

引文格式:王崇国,金小容,刘广龙,等. 钴钨氯化浸出工艺试验研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(4): 48–56.

WANG Chongguo, LIU Guanglong, JIN Xiaorong, et al. China Nonferrous Metallurgy [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(4): 48–56.

钴钨氯化浸出工艺试验研究

王崇国¹, 金小容², 刘广龙², 陈艳丽¹, 苏军德¹, 汪晓文¹

(1. 甘肃有色冶金职业技术学院, 甘肃 金昌 737100; 2. 金川集团镍钴研究设计院, 甘肃 金昌 737100)

[摘 要] 钴钨是冶炼钴的常用原料之一,其富含钴、铜、铁等成分,化学性质稳定,常规浸出方法无法有效溶出有价金属,而且其硬度大,磨料处理难度大。本文以进口的钴钨颗粒为研究对象,从磨矿设备选择、氯化浸出试验、验证试验和工业试验等方面系统考察了钴钨氯气酸浸处理工艺的可行性,得到以下主要结论:振动磨料能有效处理硬度大的钴钨颗粒,经磨料后钴钨的排矿粒度90%在150 μm以下,能耗为1.2 kg/kW·h;在15%盐酸与钴钨料液固质量比6:1、拌速度60 r/min、反应温度95℃、反应时间8 h,并同时通入氯气的条件下,钴钨中铜、钴浸出率均达到90%以上,铁浸出率达到70%以上;工业试验中对磨料及浸出工序进行了优化,磨料能耗耗降至4 kg/kW·h,铜、钴、铁浸出率均达到了98%以上,效果提升显著。浸出液经针铁矿法除铁、萃取除铜后可以得到富钴溶液,而且浸出渣量小,能较好应用于工业化生产。

[关键词] 钴钨; 磨料; 振动磨; 氯化浸出; 氯化钴溶液

[中图分类号] TF816; TD92 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)04-0048-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.04.006

随着锂离子电池的迅速发展,作为电池三元材料重要组成之一的钴金属需求量日益增加^[1-2],但我国钴资源贫乏,且多为伴生矿,因此,90%以上依赖进口,进口的钴资源主要包括钴湿法冶炼中间产品、钴矿砂及其精矿、钴钨及冶炼钴时所得的中间产品等^[3-4]。

钴钨俗称“白合金”,是铜钴冶炼渣经还原熔炼火法贫化后的产物之一,富含钴、铁、铜等成分,呈灰白色,有金属光泽^[5-7]。钴钨主要以两种物相形式存在:一种是以铜为主的铜合金,外形以球粒状和椭圆状为主^[7-8];另一种是以铁钴为主体的铁钴合金,

其中铜合金相占20%~35%,铁钴合金相占50%~75%,另有少量中间过渡相和金属铜及微量的磁铁矿^[9-11]。钴钨为多元素不均匀合金,可溶性金属离子、金属氧化物及其硫化物质量分数均低于1%,导致其在常温、常压条件下极难被硫酸、盐酸等强酸浸出,化学性质稳定^[12],因此,现有常规浸出工艺无法直接有效浸出钴钨中有价金属;另外,钴钨合金相显微硬度非常大,其硬度(HB)是金属铜、铜合金的2~3.5倍,导致钴钨的磨料处理难度非常大^[13-14]。国内外研究者对此亦有一定研究,例如:比利时的Hoboken冶金公司用硫酸加压处理镍钴合金^[15],取得了较好效果,但此法由于压力加大对设备材料要求高、投资大;彭忠东等^[16]、李昌林等^[17]采用焙烧-酸浸法处理钴钨,浸出效果尚可,但由于焙烧时加入造渣剂,导致钴的夹带损失严重;Lidia Burzyn ska等^[18]、张琴等^[19]研究了铜钴铁合金在硫酸铵溶液中的电化学溶解,此法回收率高、污染小,有较好开发前景,但该法尚不成熟,且生产成本低。

本文拟以难处理的钴钨为研究对象,从磨矿设备选择、浸出影响因素、工业试验等方面进行系

[收稿日期] 2024-02-24 [修订日期] 2024-04-12

[录用日期] 2024-04-15 [出版日期] 2024-08-01

[第一作者] 王崇国(1980—),男,湖南双峰人,硕士,副教授,主要研究方向为电池材料、金属粉体材料制备和工业三废治理等。

[基金项目] 甘肃省自然科学基金项目“祁连山重点区域生态系统服务功能及其权衡协同关系研究”(22JR5RC1081);甘肃省高等学校创新基金项目“新能源汽车用高能量密度锂电池正极材料的制备与改性研究”(2022B-519);金昌市青年人才基金项目“高能量密度锂离子电池正极材料的制备研究”(2022RC015)。

统研究,为选择经济合理的钴钨处理工艺提供决策依据。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验用钴钨为进口钴钨,以球粒状和椭圆状为主,主要粒径在 1 ~ 10 mm 之间,密度为 $7.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$,其中的铜、钴、铁赋存状态见表 1。

表 1 钴钨中铜、钴、铁赋存状态分析

Table 1 Occurrence state analysis of copper, cobalt and iron in cobalt matte

元素	总量/ %	离子形式/ %	金属/ %	氧化物形 式/%	硫化物形 式/%
Cu	19.29	0.014	18.96	0.29	0.034
Co	27.96	0.062	27.1	0.44	0.36
Fe	26.56	—	26.01	0.28	0.3

