] 低硫铜钴精矿可通过添加硫铁矿或硫磺使硫含量提高到 20%以上。若添加硫铁矿,预计混合比例在 1:1,将使各种有价金属含量降低一倍,同时由于铁含量的增加,使得在焙烧过程中生成的铁酸盐比例增大,将大大降低有价金属提取率。

[0010] 如果添加硫磺,对精矿与硫磺的均匀混合要求较高,因为硫磺与精矿比重差别较大,容易在沸腾炉内分层而造成局部温度过高,焙烧温度难以控制。

发明内容

[0011] 本发明的目的就是针对上述已有技术存在的不足,提供一种不需添加黄铁矿或硫磺,无二氧化硫产生,有效利用反应的自热,工艺过程简单,设备腐蚀少,综合回收利用效果

好的硫铜钴矿中提取钴的方法。

[0012] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的。

[0013] 一种硫化铜钴矿中提取钴的方法,其特征在于其过程的步骤包括:

[0014] (1) 将含低硫铜钴矿破碎、磨细;

[0015] (2) 将磨细的矿料加水进行加压浸出;

[0016] (3) 浸出后矿浆进行中和后过滤,浸出渣送入尾矿;

[0017] (4) 过滤后的溶液进行铜萃取、萃取液反萃、反萃液电积得到阴极铜;

[0018] (5) 萃铜余液进行中和除铁铝,中和后矿浆进行压滤分离,压滤分离渣返回步骤(3)浸出后中和工序;

[0019] (6) 压滤分离液采用氢氧化钠沉钴镍,分离出沉淀为氢氧化钴镍富集物;

[0020] (7) 将步骤(6)分离出沉淀后液返回步骤(2)浸出工序。

[0021] 本发明的一种硫化铜钴矿中提取钴的方法,其特征于是将含低硫铜钴矿破碎、磨细粒度至小于1mm。

[0022] 本发明的一种硫化铜钴矿中提取钴的方法,其特征在于其磨细的矿料加水进行加压浸出过程固液得量比为1:1~6,在加压釜中于120~200℃温度下,浸出1~6h,浸出氧分压0.1~0.5MPa。

[0023] 本发明的一种硫化铜钴矿中提取钴的方法,其特征于是将含低硫铜钴矿破碎、磨细粒度至小于0.047mm。

[0024] 本发明的一种硫化铜钴矿中提取钴的方法,其特征在于其磨细的矿料加水进行加压浸出过程固液得量比为1:3~4。

[0025] 本发明的一种硫化铜钴矿中提取钴的方法,其特征在于在加压釜中在160~200℃温度下,氧气分压在0.2~0.4MPa条件下浸出的。

[0026] 本发明的一种硫化铜钴矿中提取钴的方法,其特征在于步骤(6)分离出沉淀后液的钠离子富集浓度后,进行蒸发结晶,生成五水硫酸钠。

[0027] 本发明的方法,采用湿法加压浸出工艺处理低硫铜钴矿,不需添加黄铁矿或硫磺,无二氧化硫产生,而且精矿中所含硫可以实现反应的自热;工艺过程简单,设备腐蚀少,实现了低硫铜钴精矿中有价金属的综合回收利用。

附图说明

[0028] 图1为本发明方法的原则流程图。

具体实施方式

[0029] 一种硫化铜钴矿中提取钴的方法,其过程的步骤包括:

[0030] (1) 将含低硫铜钴矿破碎、磨细;

[0031] (2) 将磨细的矿料加水进行加压浸出;

[0032] (3) 浸出后矿浆进行中和后过滤,浸出渣送入尾矿;

[0033] (4) 过滤后的溶液采用已有工艺进行铜萃取、萃取液反萃、反萃液电积得到阴极铜;

