



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104480317 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 01

(21) 申请号 201410639327. 3

(22) 申请日 2014. 11. 13

(71) 申请人 朱蕾

地址 264005 山东省烟台市莱山区清泉路
30 号

(72) 发明人 朱蕾

(51) Int. Cl.

G22B 7/04(2006. 01)

G22B 15/00(2006. 01)

G22B 19/30(2006. 01)

G22B 23/00(2006. 01)

G22B 47/00(2006. 01)

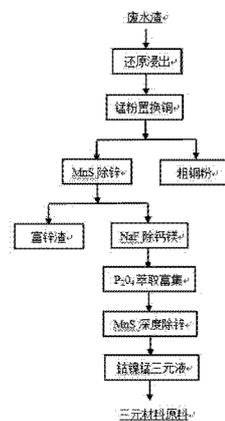
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种钴镍冶金废水渣资源化处理方法

(57) 摘要

本发明提出了一种钴镍冶金废水渣资源化处理方法,属于废弃物资源化利用领域。它是将钴镍冶金废水渣经过还原酸溶,将其中的有价金属浸出,再利用锰粉来置换铜用以回收铜,再采用硫化锰来沉淀锌用以回收锌,除锌后液经过氟化物除钙镁后,经过 P204 萃取剂深度除杂并富集钴镍锰,得到的钴镍锰富集液再经过硫化锰深度除杂后可用于制备 NCM 三元前驱体。此工艺能够将镍钴锰锌铜等金属完全回收,同时得到的钴镍锰溶液可作为制备 NCM 三元前驱体的原料,避免了钴镍锰的分离,工艺更加简单,且金属回收率大大提高,成本低,对环境无害,有产业化的前景。



1. 一种钴镍冶金废水渣资源化处理方法,其特征在于:包括以下几个步骤:

1) 还原浸出

按照固液比 1:2-6 将废水渣浆化,加入酸维持反应的 pH 1-2,同时按照钴锰摩尔比 1:0.5-4 加入还原剂,在 50-70℃下搅拌反应 1-3 小时,按照铁摩尔比 1:0.1-0.6 加入氧化剂,加入碱调节溶液的 pH3.5-5.5,搅拌 1-4 小时后过滤;

2) 锰粉置换铜

将除杂后的滤液加入酸调节 pH 1-3,按照铜摩尔比 1:1.05-1.5 加入锰粉,维持反应温度 40-80℃,搅拌反应 1-3 小时;

3) 硫化锰除锌

将除铜后的滤液加入酸维持反应 pH 1-3,按照锌摩尔比 1:1.1-1.5 加入硫化锰,反应温度 40-80℃,反应 1-3 小时后过滤;

4) 氟化物除钙镁

经过除锌后的溶液用碱溶液维持溶液的 pH 3-6.5,按照钙镁摩尔比 1:1.2-2.0 加入氟化物,维持反应温度 50-90℃,搅拌反应 1-3 小时过滤;

5) P₂O₄萃取富集

取 P₂O₄萃取剂(10-30% P₂O₄+70-90% 磺化煤油),用碱溶液皂化,皂化率 50-75%,用分液漏斗模拟 6-9 级逆流萃取、4-6 级逆流洗涤、8-10 级逆流反萃,进料 pH 3.5-5.5,洗酸为 0.5mol/l 的硫酸,反酸是 2mol/l 的硫酸,料液:P₂O₄:洗酸:反酸=1:4-8:0.1-0.3:0.4-0.8 (体积流量比);