将钴钨球磨至 150 μm 以下,然后进行 X 射线衍射(XRD)分析,结果如图 1 所示,物相组成主要为 Cu 和 Co-Fe-Si 合金;同时对钴钨进行 SEM 点扫描,结果如图 2 所示。

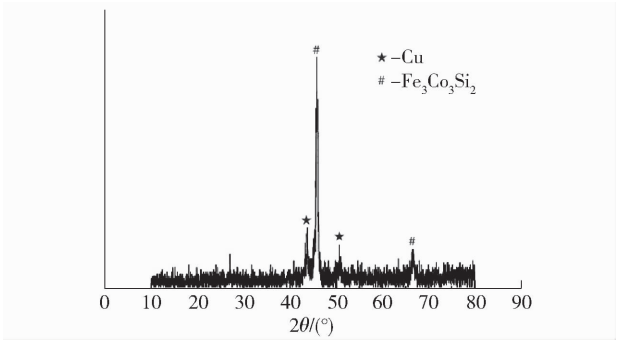


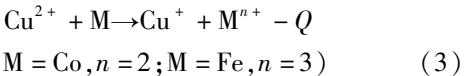
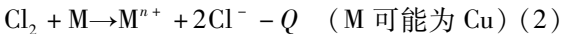
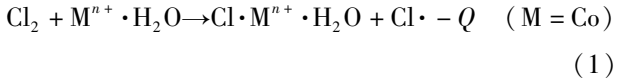
图 1 钴钨的 XRD 图谱

Fig.1 XRD spectrum of cobalt matte

1.2 试验原理

由于钴钨的化学性质十分稳定,在常温、常压条件下极难被硫酸、盐酸等强酸浸出,因此,试验采用强氧化剂氯气作为浸出剂。在酸性条件下氯气具有很强的氧化能力,如同时添加适宜催化剂,能有效降低氯气分子转变为氯原子的能垒,减小氧化反应阻力,加快反应速度^[20-23]。理论分析认为,氯气浸出钴钨的机制为:氯气分子首先在水合金属离子作用下解离为氯原子,即 Cl·自由基,Cl·自由基比氯气更活泼,适宜条件下,Cl·自由基即可直接参与氧化还原反应^[23-25]。

基于以上机制,试验先用酸性溶液浸出钴钨,使体系中产出大量 Cu^{2+} 离子,然后促使浸出反应加速进行。氯气浸出钴钨过程发生的主要反应见式(1)~(4)。



由于钴钨粉末原料吸水以及反应过程中温度升高导致水分挥发等原因,浸出液的体积将少于加入的稀酸液,在计算某种金属的浸出率时,根据实际浸出液量及浸出液中某金属的含量进行计算,计算公式见式(5)。

$$\varepsilon = (V \cdot C) / (m \cdot \delta) \times 100\% \quad (5)$$

式中:ε 为目标组分浸出率,%;V 为浸出液的体积,L;C 为目标组分在浸出液中的浓度,g/L;m 为钴钨粉末质量,g;δ 为钴钨粉末中目标金属质量分数,%。

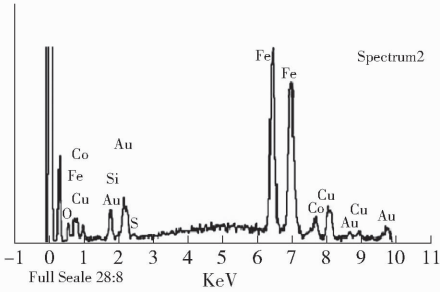
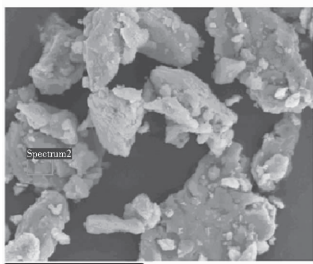


图 2 钴钨的 SEM 分析结果及能谱分析结果

Fig.2 SEM analysis results and energy spectrum analysis results of cobalt matte

1.3 试验方法

取 500 g 研磨合格的钴钼粉末置于 5 L 的反应器中,按一定液固质量比加入浓度为 15% 的稀盐酸溶液,然后边搅拌边加热;当加热到一定温度时开始在反应釜底部通入氯气并开始反应计时,当温度升高至 95 ℃ 时停止加热;控制好氯气通入速度使反应继续进行,当反应变缓反应温度不足以维持 95 ℃ 时,通过加热继续反应一定时间后停止试验。未完全反应的氯气进入废气处理池用碱液吸收处理,整个反应系统严格密封以防氯气泄漏;浸出反应获得的浸出液通过针铁矿法除铁、萃取法除铜后进入下一步生产工序。工艺流程如图 3 所示,试验装置示意如图 4 所示。

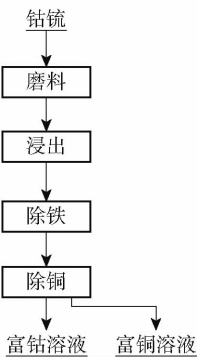


图 3 钴钼处理工艺流程

Fig. 3 Cobalt matte treatment process flow

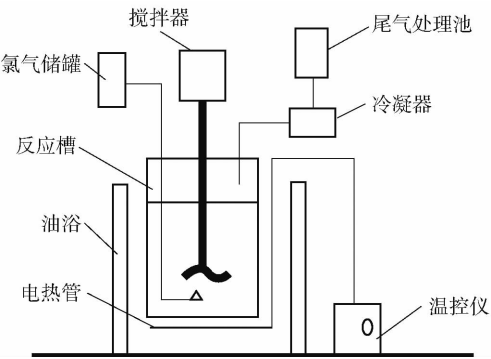


图 4 钴钼浸出试验装置示意

Fig. 4 Schematic diagram of cobalt matte leaching test device

2 试验结果与讨论

2.1 磨料设备的选择

处理钴钼的第一步就是要通过磨矿将其粉碎至小于 150 μm,因钴钼硬度特别大,如何选择合适的

磨料设备对钴钼的处理十分重要。矿物处理常用的磨料机械种类及进排矿粒度指标对比见表 2^[26-27]。

表 2 磨料机种类及进排矿粒度指标对比
Table 2 Comparison of abrasive machine types and ore particle size indicators

