

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22B 3/10 (2006.01)

C22B 3/22 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510062016.6

[43] 公开日 2006年7月12日

[11] 公开号 CN 1800422A

[22] 申请日 2005.12.13

[21] 申请号 200510062016.6

[71] 申请人 浙江盈联科技有限公司

地址 321300 浙江省永康市江南街道白云生
产基地浙江盈联科技有限公司

[72] 发明人 陈刚 冯德茂 应明明

[74] 专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有限公
司

代理人 李德强

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

一种处理钴铜合金的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种处理钴铜合金的方法，它包括以下步骤：(1)机械活化工序：首先将钴铜合金送入球磨机进行粗磨，然后再送入管磨机进行细磨，通过二段磨后使钴铜合金粉末具有高的内能、表面能和高的比表面积，进而使钴铜合金粉末具有高的反应活性；(2)浸出工序：将钴铜合金粉末料浆加入反应浸出槽，按一定的比例加入水、盐酸，在催化与氧化条件下加热搅拌，使钴铜合金中的钴、铜有价金属 90% - 99% 浸出进入溶液；(3)磁选分离工序：通过弱磁选机将浸出料浆中未反应的少量残余钴铜合金与料浆分离，磁选后的料浆通过过滤固液分离，即可得到富含钴、铜的溶液；该方法具有工艺流程短、生产成本低、钴铜浸出率和实收率高等优点。

1、一种处理钴铜合金的方法，其特征是：它包括以下步骤：

(1)、机械活化工序：首先将钴铜合金送入球磨机或雷蒙磨进行粗磨，然后再送入管磨机或震动磨或机械搅拌磨进行细磨，通过二段磨后使钴铜合金粉末具有高的内能和表面能以及高的比表面积，进而使钴铜合金粉末具有高的反应活性；

(2)、浸出工序：将经过机械活化的钴铜合金粉末或料浆加入反应槽，按一定的比例和操作程序加入水、盐酸、催化剂、氧化剂，在加热、搅拌条件下，使钴铜合金中的钴、铜有价金属 90%—99%浸出进入溶液；

(3)、磁选分离工序：利用钴铜合金与浸出渣不同的磁特性，通过弱磁选机将浸出料浆中未反应的少量残余钴铜合金与料浆分离，磁选后的料浆通过布氏漏斗过滤，使固液分离，即可得到富含钴、铜的溶液。

2、根据权利要求 1 所述的一种处理钴铜合金的方法，其特征是：经过机械活化的钴铜合金粉末的平均粒径在 $10\mu\text{m}$ — $150\mu\text{m}$ 之间。

3、根据权利要求 1 所述的一种处理钴铜合金的方法，其特征是：反应槽内的液固比为 3：1—12：1。

4、根据权利要求 1 所述的一种处理钴铜合金的方法，其特征是：盐酸的加入量为理论量的 75%—150%，反应终点的 pH 值控制在 2.0—4.5 之间。

5、根据权利要求 1 所述的一种处理钴铜合金的方法，其特征是：浸出工序的反应温度控制在 65°C — 95°C 之间，反应时间控制在 200min—900min 之间。

6、根据权利要求 1 所述的一种处理钴铜合金的方法，其特征是：所述的催化剂为含有卤素元素的无机盐中的至少一种，所述的无机盐为氯化钾、氯化钠、氯化铁、氯化亚铁、氯化铜、氯化铵、氯酸钠、氟化钠、氟化铵、氟化氢铵，催化剂浓度控制不大于 150g/L。