[0034] (5) 萃铜余液采用已有工艺进行中和除铁铝,中和后矿浆进行压滤分离,压滤分离

渣返回步骤 (3) 浸出后中和工序；

[0035] (6) 压滤分离液采用已有工艺进行氢氧化钠沉钴镍，分离出沉淀为氢氧化钴镍富集物；

[0036] (7) 将步骤 (6) 分离出沉淀后液返回步骤 (2) 浸出工序。

[0037] 本发明的一种硫铜钴矿中提取钴的方法，硫铜钴矿指矿中硫含量低于 15%，反应可实现自热；初始硫酸浓度为 0，当沉钴镍后液中的钠离子富集到一定浓度后，进行蒸发结晶，生成五水硫酸钠。实现废水的无污染排放。

[0038] 用以下非限定性实施例对本发明的方法作进一步的说明，以有助于理解本发明的内容及其优点，而不作为对本发明保护范围的限定，本发明的保护范围由权利要求书决定。

[0039] 实施例 1

[0040] 将含钴 1.15%，镍 0.44%，铜 3.16%，铁 14.59%，硫 10.18% 的精矿球磨至小于 0.047mm 占 95%，与水混合按固液比 1 : 5，初始酸度 0，在加压釜中于 190℃ 反应 3h，氧分压 0.4MPa，钴的浸出率可达 99.2%，镍的浸出率 98.7%，铜的浸出率达 98.9%。浸出矿浆采用石灰石中和后过滤，滤渣送入尾矿，滤液进入萃铜工序。滤液采用已有工艺进行铜萃取、电积，得到阴极铜。萃铜后的余液采用已有的工艺进行中和除铁铝、氢氧化钠沉镍钴，可以得到氢氧化镍钴富集物。此富集物采用已有生产工艺得到电钴、电镍等产品。

[0041] 实施例 2

[0042] 将含钴 1.15%，镍 0.44%，铜 3.16%，铁 14.59%，硫 10.18% 的精矿球磨至小于 0.047mm 占 95%，与水混合按固液比 1 : 4，初始酸度 0，在加压釜中于 180℃ 反应 3h，氧分压 0.4MPa，钴的浸出达到 98.7%，镍的浸出率 98.1%，铜的浸出率达 97.0%。浸出矿浆采用石灰石中和后过滤，滤渣送入尾矿，滤液进入萃铜工序。滤液采用已有工艺进行铜萃取、电积，得到阴极铜。萃铜后的余液采用已有的工艺进行中和除铁铝、氢氧化钠沉镍钴，可以得到氢氧化镍钴富集物。此富集物采用已有生产工艺得到电钴、电镍等产品。

[0043] 实施例 3

[0044] 将含钴 1.15%，镍 0.44%，铜 3.16%，铁 14.59%，硫 10.18% 的精矿球磨至小于 0.047mm 占 95%，与水混合按固液比 1 : 4，初始酸度 0，在加压釜中于 160℃ 反应 3h，氧分压 0.4MPa，加入 2.7% 的 CaO (以精矿量计)，钴的浸出率为 91.3%，镍的浸出率 88.7%，铜的浸出率达 91.1%。浸出矿浆采用石灰石中和后过滤，滤渣送入尾矿，滤液进入萃铜工序。滤液采用已有工艺进行铜萃取、电积，得到阴极铜。萃铜后的余液采用已有的工艺进行中和除铁铝、氢氧化钠沉镍钴，可以得到氢氧化镍钴富集物。此富集物采用已有生产工艺得到电钴、电镍等产品。

[0045] 实施例 4

[0046] 将含钴 1.15%，镍 0.44%，铜 3.16%，铁 14.59%，硫 10.18% 的精矿球磨至小于 0.047mm 占 95%，与水混合按固液比 1 : 4，初始酸度 0，在加压釜中于 160℃ 反应 3h，氧分压 0.4MPa，加入 5.8% 的 CaO (以精矿量计)，钴的浸出率为 95.4%，镍的浸出率 93.8%，铜的浸出率达 91.7%。浸出矿浆采用石灰石中和后过滤，滤渣送入尾矿，滤液进入萃铜工序。滤液采用已有工艺进行铜萃取、电积，得到阴极铜。萃铜后的余液采用已有的工艺进行中和除铁铝、氢氧化钠沉镍钴，可以得到氢氧化镍钴富集物。此富集物采用已有生产工艺得到电钴、电镍等产品。