名称	物料种类	给矿粒度/mm	磨料方式	排矿粒度/ μm
球磨机	矿石原料	0 ~ 25	中磨	400 ~ 75
棒磨机	矿石原料	15 ~ 25	粗磨	1 000 ~ 3 000
离心磨机	矿石原料	2. 3	细磨或超细磨	33
振动磨机	矿石原料	1 ~ 10	超细磨	85 ~ 5
喷射磨料机	石墨和冰晶石等	0. 15	细磨	10
辊磨机	建材	1 ~ 10	细磨	0 ~ 5

本试验采用的钴钼矿物粒径大小为 1 ~ 10 mm,要求排矿粒度小于 150 μm。从表 2 中可知,离心磨机、辊磨机和振动磨机等磨料设备均能满足钴钼的磨料处理,但为了便于后续开展连续工业化生产,选用辊磨机和振动磨机开展试验。表 3、表 4 是选用湖南某公司制备的 GL-320 型辊磨机(电机功率 18 kW)和山东某公司制造的 BFMT-6B 型振动磨机(电机功率 6 kW)分别开展试验的数据。

表 3 GL-320 型辊磨机试验数据
Table 3 Test data of GL-320 roller mill

试验 序号	磨料质量/ kg	磨料时间/ min	筛料 质量/g	粒径小于 150 μm /g	合格 比例/%
No. 1	20	1	500	36	7. 2
No. 2	20	10	500	275	55
No. 3	20	20	500	350	70
No. 4	20	60	1 000	960	96

表 4 BFMT-6B 型振动磨机试验数据
Table 4 Test data of BFMT-6B vibration mill

试验 序号	进料 量/kg	磨料方式	磨料时 间/min	粒径小于 150 μm /g	合格比 例/%
No. 1	3	连续磨料	20	2 650	88. 3
No. 2	3	连续磨料	20	2 105	70. 2
No. 3	3	连续磨料、磨筛组合	20	2 835	94. 5

由表 3、表 4 可知,两种磨料设备均可满足钴钼磨料粒度要求;辊磨机按照每小时合格处理 20 kg 物料,其能耗为 1. 1 kg/kW·h,振动磨机按每 20 min

合格处理 3 kg 物料,其能耗为 1.5 kg/kW·h,可见振动磨机功耗更低;另外,磨筛混合搭配的磨料方式有利于进一步提高磨矿效率。综上所述,选择振动磨机以磨筛混合的方式处理钴钨比较好。

2.2 浸出试验

2.2.1 反应时间对钴钨浸出的影响

将 500 g 研磨合格的钴钨粉末置于反应器中,边搅拌边加入 3 kg 质量浓度为 15% 的稀盐酸溶液,搅拌速度 60 r/min,加热,当温度达 75 ℃ 时开始以 0.01 mol/min 的流速通入氯气,剧烈反应 2 h 后,维持反应温度 95 ℃,以 0.005 mol/min 的流速通入氯气,继续反应一定时间。反应时间对钴钨浸出的影响见表 5。

表 5 浸出时间对钴钨浸出的影响

Table 5 Effect of time on leaching of cobalt matte

试验 序号	总反应 时间/h	浸出液量/ L	浸出液中金属含量/(g·L ⁻¹)		
			Co	Cu	Fe
No. 1	5	2.92	34.39	18.42	26.65
No. 2	6	2.79	40.11	23.21	30.75
No. 3	8	2.71	45.52	32.46	34.58
No. 4	10	2.67	47.19	33.68	36.08

根据表 5 浸出液中各金属含量计算浸出率,各有价金属浸出率随时间的变化曲线如图 5 所示。

由表 5、图 5 可知,在酸性条件下氯气能有效将钴钨中的钴、铜、铁等金属呈氯化物形态溶解进入溶液,在浸出过程中,铜、钴比铁更易有效浸出;随着

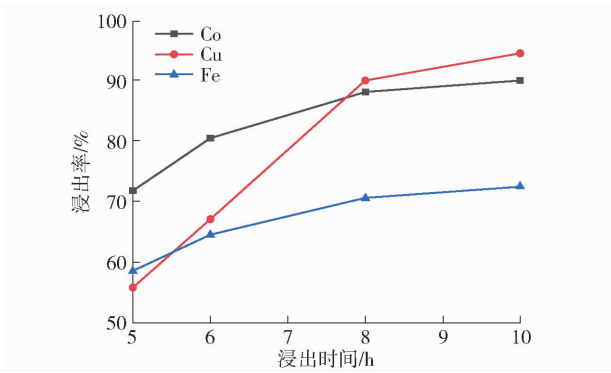


图 5 钴钨中主要金属的浸出率
Fig. 5 Leaching rate of major metals in cobalt matte

浸出反应时间的延长,主金属的浸出率不断提升,在反应时间达到 8 h 时,钴、铜、铁的浸出率分别达到了 88.24%、91.20%、70.57%,继续延长时间,主要金属的浸出率提升不显著,在总反应时间达 10 h 时,钴、铜、铁的浸出率较之前总反应时间 8 h 仅分别提升了 1.88%、2.04%、1.98%。

