



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101781716 B

(45) 授权公告日 2011.06.29

(21) 申请号 201010301358.X

(22) 申请日 2010.02.08

(73) 专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号

(72) 发明人 李光辉 姜涛 饶明军 李骞  
杨永斌 张元波 郭宇峰 范晓慧  
陈许玲 许斌 黄柱成 白国华  
袁礼顺 曾精华 黄晴晴

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所  
43114  
代理人 邓建辉

(51) Int. Cl.  
G22B 23/00 (2006.01)  
G22B 3/08 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 101255494 A, 2008.09.03, 说明书第 1-4 页.

CN 101298638 A, 2008.11.05, 说明书第 1-4 页.

AU 2006101059, 2006.12.08, 说明书第 1-10 页.

刘瑶等. 腐植土层镍红土矿常压硫酸浸出. 《有色矿冶》. 2008, 第 24 卷 (第 2 期), 第 34-36 页、45 页.

周晓文等. 从红土镍矿中提取镍的技术研究现状及展望. 《四川有色金属》. 2008, (第 1 期), 第 18-22 页.

罗仙平等. 酸浸法从含镍蛇纹石中提取镍的研究. 《有色金属(冶炼部分)》. 2006, (第 4 期), 第 28-30 页、42 页.

审查员 张艳艳

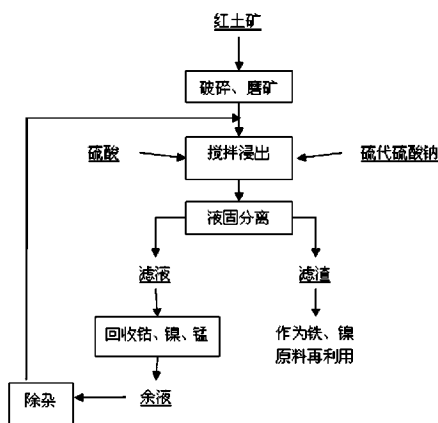
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种从红土矿中常压浸出提钴的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从红土矿中常压浸出提钴的方法,将红土矿矿石预先破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占质量百分含量 80% 以上,再与硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液按 1 : 2 ~ 1 : 10 的固液质量比于 25 ~ 90℃ 温度下搅拌浸出 5 ~ 120min,使 90% 以上的钴溶出进入溶液,经固液分离后从滤液中回收钴,所述的硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液中硫酸的质量百分浓度为 1% ~ 8%、硫代硫酸钠的浓度为 1 ~ 10g/L。本发明适用于处理高钴含量的红土矿,特别是钴、锰矿物紧密共生的褐铁矿型红土矿。本发明在常压条件下浸出,金属浸出选择性强、效率高、流程短、生产成本低、环境污染小,为从蕴藏丰富的褐铁矿型红土矿中提取钴和其它金属提供了一种经济、高效的 处理方法,具有广阔的推广应用前景。



CN 101781716 B

1. 一种从红土矿中常压浸出提钴的方法,其特征在于:将红土矿矿石预先破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占质量百分含量 80%以上,再与硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液按 1 : 2 ~ 1 : 10 的固液质量比于 25 ~ 90℃温度下搅拌浸出 5 ~ 120min,使钴溶出进入溶液,经固液分离后从滤液中回收钴,所述的硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液中硫酸的质量百分浓度为 1%~ 8%、硫代硫酸钠的浓度为 1 ~ 10g/L。

2. 根据权利要求 1 所述的从红土矿中常压浸出提钴的方法,其特征在于:红土矿矿石与硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液按 1 : 2 ~ 1 : 5 的固液质量比于 50 ~ 90℃温度下搅拌浸出 20 ~ 120min,所述的硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液中硫酸的质量百分浓度为 5%~ 8%、硫代硫酸钠的浓度为 2 ~ 5g/L。

## 一种从红土矿中常压浸出提钴的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种从红土矿中提钴的方法,特别涉及一种从钴、锰矿物紧密共生的褐铁矿型红土矿中选择性常压浸出钴的方法。

### 背景技术

[0002] 钴是重要的战略金属,具有优良的物理、化学和机械性能,是生产耐高温、耐腐蚀、高强度和强磁性等材料的重要原料,也是高性能材料制备的关键原料之一,广泛应用于航天航空、电子电池、陶瓷及磁性合金等高科技领域中。目前世界钴的年消费量约为 31 万 t,随着硬质合金、陶瓷尤其是电池工业的迅猛发展,钴的需求急剧增加。我国钴资源紧缺,探明储量仅 58.3 万吨。目前,我国每年钴消费量达 2000 ~ 2300t,年产钴约为 700t,60%以上需靠进口补充。