[0047] 实施例 5

[0048] 将含钴 1.15%，镍 0.44%，铜 3.16%，铁 14.59%，硫 10.18% 的精矿球磨至小于 0.047mm 占 95%，与水混合按固液比 1 : 4，初始酸度 0，在加压釜中于 160℃ 反应 3h，氧分压 0.4MPa，加入 5.8% 的 CaO（以精矿量计），钴的浸出率为 98.7%，镍的浸出率 98.1%，铜的浸出率达 97.0%。浸出矿浆采用石灰石中和后过滤，滤渣送入尾矿，滤液进入萃铜工序。滤液采用已有工艺进行铜萃取、电积，得到阴极铜。萃铜后的余液采用已有的工艺进行中和除铁铝、氢氧化钠沉镍钴，可以得到氢氧化镍钴富集物。此富集物采用已有生产工艺得到电钴、电镍等产品。

[0049] 实施例 6

[0050] 将含钴 1.15%，镍 0.44%，铜 3.16%，铁 14.59%，硫 10.18% 的精矿球磨至小于 0.047mm 占 95%，与水混合按固液比 1 : 4，初始酸度 0，在加压釜中于 160℃ 反应 3h，氧分压 0.4MPa，加入 7.9% 的 CaO（以精矿量计），钴的浸出率为 80.0%，镍的浸出率 82.9%，铜的浸出率达 69.6%。浸出矿浆采用石灰石中和后过滤，滤渣送入尾矿，滤液进入萃铜工序。滤液采用已有工艺进行铜萃取、电积，得到阴极铜。萃铜后的余液采用已有的工艺进行中和除铁铝、氢氧化钠沉镍钴，可以得到氢氧化镍钴富集物。此富集物采用已有生产工艺得到电钴、电镍等产品。

[0051] 实施例 7

[0052] 将含钴 1.15%，镍 0.44%，铜 3.16%，铁 14.59%，硫 10.18% 的精矿球磨至小于 0.047mm 占 95%，与水混合按固液比 1 : 4，初始酸度 0，在加压釜中于 180℃ 反应 3h，氧分压 0.3MPa，钴的浸出率为 98.5%，镍的浸出率 97.3%，铜的浸出率达 97.1%。浸出矿浆采用石灰石中和后过滤，滤渣送入尾矿，滤液进入萃铜工序。滤液采用已有工艺进行铜萃取、电积，得到阴极铜。萃铜后的余液采用已有的工艺进行中和除铁铝、氢氧化钠沉镍钴，可以得到氢氧化镍钴富集物。此富集物采用已有生产工艺得到电钴、电镍等产品。

[0053] 实施例 8

[0054] 将含钴 0.68%，镍 0.23%，铜 1.85%，铁 12.76%，硫 6.17% 的精矿球磨至小于 0.047mm 占 95%，与水混合按固液比 1 : 4，初始酸度 0，在加压釜中于 180℃ 反应 3h，氧分压 0.4MPa，钴的浸出率为 96.8%，镍的浸出率 91.4%，铜的浸出率达 95.1%。浸出矿浆采用石灰石中和后过滤，滤渣送入尾矿，滤液进入萃铜工序。滤液采用已有工艺进行铜萃取、电积，得到阴极铜。萃铜后的余液采用已有的工艺进行中和除铁铝、氢氧化钠沉镍钴，可以得到氢氧化镍钴富集物。此富集物采用已有生产工艺得到电钴、电镍等产品。

[0055] 实施例 9

[0056] 将含钴 0.68%，镍 0.23%，铜 1.85%，铁 12.76%，硫 6.17% 的精矿球磨至小于 0.047mm 占 95%，与水混合按固液比 1 : 4，初始酸度 60g/L，在加压釜中于 160℃ 反应 3h，氧分压 0.4MPa，钴的浸出率为 31.1%，镍的浸出率 4.4%，铜的浸出率达 93.8%。浸出矿浆采用石灰石中和后过滤，滤渣送入尾矿，滤液进入萃铜工序。滤液采用已有工艺进行铜萃取、电积，得到阴极铜。萃铜后的余液采用已有的工艺进行中和除铁铝、氢氧化钠沉镍钴，可以得到氢氧化镍钴富集物。此富集物采用已有生产工艺得到电钴、电镍等产品。