2.2.2 反应温度对钴钨浸出的影响

将 500 g 研磨合格的钴钨粉末置于反应器中,边搅拌边加入 3 kg 质量浓度为 15% 的稀盐酸溶液,搅拌速度为 60 r/min,加热,氯气加入时的温度分别设定为 45 ℃、60 ℃ 和 75 ℃,在反应 2 h 后则分别按维持原温度(45 ℃、60 ℃)、自然冷却(不再加热)、95 ℃、100 ℃ 等情况进行,前面 2 h 以 0.01 mol/min 通入氯气,后续 6 h 以 0.005 mol/min 通入氯气。试验结果见表 6。

表 6 温度对钴钨浸出的影响

Table 6 Effect of temperature on leaching of cobalt matte

试验 序号	总反应时 间/h	开始通氯气 时的温度/℃	后 6 h 反应 温度/℃	浸出液量/ L	浸出液中金属含量/(g·L ⁻¹)			各金属浸出率/%		
					Co	Cu	Fe	Co	Cu	Fe
No. 1	8	45	45	2.95	14.22	10.18	11.68	30.00	31.14	25.95
No. 2	8	60	60	2.93	16.12	11.25	12.91	33.79	34.18	28.48
No. 3	8	75	自然冷却	2.90	26.68	19.35	19.32	55.35	58.19	42.21
No. 4	8	75	95	2.67	47.19	33.98	36.08	90.12	93.24	72.54
No. 5	8	75	100	2.55	49.53	36.15	38.24	90.35	93.40	73.00

由表 6 可知,通入氯气的温度若低于 75 ℃,浸出率较低;在后续 6 h 反应中,若不采取保温措施维持 95 ℃ 的反应温度,浸出率也明显不佳;再升高温度到 100 ℃,浸出率变化很小,且温度升高后水分挥

发增大,导致浸出液进一步被浓缩。从实际反应现象来看,在温度低于 75 ℃ 时通入氯气反应比较温和,而在 75 ℃ 通入氯气反应十分剧烈。由此可见,合适的初始温度和剧烈反应结束后的加热保温对钴

钼中有价金属的有效浸出均十分重要。

2.2.3 液固质量比对钴钼浸出的影响

将 500 g 研磨合格的钴钼粉末置于反应器中,边搅拌边加入一定质量浓度为 15% 的稀盐酸溶液,

搅拌速度 60 r/min,加热,当温度达 75 ℃ 时开始以 0.01 mol/min 通入氯气,剧烈反应 2 h 后以 0.005 mol/min 通入氯气继续反应 6 h,液固质量比对钴钼浸出的影响见表 7。

表 7 液固质量比对钴钼浸出的影响

Table 7 Effect of liquid solid volume ratio on leaching of cobalt matte

试验序号	总反应时间/h	液固比	浸出液量/ L	浸出液中金属含量/(g·L ⁻¹)			各金属浸出率/%		
				Co	Cu	Fe	Co	Cu	Fe
No. 1	8	4:1	1.62	48.45	32.35	26.33	56.15	54.35	32.12
No. 2	8	5:1	2.13	47.63	34.11	34.06	72.57	75.32	54.63
No. 3	8	6:1	2.67	47.19	33.98	36.08	90.12	93.24	72.54
No. 4	8	7:1	3.15	40.11	30.84	35.12	90.37	93.85	73.15

由表 7 可知,随着液固质量比增加,各金属的浸出率逐渐提高,当液固比高于 6:1 时,浸出率几乎不变。在浸出反应中,若稀盐酸的加入量太少,不仅影响正常搅拌,还严重影响浸出反应的有效进行,导致浸出率很低;若过量加入稀酸液,虽然对有价值金属浸出率提升有一定积极影响,但会降低浸出液中有价金属浓度,不利于后续处理。综合考虑,以液固质量比为 6:1 较适宜。

2.2.4 验证试验

根据最优试验条件,再次进行验证试验。将 500 g 研磨合格的钴钼粉末置于反应器中,按照液固质量比 6:1 边搅拌边加入 15% 的稀盐酸溶液,搅拌速度 60 r/min,加热,当温度达 75 ℃ 时开始以 0.01 mol/min 通入氯气,剧烈反应 2 h 后,以 0.005 mol/min 通入氯气继续反应 6 h,试验结果见表 8。

表 8 优化试验结果

Table 8 Optimize experimental results

试验序号	浸出液量/L	浸出液中金属含量/(g·L ⁻¹)			各金属浸出率/%		
		Co	Cu	Fe	Co	Cu	Fe
No. 1	2.60	47.23	34.05	36.06	90.23	93.34	72.58
No. 2	2.65	47.22	33.95	36.12	90.20	93.29	72.59
No. 3	2.62	47.18	33.85	36.10	90.06	93.17	72.43