[0003] 据统计,世界陆地钴资源 80%以上赋存于含镍红土矿床中,现有的红土矿处理工艺一般将钴作为镍的副产品加以回收,因而从红土矿产出的钴只占世界钴产量的很少一部分。随着世界对钴需求的日益增加,如何有效利用红土矿中的钴将日益重要。

[0004] 红土矿是含镍橄榄岩在热带或亚热带地区经过风化淋滤变质而成的。风化过程一般产生层状沉积,在表面附近存在着完全或彻底的风化产物,随着深度增加渐变为程度较轻的风化产物,并最后在某深度处终止为未风化的岩石。由此,红土矿一般可分为褐铁矿型和腐泥土型两种,钴主要分布于褐铁矿型红土矿层,且多伴生于氧化锰矿物中,而腐泥土型红土矿中钴含量低。

[0005] 现有红土矿处理工艺中,腐泥土型红土矿主要采用电炉还原熔炼镍铁或硫化熔炼镍钨工艺回收镍,而钴未得以回收利用。褐铁矿型红土矿主要采用加压酸浸或还原焙烧-氨浸工艺处理,还原焙烧-氨浸工艺中钴的回收率比较低(通常不到 40%),而加压酸浸工艺虽然钴浸出率很高( $\geq 90\%$ ),但是该工艺高温、高压、高酸浓度的工艺特点,对设备等要求高,投资大、生产成本低。虽然把红土矿中的钴作为镍的副产品回收,并制备成高价值的钴产品,可以大幅降低镍的生产成本,但现有加压酸浸工艺仍只适合处理镍含量较高的腐泥土型红土矿(含镍 $\geq 1.5\%$ ),致使占红土矿总量 70%、含镍品位 1%左右、含钴 0.1 ~ 0.3%的中低镍品位褐铁矿型红土矿未得到有效的利用。

### 发明内容

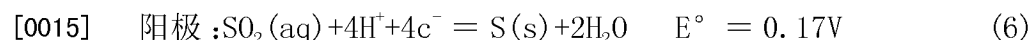
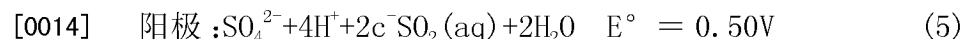
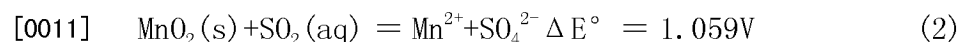
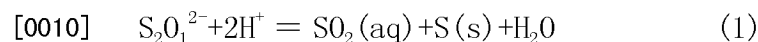
[0006] 式 1)74mmdd 本发明所要解决的技术问题是提供一种工艺简单、能耗低、回收率高、投资小、生产成本低从红土矿中常压浸出提钴的方法。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明提供的从红土矿中常压浸出提钴的方法,将红土矿矿石预先破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占质量百分含量 80%以上,再与硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液按 1 : 2 ~ 1 : 10 的固液质量比于 25 ~ 90℃温度下搅拌浸出 5 ~ 120min,使 90%以上的钴溶出进入溶液,经固液分离后从滤液中回收钴,所述的硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液中硫酸的质量百分浓度为 1% ~ 8%、硫代硫酸钠的浓度为 1 ~ 10g/L。固液分

离后从滤液中回收钴,滤渣则可作为含铁、镍原料进一步加以利用。

[0008] 本发明的优选是:红土矿矿石与硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液按 1 : 2 ~ 1 : 5 的固液质量比于 50 ~ 90℃ 温度下搅拌浸出 20 ~ 120min,所述的硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液中硫酸的质量百分浓度为 5% ~ 8%、硫代硫酸钠的浓度为 2 ~ 5g/L。

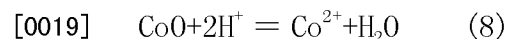
[0009] 本发明的原理在于:酸性条件下硫代硫酸盐发生歧化反应生成二氧化硫和单质硫(式 1),所产生的二氧化硫和单质硫与矿石中的软锰矿发生如式(2)、(3)所示的氧化还原反应。其中式(2)由半电池反应(4)、(5),式(3)由半电池反应(4)、(6)组合而成。



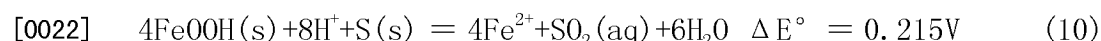
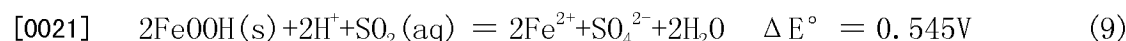
[0016] 由此,可得总反应如式(7)所示:



[0018] 式(7)表明,红土矿中的锰矿物在酸性硫代硫酸盐作用下发生还原溶解,随着软锰矿的溶解,赋存于软锰矿中的钴得以浸出(式 8)。



[0020] 低酸浓度条件下,针铁矿的反应性较弱,因而,赋存于针铁矿中的镍难以大量浸出。同时,由于在酸性条件下针铁矿被  $SO_2$ 、S 还原的反应电位差分别为 0.545V(式 9)、0.215V(式 10),远低于软锰矿与  $SO_2$ 、S 反应的电位差,因此,  $SO_2$  和 S 还原针铁矿释放镍的作用相对较弱。



[0023] 常压浸出因其工艺简单、能耗低、投资少等优点越来越受到人们的重视。褐铁矿型红土矿中的镍主要以类质同像形式存在于针铁矿晶格中,理想的镍浸出率需要完全溶解针铁矿晶粒以释放其中的镍,而在常压条件下,需要大量的酸及较长的浸出时间才能完全溶解针铁矿晶粒。而褐铁矿型红土矿中的钴主要以类质同像形式存在于氧化锰矿物中,由于高价锰矿物具有氧化性,若在浸出过程中添加有效的还原剂,则可在常压条件下快速溶解锰矿物,同时使锰矿物中赋存的钴得到浸出。

[0024] 因此,常压条件下以酸性硫代硫酸钠溶液作浸出剂,可选择性地浸出红土矿中的钴,钴的浸出速度快、浸出率高,铁、镍仅少量被浸出而富集于浸出渣中,可以作为含镍、铁原料得到进一步的利用。

[0025] 本发明适用于高钴含量的红土矿,特别是钴、锰矿物紧密共生的褐铁矿型红土矿。与高压酸浸工艺相比,本发明在常压条件下浸出,浸出金属钴的选择性强、速度快、浸出率高,工艺流程短、成本低、污染小。

## 附图说明

[0026] 图 1 为本发明的工艺流程示意图。

### 具体实施方式

[0027] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细说明。

[0028] 红土矿原料性质：

[0029] 所用红土矿试样的主要化学成分如下表所示：

	TFe	Ni	Co	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	MgO	烧损
[0030]	43.95	1.03	0.13	4.25	9.72	1.25	0.98	15.2

[0031] [对照例]

[0032] 对照例 1：参见图 1，将红土矿矿石预先破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占 90%（质量百分含量）以上，与 8%（质量百分浓度）的硫酸溶液按 1：10 的固液比（质量比）混合，在 90℃ 温度下搅拌浸出 120min，钴的浸出率为 29.5%，镍的浸出率为 33.9%，铁的浸出率为 32.6%。

[0033] 对照例 2：参见图 1，将红土矿矿石预先破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占 90%（质量百分含量）以上，与 10g/L 硫代硫酸钠溶液按 1：10 的固液比（质量比）混合，在 90℃ 温度下搅拌浸出 120min，钴的浸出率为 12.6%，镍的浸出率为 11.5%，铁的浸出率为 10.4%。

[0034] [具体实施例]

[0035] 实施例 1：参见图 1，将红土矿矿石预先破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占 90%（质量百分含量）以上，再与硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液按 1：10 的固液比（质量比）混合，硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液中硫酸的质量百分浓度为 1%、硫代硫酸钠的浓度为 10g/L，在 90℃ 温度下搅拌浸出 120min，钴的浸出率为 91.8%，镍的浸出率为 26.4%，铁的浸出率为 11.8%。

[0036] 实施例 2：参见图 1，将红土矿矿石预先破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占 90%（质量百分含量）以上，再与硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液按 1：10 的固液比（质量比）混合，硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液中硫酸的质量百分浓度为 5%、硫代硫酸钠的浓度为 10g/L，在 90℃ 温度下搅拌浸出 120min，钴的浸出率为 93.8%，镍的浸出率为 37.6%，铁的浸出率为 30.9%。

[0037] 实施例 3：参见图 1，将红土矿矿石预先破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占 90%（质量百分含量）以上，再与硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液按 1：10 的固液比（质量比）混合，硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液中硫酸的质量百分浓度为 8%、硫代硫酸钠的浓度为 10g/L，在 90℃ 温度下搅拌浸出 120min，钴的浸出率为 94.1%，镍的浸出率为 42.3%，铁的浸出率为 37.1%。