6) 硫化锰深度除锌

将 P204 富集后的滤液加入硫酸维持反应 pH1-3,按照锌铜摩尔比 1:5 加入硫化锰,反应温度 50℃,反应 1-3 小时后过滤。

2. 根据权利要求 1 所述的一种钴镍冶金废水渣资源化处理方法,其特征在于:所述步骤 1 中酸为硫酸、盐酸、醋酸、磷酸中的至少一种,还原剂为亚硫酸、亚硫酸盐中的至少一种,氧化剂为双氧水、氯酸盐、氧气中的至少一种,碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氨水中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述的一种钴镍冶金废水渣资源化处理方法,其特征在于:所述步骤 2 中酸为硫酸、盐酸、醋酸、磷酸中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 所述的一种钴镍冶金废水渣资源化处理方法,其特征在于:所述步骤 3 中酸为硫酸、盐酸、醋酸、磷酸中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的一种钴镍冶金废水渣资源化处理方法,其特征在于:所述步骤 4 中碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氨水中的至少一种,氟化物为氟化钾、氟化钠、氟化铵、氟化氢中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 所述的一种钴镍冶金废水渣资源化处理方法,其特征在于:所述步骤 5 中碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氨水中的至少一种。

一种钴镍冶金废水渣资源化处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废弃物资源化利用领域,具体涉及一种钴镍冶金废水渣资源化处理方法。

背景技术

[0002] 随着钴镍原矿的不断开采,钴镍二次资源的利用日益受到人们的重视,在钴镍湿法冶金以及钴镍产品制备过程中产生的含钴镍的废水,经过废水处理产生的钴镍废水渣,由于其含有钴、镍、铜、锌、锰等重金属,怎么对其进行资源化处理成了人们关注的焦点,也是迫切需要解决的问题,据生产实践经验,一个钴 3000 吨 / 年、镍 1500 吨 / 年的湿法冶金厂,每年产生的钴镍废水渣约 1000 吨,其中的金属价值高达近千万。

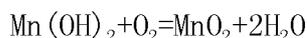
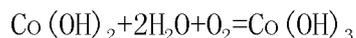
[0003] 对于钴镍冶金废水渣的处理,一般的处理方式有 2 种,一种是还原溶解后加入硫化物将其中的镍钴铜等金属沉淀并富集起来,再经过硫酸化焙烧得到高品位的镍钴铜的原料。此工艺只能回收利用废水渣中的镍、钴、铜元素,且硫酸化焙烧对环境污染太大。另外一种为火法还原熔炼,将废水渣加入碳在高温还原熔炼得到多金属的金属板,再经过电化学溶解回收其中的金属。此工艺流程长,成本高。

发明内容

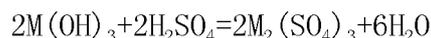
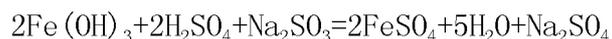
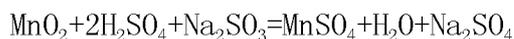
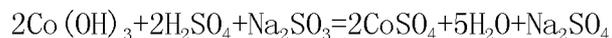
[0004] 本文提出了一种资源化处理此废水渣的工艺,此工艺能够将镍钴锰锌铜等金属完全回收,同时得到的钴镍锰溶液可作为制备 NCM 三元前驱体的原料,避免了钴镍锰的分离,工艺更加简单,且金属回收率大大提高,成本低,对环境无害,有产业化的前景。

[0005] 具体工艺原理如下:

1. 还原浸出。由于废水渣的主要成分为金属氢氧化物沉淀,其在空气中暴露会发生以下反应:



所以需加入还原剂将三价钴以及四价锰还原成二价后浸出,以亚硫酸钠为例,还原浸出发生的化学反应方程式如下:



(M 为 Al、Cr 等三价态金属)

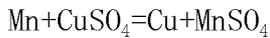


(M 为 Zn、Cu、Ni、Ca、Mg 等二价态金属)

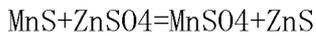
溶解后的溶液再除铁铝铬等金属离子,以氯酸钠和氢氧化钠为例,除铁铝铬等发生的化学反应方程式如下:



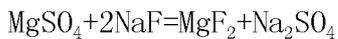
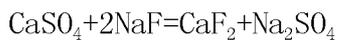
2. 锰粉置换。由于锰的活泼型高于铜，所以锰粉能够置换溶液中的铜，其发生的化学反应方程式如下：