由表 8 可知,优化试验条件下,铜、钴浸出率均在 90% 以上,达到了预期效果。

3 工业试验

3.1 磨料

选用河南某矿物机械设备公司的 ZM-W600 型

的振动磨料机(电机功率 25 kW)进行钴钼磨料工业试验。振动磨系统主要由皮带输送机、振动螺旋提升机、旋振筛、振动磨机、螺旋给料器、冷却系统、收尘系统等组成,上下二段型连续振荡粉碎方式,上段以粗粉碎为目的,粉碎媒介物采用钢棒,下段以微粉碎为目的,粉碎媒介物采用钢球,如图 6 所示。

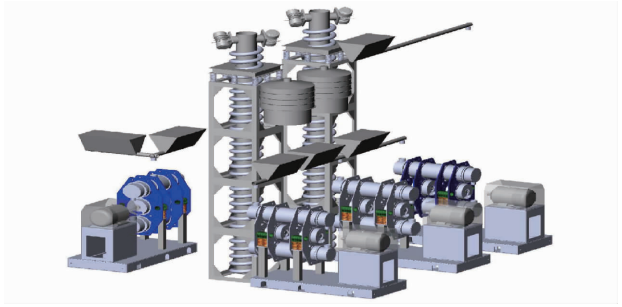


图 6 工业振动磨系统示意

Fig. 6 Schematic diagram of industrial vibration grinding system

在工业试验中,采用 3 台振动磨机串联运行,以 0.3 ~ 0.4 t/h 速度连续进料,物料在振动磨系统中的总停留时间约 20 min,控制物料与冷却水的温差 ≤ 20 ℃,水套面积:磨腔体积 ≥ 10:1,生产过程采用 PLC 远程自动控制,生产过程具体试验数据见表 9。

工业试验结果表明,经振动磨料后,90% 以上的钴钼粒径小于 150 μm,完全满足工业化生产要求;按照每小时合格处理钴钼物料 300 kg 计算,其电机能耗为 4 kg/kW·h,优于试验能耗的 1.5 kg/kW·h。

3.2 浸出

根据浸出试验的结果,在某钴企业生产车间采用三釜串联、连续封闭运行的方式开展工业试验。

表 9 钴钨磨料工业试验数据

Table 9 Industrial test data of cobalt matte abrasives

试验 序号	进料速度/ (t·h ⁻¹)	粒径小于	粒径小于
		150 μm/%	200 μm/%
No. 1	0.3	95.2	4.8
No. 2	0.3	95.3	4.7
No. 3	0.4	93.5	6.5
No. 4	0.4	93.1	6.9

首先将磨料合格后的钴钨颗粒送至料仓,然后经螺旋给料装置加入三格室浸出釜中连续浸出。为了提高有价金属浸出率,采取了以下强化措施。

1) 将液固质量比增大到 7:1,稀酸液从第三格反应釜逆向流动加入,浸出液不停循环富集。

2) 氯气从第一格反应釜顺向流动通入,未反应完全的余氯再依次通过第二格、第三格反应釜,并保持第一、二格反应釜氯气压力不小于 0.01 MPa,最后出来含少量氯气的废气进入尾气处理池。

3) 确保物料总浸出反应时间为 7 h,在第一、三格反应釜反应时间均为 2 h,第二格反应釜停留时间为 3 h。

4) 在各格反应釜均增加保温和加热措施,确保整个反应系统温度在 95 ℃ 左右;将在第三格反应釜加入的稀酸液预热到 95 ℃,使加入的稀酸液不会扰动反应釜的温度。

工业试验流程如图 7 所示。

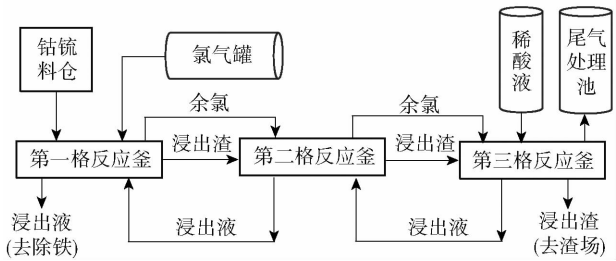


图 7 钴钨氯气浸出工业试验流程

Fig.7 Industrial test process for cobalt matte chlorine gas leaching

在工业运行过程中,每天定时对浸出液和浸出渣的成分进行分析,表 9 是其中某一星期的取样分析数据;另外,为了核算钴钨中各有价金属的实际收率,对正常生产的某半个月处理的 100 t 原料进行了统计分析,具体数据见表 10、表 11。

表 10 钴钨浸出液及浸出渣中主要化学成分

Table 10 Main chemical components in cobalt matte leaching solution and leaching residue

样品 编号	浸出液中各金属含量/(g·L ⁻¹)			浸出渣中各金属含量/%		
	Co	Cu	Fe	Co	Cu	Fe
1 [#]	44.04	31.12	33.80	0.43	0.61	1.36
2 [#]	43.32	30.04	31.88	0.53	0.41	1.09
3 [#]	43.16	30.35	33.28	0.32	1.25	2.02
4 [#]	42.88	30.92	32.36	0.59	0.87	1.77
5 [#]	45.96	30.68	32.48	0.39	1.59	2.18
6 [#]	42.08	33.88	30.96	0.56	0.92	1.95
7 [#]	41.72	31.48	30.56	0.64	0.85	2.12

表 11 氯气浸出钴钨工业生产各金属收率

Table 11 Yield of various metals in cobalt matte industrial production by chlorine gas leaching

主要 金属	原料中各金 属含量/t	浸出液中各 金属含量/t	浸出渣各金 属含量/t	浸出率/ %
钴	27.915	27.666	0.249	99.11%
铜	21.808	21.564	0.244	98.88%
铁	39.712	38.965	0.745	98.12%