[0057] 实施例 10

[0058] 将含钴 0.68%，镍 0.23%，铜 1.85%，铁 12.76%，硫 6.17% 的精矿球磨至小于

0.047mm 占 80%，与水混合按固液比 1：4，初始酸度 60g/L，在加压釜中于 160℃反应 3h，氧分压 0.4MPa，钴的浸出率为 44.5%，镍的浸出率 20.1%，铜的浸出率达 93.7%。浸出矿浆采用石灰石中和后过滤，滤渣送入尾矿，滤液进入萃铜工序。滤液采用已有工艺进行铜萃取、电积，得到阴极铜。萃铜后的余液采用已有的工艺进行中和除铁铝、氢氧化钠沉镍钴，可以得到氢氧化镍钴富集物。此富集物采用已有生产工艺得到电钴、电镍等产品。

[0059] 实施例 11

[0060] 将含钴 0.68%，镍 0.23%，铜 1.85%，铁 12.76%，硫 6.17% 的精矿球磨至小于 0.047mm 占 95%，与水混合按固液比 1：4，初始酸度 0，在加压釜中于 160℃反应 3h，氧分压 0.4MPa，钴的浸出率为 94.6%，镍的浸出率 90.8%，铜的浸出率达 94.1%。浸出矿浆采用石灰石中和后过滤，滤渣送入尾矿，滤液进入萃铜工序。滤液采用已有工艺进行铜萃取、电积，得到阴极铜。萃铜后的余液采用已有的工艺进行中和除铁铝、氢氧化钠沉镍钴，可以得到氢氧化镍钴富集物。此富集物采用已有生产工艺得到电钴、电镍等产品。

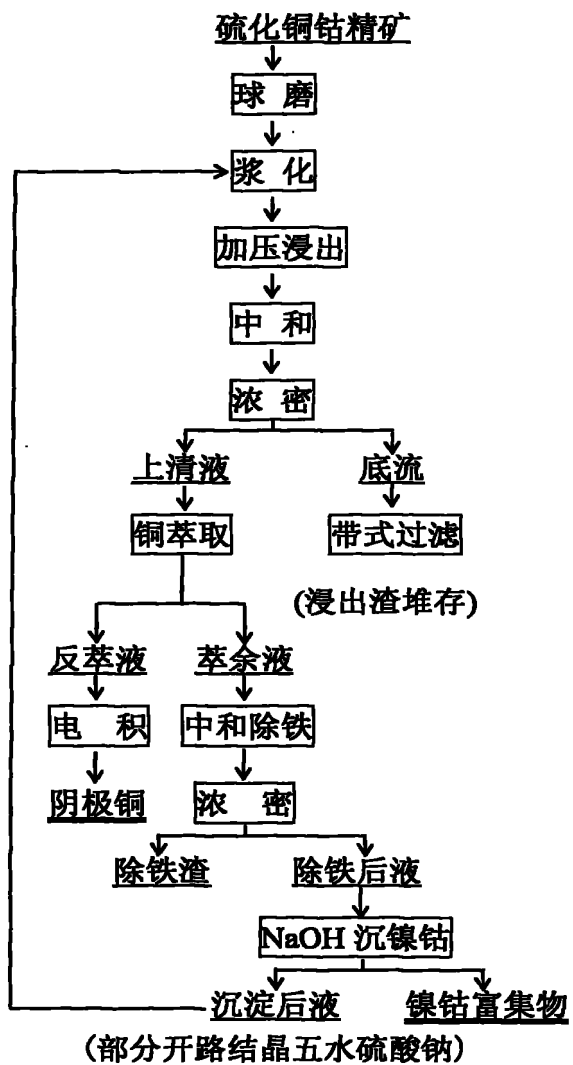


图 1