3. 硫化锰除锌。由于硫化锌的溶解度远低于硫化锰，故可用硫化锰来除锌离子，其反应的化学方程式如下：



4. 氟化钠除钙镁。由于氟化钙、氟化镁的溶解度较小，故可用氟化物来除杂，以氟化钠为例，其反应的化学方程式如下：



5. P204 萃取富集。P204 萃取剂能够将水溶液中的金属离子如钴镍锰离子从水中萃取到有机相内，再控制反萃的相比，从而得到高浓度的镍钴锰溶液，而钠离子等留在水溶液中。

[0006] 6. 硫化锰深度除锌。由于 P204 也能将锌铜等富集，导致反萃液中锌和铜的含量偏高，做镍钴锰三元正极材料对于锌铜等杂质元素要求较高，所以需再用硫化锰深度除杂。相比常规的硫化物沉淀-焙烧法处理废水渣，减少了二氧化硫等含硫气体的排放，同时能综合回收多种金属，工艺流程短，设备简单，金属回收率高，成本低。

[0007] 本发明采用的技术方案如下：

一种钴镍冶金废水渣资源化处理方法，其特征在于：包括以下几个步骤：

1) 还原浸出。按照固液比 1:2-6 将废水渣浆化，加入酸维持反应的 pH1-2，同时按照钴锰摩尔比 1:0.5-4 加入还原剂，在 50-70℃ 下搅拌反应 1-3 小时，按照铁摩尔比 1:0.1-0.6 加入氧化剂，加入碱调节溶液的 pH3.5-5.5，搅拌 1-4 小时后过滤；

2) 锰粉置换铜。将除杂后的滤液加入酸调节 pH1-3，按照铜摩尔比 1:1.05-1.5 加入锰粉，维持反应温度 40-80℃，搅拌反应 1-3 小时；

3) 硫化锰除锌。将除铜后的滤液加入酸维持反应 pH1-3，按照锌摩尔比 1:1.1-1.5 加入硫化锰，反应温度 40-80℃，反应 1-3 小时后过滤；

4) 氟化物除钙镁。经过除锌后的溶液用碱溶液维持溶液的 pH3-6.5，按照钙镁摩尔比 1:1.2-2.0 加入氟化物，维持反应温度 50-90℃，搅拌反应 1-3 小时过滤；

5) P₂O₄ 萃取富集。取 P₂O₄ 萃取剂 (10-30%P204+70-90% 磺化煤油)，用碱溶液皂化，皂化率 50-75%，用分液漏斗模拟 6-9 级逆流萃取、4-6 级逆流洗涤、8-10 级逆流反萃，进料 pH3.5-5.5，洗酸为 0.5mol/l 的硫酸，反酸是 2mol/l 的硫酸，料液:P204:洗酸:反酸=1:4-8:0.1-0.3:0.4-0.8 (体积流量比)；

6) 硫化锰深度除锌。将 P₂O₄ 富集后的滤液加入硫酸维持反应 pH 1-3，按照锌铜摩尔比 1:5 加入硫化锰，反应温度 50℃，反应 1-3 小时后过滤。

[0008] 所述步骤 1 中酸为硫酸、盐酸、醋酸、磷酸中的至少一种，还原剂为亚硫酸、亚硫酸盐中的至少一种，氧化剂为双氧水、氯酸盐、氧气中的至少一种，碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氨水中的至少一种；

所述步骤 2 中酸为硫酸、盐酸、醋酸、磷酸中的至少一种；

所述步骤 3 中酸为硫酸、盐酸、醋酸、磷酸中的至少一种；

所述步骤 4 中碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氨水中的至少一种，氟化物为氟化钾、氟化钠、氟化铵、氟化氢中的至少一种；

所述步骤 5 中碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氨水中的至少一种。

[0009] 综上所述，由于采用了上述技术方案，本发明的有益效果是：

1. 此工艺能够将镍钴锰锌铜等金属完全回收，如除铁铝的渣可作为水泥原料，从而回收了其中的铁铝等金属元素。锰粉置换得到铜粉从而回收了其中的铜，硫化锰除锌得到的硫化锌渣为高品位锌原料从而回收了其中的锌，最终得到的三元液回收了其中的镍钴锰金属元素。