由表 10、表 11 可知,采用三釜串联的钴钨氯浸工艺能较好浸出钴、铜等有价金属,浸出率均高于 98%。工业试验显著好于实验室试验结果,说明工业试验采取加大稀酸用量、酸液逆向流动富集、氯气顺向加入等强化措施不仅有利于浸出率提升,也有利于氯气、稀盐酸等原料与钴钨充分反应。

3.3 浸出液后处理

对浸出工段获得的浸出液先采用针铁矿法除铁。除铁后溶液中含铁小于 0.05 g/L,符合后续工业生产要求。除铁后的浸出液再采用萃取法除铜。在工业生产中,P204 萃取除铜余液中铜的含量小于 0.2 g/L,氯化钴的含量大于 25 g/L,而反萃液中氯化铜的含量大于 65 g/L,均可直接进入下一生产工序,使钴和铜得到有效回收。

从工业试验的情况来看,振动磨机串联磨矿达到了工业要求,三格室浸出釜连续浸出的方式也有效提升了钴钨中有价金属的浸出率,浸出液再通过针铁矿法除铁、萃取法除铜后获得的富钴溶液符合工业生产要求,工业试验取得了预期效果。

4 结论

针对钴钨常规浸出效率低、硬度大、磨料困难的问题,本文在钴钨成分及物相组成分析的基础上,对磨矿设备进行了选择,并进行了钴钨浸出试验,考察各工艺参数对金属浸出率的影响,最后还进行了验证试验和工业试验,考察其工业实用性。

1) 钴钨主要物相组成为 Cu 和 Co-Fe-Si 合金,其化学性质十分稳定,振动磨料能有效处理硬度大的钴钨颗粒,经磨料后钴钨的排矿粒度 90% 在 150 μm 以下,能耗为 1.5 $\text{kg}/\text{kW}\cdot\text{h}$ 。

2) 在钴钨粉末中按照液固质量比 6:1 加入 15% 的稀盐酸溶液,控制搅拌速度 60 r/min 、反应温度 95 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 8 h,温度达 75 $^{\circ}\text{C}$ 时,以 0.01 mol/min 的流速通入氯气,反应温度达到 95 $^{\circ}\text{C}$ 时,以 0.005 mol/min 的流速通入氯气;此条件下,氯气能将钴钨中 90% 以上的铜、钴浸出。

3) 在工业试验中,钴钨颗粒采用了上下二段型连续振荡粉碎、三台振动磨机串联运行的方式进行处理后粉末粒度符合工业生产要求,其能耗为 4 $\text{kg}/\text{kW}\cdot\text{h}$,优于试验功耗,工业应用效果良好。

4) 工业磨料合格的钴钨粉末采用三釜串联、浸出液逆向流动加入、氯气顺向流动通入的方式浸出,通过采取控制氯气压力、增强保温和预热等措施,可使钴、铜等有价金属浸出率达到 98% 以上。

[参考文献]

- [1] 郭玉刚. 新能源汽车发展对钴的影响[J]. 中国有色金属, 2017(21): 42-43.
GUO Yugang. The impact of the development of new energy vehicles on cobalt [J]. China Nonferrous Metals, 2017 (21): 42-43.
- [2] 蓝碧波, 文涛, 申开榜. 湿法炼锌钴渣中回收锌富集钴试验研究[J]. 湿法冶金, 2018, 37(6): 457-460.
LAN Bibo, WEN Tao, SHEN Kaibang. Experimental study on the recovery of zinc and enrichment of cobalt from zinc cobalt residue in wet smelting[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(6): 457-460.
- [3] 郁建成, 马保中, 马玉天, 等. 钴资源氨法回收研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(3): 20-28.
YU Jiancheng, MA Baozhong, MA Yutian, et al. Research progress on ammonia recovery of cobalt resources[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2021, 12(3): 20-28.
- [4] 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(3): 79-82.