[0038] 实施例 4：参见图 1，将红土矿矿石预先破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占 90%（质量百分含量）以上，再与硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液按 1：10 的固液比（质量比）混合，硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液中硫酸的质量百分浓度为 8%、硫代硫酸钠的浓度为 10g/L，在 90℃ 温度下搅拌浸出 5min，钴的浸出率为 90.9%，镍的浸出率为 22.2%，铁的浸出率为 10.1%。

[0039] 实施例 5：参见图 1，将红土矿矿石预先破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占 100%（质量百分含量），再与硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液按 1：10 的固液比（质量比）混合，

硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液中硫酸的质量百分浓度为 8%、硫代硫酸钠的浓度为 10g/L，在 90℃温度下搅拌浸出 30min，钴的浸出率为 93.2%，镍的浸出率为 34.1%，铁的浸出率为 26.6%。

[0040] 实施例 6：参见图 1，将红土矿矿石预先破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占 80%（质量百分含量）以上，再与硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液按 1：10 的固液比（质量比）混合，硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液中硫酸的质量百分浓度为 8%、硫代硫酸钠的浓度为 10g/L，在 25℃温度下搅拌浸出 120min，钴的浸出率为 88.7%，镍的浸出率为 30.7%，铁的浸出率为 20.6%。

[0041] 实施例 7：参见图 1，将红土矿矿石预先破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占 95%（质量百分含量）以上，再与硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液按 1：10 的固液比（质量比）混合，硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液中硫酸的质量百分浓度为 8%、硫代硫酸钠的浓度为 5g/L，在 90℃温度下搅拌浸出 120min，钴的浸出率为 93.6%，镍的浸出率为 40.6%，铁的浸出率为 35.2%。

[0042] 实施例 8：参见图 1，将红土矿矿石预先破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占 90%（质量百分含量）以上，再与硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液按 1：10 的固液比（质量比）混合，硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液中硫酸的质量百分浓度为 1%、硫代硫酸钠的浓度为 2g/L，在 50℃温度下搅拌浸出 20min，钴的浸出率为 90.7%，镍的浸出率为 20.2%，铁的浸出率为 9.4%。

[0043] 实施例 9：参见图 1，将红土矿矿石预先破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占 90%（质量百分含量）以上，再与硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液按 1：5 的固液比（质量比）混合，硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液中硫酸的质量百分浓度为 8%、硫代硫酸钠的浓度为 10g/L，在 90℃温度下搅拌浸出 120min，钴的浸出率为 91.5%，镍的浸出率为 24.3%，铁的浸出率为 14.2%。

[0044] 实施例 10：参见图 1，将红土矿矿石预先破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占 85%（质量百分含量）以上，再与硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液按 1：2 的固液比（质量比）混合，硫酸和硫代硫酸钠的混合溶液中硫酸的质量百分浓度为 1%、硫代硫酸钠的浓度为 2g/L，在 90℃温度下搅拌浸出 120min，钴的浸出率为 89.1%，镍的浸出率为 18.2%，铁的浸出率为 6.5%。

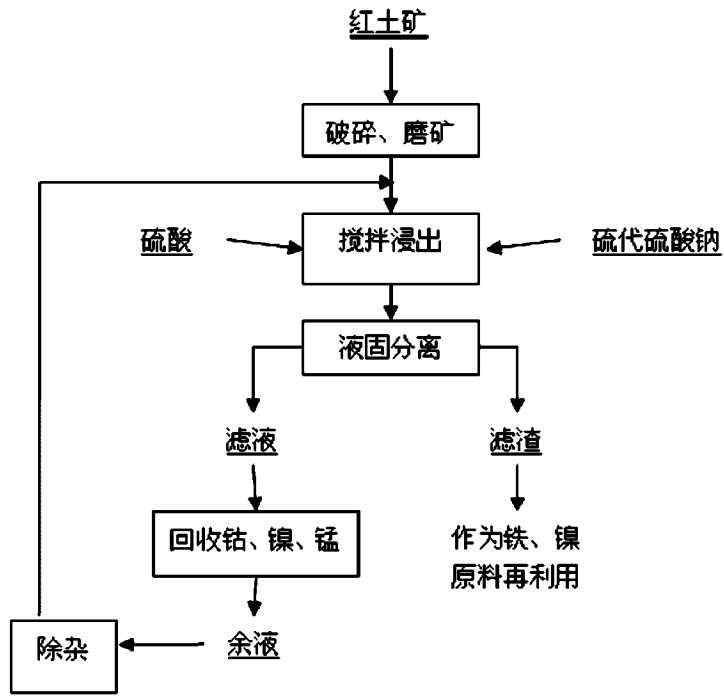


图 1