7、根据权利要求 1 所述的一种处理钴铜合金的方法，其特征是：所述的氧化剂为空气、氧气中的至少一种，其流量控制在每立方米料浆 0.2—2.0 立方米。

8、根据权利要求 1 所述的一种处理钴铜合金的方法，其特征是：磁选出的少量残余钴铜合金返回到机械活化工序或浸出工序。

一种处理钴铜合金的方法

技术领域

本发明涉及一种处理钴铜合金的方法，特别是一种用湿法处理钴铜合金的方法。

背景技术

钴铜合金是生产金属钴和各种钴产品的重要原料，俗称钴白合金或钴红合金或钴 AB 合金，主要产自非洲。钴铜合金通过电炉还原熔炼氧化铜钴精矿及含钴的铜炉渣制得，一般含钴：10%-40%，铜：10%-50%，铁：5%-50%，镍：0.1%-5%，锰：0.1%-5%。这种合金原料处理难度较大，主要问题是钴、铜的收率低、成本高、工艺流程长。

目前处理钴铜合金的方法主要有：

1、电溶法：在电解槽中以钴铜合金原料为阳极，在硫酸或盐酸体系中通过电解使钴、铜从阳极上溶解进入溶液，锰、铁、镍也一同溶解进入溶液。该方法电流效率较低、电耗较高，钴的回收率较低。

2、硫化浸出法：将钴铜合金原料在 1300℃-1400℃ 温度下加硫或硫化物（如硫铁矿）硫化，氧化吹炼除铁后，得到 Co-Cu 冰铈经高压浸出得到含钴、铜的溶液。该方法产能大、工艺流程长、能耗高，钴、铜的总收率较低。

3、高温高压浸出法：用硫酸或盐酸通过一段常压浸出和一段高温高压浸出，使钴铜合金中的钴、铜浸出进入溶液。该方法工艺流程长、设备复杂，必须解决高温、高压条件下设备的防腐问题。

4、氯气浸出法：该方法是在密闭的反应器中进行，将钴铜合金和盐酸加入反应器后，通入氯气进行氧化溶解。该方法钴、铜、铁的浸

出率较高(矿冶, 1997, Vol16(1): 67—69), 但设备复杂, 设备防腐和环保要求高。

5、直接酸浸法: 用硫酸、盐酸或硝酸或其中的二种组成混合酸进行浸出。该方法在常压下, 反应速度慢, 浸出过程效率不高, 而且工艺流程长, 生产成本低。

此外, 上述各种方法, 由于大量的铁也同时浸出进入浸出液, 后序的除铁过程将导致钴、铜的损失, 直接影响钴、铜的回收率。

发明内容

为克服现有处理方法存在的上述不足, 本发明提供一种工艺流程短、生产成本低、钴铜浸出率和实收率高的一种处理钴铜合金的方法。本发明解决其技术问题所采用的技术方案是, 它包括以下步骤:

(1)、机械活化工序: 首先将钴铜合金送入球磨机或雷蒙磨进行粗磨, 然后再送入管磨机或震动磨或机械搅拌磨进行细磨, 通过二段磨后使钴铜合金粉末具有高的内能、表面能和高的比表面积, 进而使钴铜合金粉末具有高的反应活性;

(2)、浸出工序: 将经过机械活化的钴铜合金粉末或料浆加入反应槽, 按一定的比例和操作程序加入水、盐酸、催化剂、氧化剂, 在加热、搅拌条件下, 使钴铜合金中的钴、铜有价金属 90%—99%浸出进入溶液;

(3)、磁选分离工序: 利用钴铜合金与浸出渣不同的磁特性, 通过弱磁选机将浸出料浆中未反应的少量残余钴铜合金与料浆分离, 磁选后的料浆通过布氏漏斗过滤, 使固液分离, 即可得到富含钴、铜的溶液。

经过机械活化的钴铜合金粉末的平均粒径在 $10\mu\text{m}$ — $150\mu\text{m}$ 之间。

反应槽内的液固比为 3: 1—12: 1。

盐酸的加入量为理论量的 75%—150%, 反应终点的 pH 值控制在 2.0—4.5 之间。

浸出工序的反应温度控制在 65°C — 95°C 之间，反应时间控制在 200min — 900min 之间。

所述的催化剂为含有卤素元素的无机盐中的至少一种，所述的无机盐为氯化钾、氯化钠、氯化铁、氯化亚铁、氯化铜、氯化铵、氯酸钠、氟化钠、氟化铵、氟化氢铵，催化剂浓度控制不大于 150g/L 。