- QIN Ruyong, ZHANG Ying, HUANG Yaxiang, et al. Study on the preparation of crude cobalt salts from Congo (Kinshasa) low-grade cobalt oxide ore by two-stage precipitation method [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019, 38(3): 79-82.
- [5] 杨永强, 孙留根, 杨玮娇, 等. 铜钴渣氧压酸浸提取铜钴试验研究[J]. 矿冶工程, 2021, 30(2): 102-105.
YANG Yongqiang, SUN Liugen, YANG Weijiao, et al. Experimental study on oxygen pressure acid leaching extraction of copper and cobalt from copper and cobalt slag [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021, 30(2): 102-105.
- [6] 曹耀华, 王威, 刘红召, 等. 从某铜钴氧化矿石中浸出铜钴试验研究[J]. 湿法冶金, 2020, 39(6): 478-482.
CAO Yaohua, WANG Wei, LIU Hongzhao, et al. Experimental study on leaching copper and cobalt from a copper cobalt oxidized ore [J]. Hydrometallurgy of China, 2020, 39(6): 478-482.
- [7] 刘卓君, 刘欣, 李林艳, 等. 钴白合金的常压浸出工艺研究[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(1): 24-28, 65.
LIU Zhuojun, LIU Xin, LI Linyan, et al. Research on atmospheric pressure leaching process of cobalt white alloy [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2015, 6(1): 24-28, 65.
- [8] 王含渊, 江培海, 张寅生. 钴白合金湿法冶金工艺研究[J]. 矿冶工程, 1997, 6(1): 67-69, 77.
WANG Hanyuan, JIANG Peihai, ZHANG Yansheng. Research on wet metallurgical process of cobalt white alloy [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1997, 6(1): 67-69, 77.
- [9] 高琦, 吴浩, 郑江峰. 复杂铜钴合金酸浸-氧化酸浸工艺及动力学研究[J]. 中国有色金属, 2022(1): 90-95.
GAO Qi, WU Hao, ZHENG Jiangfeng. Research on acid leaching oxidation acid leaching process and dynamics of complex copper cobalt alloy [J]. China Nonferrous Metals, 2022(1): 90-95.
- [10] 王多冬, 赵中伟, 陈爱良, 等. 难处理铜钴合金的氧化酸浸出[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2009, 10(5): 1188-1193.
WANG Duodong, ZHAO Zhongwei, CHEN Ailiang, et al. Oxidative acid leaching of refractory copper cobalt alloys [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2009, 10(5): 1188-1193.
- [11] WINSLOW K M, LAUX S J, TOWNSEND T G. A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium _ ion batteries [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2018, 12(9): 263-265.
- [12] 刘吉利, 谢宏伟, 王锦霞, 等. 电解质水溶液中钴、镍分离、提纯研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(1): 1-7.
LIU Jili, XIE Hongwei, WANG Jinxia, et al. Research progress on separation and purification of cobalt and nickel in electrolyte aqueous solutions [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2019, 10(1): 1-7.
- [13] 李昌林, 贾根贵, 沙涛. 用活化焙烧-硫酸浸出一溶剂萃取法从钴渣中提取硫酸钴的试验研究[J]. 湿法冶金, 2009,

- 28(1): 28–31.
- LI Changlin, JIA Gengui, SHA Tao. Experimental study on extracting cobalt sulfate from cobalt slag using activation roasting sulfuric acid leaching solvent extraction method [J]. Hydrometallurgy of China, 2009, 28(1): 28–31.
- [14] 曲志平, 王芳. 湿法炼锌有机除钴渣的热分解回收探索[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(8): 23–27.
- QU Zhiping, WANG Fang. Exploration of thermal decomposition recovery of organic cobalt removal residue in wet zinc refining [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2018, 36(8): 23–27.
- [15] 史有高摘译. 新型加压浸出提取钴和铜工艺在赞比亚谦比西钴厂的研制及应用[J]. 中国有色冶金, 2005, 34(4): 7–13. Translated selectively by SHI Yougao. Development and application of a new pressure leaching process for extracting cobalt and copper at the Qianbixi Cobalt Plant in Zambia[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2005, 34(4): 7–13.
- [16] 彭忠东, 万文治, 胡国荣, 等. 预处理对铜钴铁合金中钴浸出率的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2007(6): 20–23. PENG Zhongdong, WAN Wenzhi, HU Guorong, et al. The effect of pretreatment on cobalt leaching rate in copper cobalt iron alloys [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2007(6): 20–23.
- [17] 李昌林, 贾根贵, 沙涛. 用活化焙烧-硫酸浸出-溶剂萃取法从钴渣中提取硫酸钴的试验研究[J]. 湿法冶金, 2009, 28(1): 28–31. LI Changlin, JIA Gengui, SHA Tao. Experimental study on extracting cobalt sulfate from cobalt slag using activation roasting sulfuric acid leaching solvent extraction method [J]. Hydrometallurgy of China, 2009, 28(1): 28–31.
- [18] BURZYNSKA L, RUDNIK E, GUMOWSKA W. The influence of phase structure on the dissolution of Cu–Co–Fe alloys in sulphuric acid solution and the metals recovery [J]. Hydrometallurgy, 2004, 71: 457–463.
- [19] 张琴, 陈金清. 钴白合金电化学溶解的试验研究[J]. 江西有色金属, 2008, 22(3): 26–28. ZHANG Qin, CHEN Jinqing. Experimental study on electrochemical dissolution of cobalt white alloy [J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2008, 22(3): 26–28.
- [20] RUTZ M, HEEGN H, WEYHE R, et al. Development of a recycling process for Li-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2012, 20(7): 207–209.
- [21] 郭建辉, 董波, 张献鹏, 等. 用 P507 从硫酸镍溶液中萃取分离铜、锌、钴[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(2): 19–24. WU Jianhui, DONG Bo, ZHANG Xianpeng, et al. Extraction and separation of copper, zinc, and cobalt from nickel sulfate solution using P507 [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2018, 9(2): 19–24.
- [22] 徐政和, 刘振达, 王树宾, 等. 湿法回收废旧锂离子电池有价金属的研究进展[J]. 中国矿业大学学报, 2022, 51(3): 454–457. XU Zhenghe, LIU Zhenda, WANG Shubin, et al. Research progress in wet recycling of valuable metals from waste lithium-ion batteries [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2022, 51(3): 454–457.
- [23] 彭腾, 冉雪玲, 杨宁, 等. 采用柠檬酸浸出-电沉积法回收废旧锂电池中的钴[J]. 湿法冶金, 2021, 40(3): 196–199. PENG Teng, RAN Xueling, YANG Ning, et al. Recovery of cobalt from waste lithium batteries using citric acid leaching electrodeposition method [J]. Hydrometallurgy of China, 2021, 40(3): 196–199.
- [24] AL-THYABAT S, NAKAMURA T, SHIBATA E, et al. Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: critical review[J]. Minerals Engineering, 2013, 45(1): 4–7.
- [25] 张磊, 黄胜, 蒋应平, 等. 复杂低硫铜钴矿加压浸出提钴工艺研究[J]. 矿冶, 2016, 25(3): 41–44. ZHANG Lei, HUANG Sheng, JIANG Yingping, et al. Research on pressure leaching and cobalt extraction process of complex low sulfur copper cobalt ore [J]. Mining and Metallurgy, 2016, 25(3): 41–44.
- [26] 姚雷吴, 迪谢, 永鑫, 等. 磨矿过程理论及设备研究进展[J]. 选煤技术, 2023, 51(2): 1–8. YAO Leiwu, DI Xie, YONG Xin, et al. Research progress on grinding process theory and equipment [J]. Coal Selection Technology, 2023, 51(2): 1–8.
- [27] 杨采文, 毛莹博, 邓久帅, 等. 矿山磨矿设备的应用及研究进展[J]. 现代矿业, 2015, 31(7): 190–192, 195. YANG Caiwen, MAO Yingbo, DENG Jiushuai, et al. Application and research progress of mining grinding equipment [J]. Modern Mining, 2015, 31(7): 190–192, 195.

Experimental study on chlorination leaching process of cobalt matte

WANG Chongguo¹, JIN Xiaorong², LIU Guanglong², CHEN Yanli¹, SU Junde¹, WANG Xiaowen¹

(1. GanSu Vocational & Technical College of Nonferrous Metallurgy, Jinchang 737100, China;

2. Jinchuan Group Nickle and Cobalt Research and Design Institute Co. Ltd., Jinchang 737100, China)

Abstract: Cobalt matte is one of the commonly used raw materials for cobalt smelting, which is rich in components such as cobalt, copper, and iron. Its chemical properties are stable, and conventional leaching methods cannot effectively dissolve valuable metals. Moreover, its hardness is high, making it difficult to treat abrasives. This

article takes imported cobalt matte particles as the research object, and systematically examines the feasibility of the cobalt matte chlorine acid leaching treatment process from the aspects of grinding equipment selection, chloride leaching test, verification test, and industrial test. The main conclusions are as follows: vibration abrasive can effectively treat cobalt matte particles with high hardness, and the discharge particle size of cobalt matte after abrasive treatment is 90% below 150 μm , with a power consumption of 1.2 $\text{kg/kW}\cdot\text{h}$; Under the conditions of a liquid solid mass ratio of 6:1 between 15% hydrochloric acid and cobalt matte, a mixing speed of 60 r/min , a reaction temperature of 95 $^{\circ}\text{C}$, a reaction time of 8 hours, and the simultaneous introduction of chlorine gas, the leaching rates of copper and cobalt in cobalt matte reached over 90%, and the leaching rate of iron reached over 70%; In industrial experiments, the abrasive and leaching process were optimized, and the abrasive power consumption was reduced to 4 $\text{kg/kW}\cdot\text{h}$. The leaching rates of copper, cobalt, and iron all reached over 98%, with a significant improvement in the effect. After removing iron and copper by the goethite method, the leaching solution can obtain a cobalt rich solution, and the amount of leaching residue is small, which can be well applied in industrial production.

Key words: cobalt matte; abrasive; vibration mill; chlorination leaching; cobalt chloride solution

我国新型工业化取得新进展新成效

日前,国务院新闻办举行“推动高质量发展”系列主题新闻发布会,工业和信息化部部长金壮龙用“全、多、大”3个字,总结近年来我国推进新型工业化取得的新进展、新成效。

2023年,我国全部工业增加值占国内生产总值比重达到31.7%,在稳定宏观经济大盘中发挥着“压舱石”作用。

金壮龙介绍,我国工业已形成全、多、大的独特优势。“全”指体系全,我国拥有41个工业大类、207个中类、666个小类,拥有联合国产业分类中全部工业门类。“多”指品种多,500种主要工业产品中,我国有220多种产品产量位居全球第一。“大”指规模大,2023年,我国全部工业增加值达到39.9万亿元,占国内生产总值比重31.7%,制造业增加值占国内生产总值比重26.2%,占全球比重约30%。

制造业高端化、智能化、绿色化步伐加快。2023年,我国高技术制造业占规模以上工业增加值比重达15.7%,装备制造业占比达33.6%;制造业数字化转型持续推进,重点工业企业数字化研发设计工具普及率达80.1%、关键工序数控化率达62.9%;人工智能正深层次赋能新型工业化,已累计培育421家国家智能制造示范工厂。

产业科技创新能力持续提升。全国布局建设了30个国家级制造业创新中心,覆盖动力电池、人形机器人、高性能医疗器械等领域,建立23个国家自主创新示范区和178个国家高新技术产业开发区,同时,企业实力不断增强。全国规模以上工业企业数量达50.1万多家,高新技术企业数量达46.3万家。

我国战略性新兴产业占GDP比重约13%,成长空间和潜力巨大。对5G、新能源汽车、光伏、锂电池等优势产业要加快延链补链强链,增强技术优势,扩大市场规模,提升全产业链竞争力。对新兴产业,要继续用好国内大市场和丰富应用场景,系统推进技术创新、规模化发展和产业生态建设,培育一批生态主导力强的领军企业。

金壮龙表示,下一步将大力推进新型工业化,强化科技创新和产业创新深度融合,加快发展新质生产力,建设以科技创新为引领、以先进制造业为骨干的现代化产业体系。

(资料来源:中国有色金属报社)