所述的氧化剂为空气、氧气中的至少一种，其流量控制在每立方米料浆 0.2 — 2.0 立方米。

磁选出的少量残余钴铜合金返回到机械活化工序或浸出工序。

采用上述方法后，有如下特点：一是工艺流程短，在常压条件下，即可使钴铜合金中钴、铜的浸出率达到 90% — 99% ，合金中的铁则以氧化铁或针铁矿的形态留在浸出渣中；二是操作简单，易于控制；三是浸出反应速度较快，浸出作业效率较高；四是钴和铜的浸出率高，钴和铜的实收率高；五投资省，生产成本较低。

具体实施方式

下面结合具体实施方案对本发明的主要工艺过程进行简述：它包括以下步骤：

(1)、机械活化工序：首先将钴铜合金送入球磨机或雷蒙磨进行粗磨，然后再送入管磨机或震动磨或机械搅拌磨进行细磨，通过二段磨后使钴铜合金粉末具有高的内能、表面能和高的比表面积，进而使钴铜合金粉末具有高的反应活性；经过机械活化的钴铜合金粉末的平均粒径在 $10\mu\text{m}$ — $150\mu\text{m}$ 之间。

(2)、浸出工序：首先将经过机械活化的钴铜合金粉末或料浆加入反应槽，接着按反应槽内的液固比 $3:1$ — $12:1$ 加入水；按理论量的 75% — 150% 加入盐酸；按不大于 150g/L 的量加入催化剂，催化剂至少是含有卤元素无机盐的一种，也可以是几种的组合，所述的无机盐可以为氯化钾、氯化钠、氯化铁、氯化亚铁、氯化铜、氯化铵、氯酸钠、氟化钠、氟化铵、氟化氢铵；然后进行搅拌，搅拌浆的转速为 80

—350 转/分；吹入空气或氧气，流量控制在每立方米料浆 0.2—2.0 立方米；用蒸汽或电将料浆加热至 65℃—95℃ 之间；反应时间控制在 300min—900min 之间；通过控制反应槽内反应物料的相对量或加入中和剂，控制反应终点的 pH 值，pH 值控制在 2.0—4.5 之间，使钴铜合金中的钴、铜有价金属 90%—99% 浸出进入溶液。

在催化氧化浸出过程上，钴铜合金与盐酸可一次性加入也可以分批加入；催化剂的加入量与钴铜合金的机械活化的程度和浸出液的离子强度有关；机械活化的程度良好时，可少加或不加，过量的催化剂可以引起合金的钝化；氧化剂空气或氧气的鼓入量在反应的初期、中期和后期可有所不同，氧化剂应在反应槽内均匀分散，保证与料液的充分接触。

(3)、磁选分离工序：磁选是简化浸出操作、加快浸出速度和保证钴、铜实收率的重要手段；钴铜合金具有较强的铁磁性，而浸出渣没有，利用钴铜合金与浸出渣的磁特性不同，通过弱磁选机将浸出料浆中未反应的少量残余钴铜合金与料浆分离；磁选出的钴铜合金返回至机械活化工序或浸出工序；经过磁选后的料浆通过布氏漏斗过滤，使固液分离，即可得到富含钴、铜的溶液。通过磁选很好地解决了反应槽内反应物料的化学平衡引起的一系列问题。因为，一是反应槽内的钴铜合金粉末与盐酸加入量很难做到正好按等当量化学反应的剂量加入，即使做到或是在等当量附近，在反应接近终点时速度也很慢；二是为了加快反应速度，必须使反应浸出槽内钴铜合金或盐酸的其中之一过量；三是为了保证钴、铜的浸出率，必须加入过量的盐酸，而过量的盐酸将给反应过程 pH 值的控制增加难度，物料消耗也将增加。

为了防止大量的铁也同时浸出进入浸出液，可通过催化剂、氧化剂和盐酸的加入量以及反应温度和反应时间来控制钴铜合金中铁的浸出；采用上述方法后，铁的浸出率小于 1.0%，浸出液中铁的含量可控制在 0.5g/L 以下，最低可达到 5PPm。

下面用主要成份为钴 28.7%、铜 26.3%、铁 23.5%、镍 1.08%、锰 0.89%的钴铜合金进行举例说明。

实施例一 取钴铜合金 1000 克放入球磨机磨 90 分钟，然后再进行震动磨 120 分钟，平均粒径为 47 微米。称取该合金 80 克，氯化铵 80 克，氯化铁 20 克，36%盐酸 133 毫升，加水 500 毫升，升温加热到 87 度，通入空气（流量为 1.2 升/分），在搅拌条件下反应 8 小时，反应终点 pH 值为 3.5。然后将料浆进行磁选、过滤。磁选出未反应的残余钴铜合金 2.6 克，得到的浸出液含钴 26.9 克/升，铜 24.8 克/升，铁 0.06 克/升。浸出渣含钴 0.42 克，铜 0.30 克。钴的浸出率为 94.3%，铜的浸出率为 95.2%。钴的实收率为 98.0%，铜的实收率为 98.3%。

实施例二 取钴铜合金 1000 克放入球磨机磨 90 分钟，然后再进行震动磨 120 分钟，平均粒径为 47 微米。称取该合金 80 克，氯化铵 50 克，氟化钠 30 克，36%盐酸 133 毫升，加水 500 毫升，升温加热到 87 度，通入空气（流量为 1.2 升/分），在搅拌条件下反应 8 小时，反应终点 pH 值为 3.5。然后将料浆进行磁选、过滤。磁选出未反应的残余钴铜合金 2.1 克，得到的浸出液含钴 32.8 克/升，铜 27.6 克/升，铁 0.08 克/升。浸出渣含钴 0.31 克，铜 0.33 克。钴的浸出率为 95.8%，铜的浸出率为 95.5%。钴的实收率为 98.4%，铜的实收率为 98.2%。

实施例三 取钴铜合金 1000 克放入球磨机磨 90 分钟，然后再进行震动磨 120 分钟，平均粒径为 47 微米。称取该合金 160 克，氯化铵 50 克，氟化钠 30 克，氯化铁 20 克，36%盐酸 266 毫升，加水 500 毫升，升温加热到 87 度，通入空气（流量为 1.5 升/分），在搅拌条件下反应 6.5 小时后，缓慢加入 5%的氢氧化钠溶液至 pH 值为 4.0，继续反应 45 分钟。然后将料浆进行磁选、过滤。磁选出未反应的残余钴铜合金 3.5 克，得到的浸出液含钴 57.2 克/升，铜 50.0 克/升，铁 0.005 克/升。浸出渣含钴 0.39 克，铜 0.77 克。钴的浸出率为 96.6%，铜的浸出率为 95.6%。钴的实收率为 98.9%，铜的实收率为 97.3%。

实施例四 钴铜合金 1000 克放入球磨机磨 90 分钟，然后再进行

震动磨 120 分钟，平均粒径为 47 微米。称取该合金 135 克及磁选出浸出料浆中未反应钴铜合金 25 克，氯化铵 50 克，氟化钠 30 克，氯化铁 20 克，36%盐酸 266 毫升，加水 500 毫升，升温加热到 87 度，通入空气（流量为 1.5 升/分），在搅拌条件下反应 6.5 小时，缓慢加入氨气至 pH 值为 4.0，继续反应 45 分钟。然后将料浆进行磁选、过滤。磁选出未反应的残余钴铜合金 4.2 克，得到的浸出液含钴 54.2 克/升，铜 51.3 克/升，铁 0.006 克/升。浸出渣含钴 0.15 克，铜 0.83 克。钴的浸出率为 96.7%，铜的浸出率为 94.4%。钴的实收率为 99.2%，铜的实收率为 97.5%。