[0010] 2. 得到的钴镍锰溶液可作为制备是 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ (NCM) 的三元前驱体的原料，避免了钴镍锰的分离，工艺更加简单，且金属回收率大大提高。

[0011] 成本低，对环境无害，基本不产生废弃渣，有产业化的前景。

附图说明

[0012] 附图为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0013] 下表为废水渣成分

废水渣成分 %

Co	Ni	Cu	Mn	Zn	Ca	Mg	Fe	Al	Cr	Na
1.0	3.5	1.8	9.5	4.8	6.9	4.2	0.4	0.3	0.1	20.1
Cd	Pb									
0.02	0.01									

按照固液比 1:3 将废水渣浆化，加入硫酸维持反应的 pH1.5，同时按照钴锰摩尔比 1:1 加入亚硫酸钠，在 70℃ 下搅拌反应 1.5 小时，溶解后的溶液再除铁铝铬等金属离子，按照铁摩尔比 1:0.3 加入氯酸钠和按照铁摩尔比 1:0.02 加入四苯硼钠，加入液碱调节溶液的 pH4.0 左右，搅拌 1.5 小时后过滤，除铁后液成分如下表。

[0014] 除铁后液成分 g/l

Co	Ni	Mn	Cu	Zn	Mg	Na	Ca	其他
3.3	10.1	28.5	5.4	14.9	13.8	65	0.6	≤ 0.01

将除杂后的滤液加入硫酸调节 pH2.0, 按照铜摩尔比 1:1.1 加入 100 目的锰粉和按照铜摩尔比 1:0.2 的四甲基氢氧化铵, 维持反应温度 60℃, 搅拌反应 2 小时, 过滤, 铜粉成分如下表。

[0015] 铜粉成分 %

Cu	Mn	Ni	Co	Zn
95.6	3.5	0.1	0.11	0.05

将除铜后的滤液加入硫酸维持反应 pH1.5 左右,按照锌摩尔比 1:1.2 加入硫化锰,反应温度 50℃,反应 2 小时后过滤,除锌后液和除锌渣成分如下表。

[0016] 除锌后液成分 g/l

Co	Ni	Mn	Cu	Zn	Mg	Na	Ca	其他
3.1	9.8	50.1	0.0015	0.005	13.7	66	0.6	≦ 0.01

除锌渣成分 %

Zn	Mn	Ni	Cu	Co
50.1	10.1	0.2	0.3	0.6

经过除锌后的溶液用液碱维持溶液的 pH4.0 左右,按照钙镁摩尔比 1:1.5 加入氟化钠,维持反应温度 85°C,搅拌反应 2 小时过滤,滤液和滤渣成分如下。

[0017] 除钙镁后液成分 g/l

Co	Ni	Mn	Cu	Zn	Mg	Na	Ca	其他
3.1	9.7	50.0	0.0015	0.005	0.003	85	0.002	≅ 0.01

滤渣分析结果 %

Ca	Mg	Ni	Mn	Co	Zn
7.2	35.1	0.01	0.3	0.01	0.01

取 P204 萃取剂(20%P204+80% 磺化煤油),用液碱皂化,皂化率 60%,用分液漏斗模拟 8 级逆流萃取、4 级逆流洗涤、8 级逆流反萃,进料 pH4.0,洗酸为 0.5mol/l 的硫酸,反酸是 2mol/l 的硫酸,料液:P204:洗酸:反酸=1:5:0.15:0.6(体积流量比),最终得到的反萃液与萃余液分析结果如下表。

[0018] 反萃液成分 g/l

Co	Ni	Mn	Cu	Zn	Mg	Na	Ca	其他
5.3	16.5	79.5	0.0025	0.008	0.005	0.002	0.005	≅ 0.002

萃余液成分 mg/l

Co	Ni	Mn	Cu	Zn
1.2	2.1	0.2	0.2	0.1

将 P204 富集后的滤液加入硫酸维持反应 pH2.0 左右,按照锌铜摩尔比 1:5 加入硫化锰,反应温度 50°C,反应 2 小时后过滤,得到的滤液如下表。

[0019] 深度除锌后三元液 g/l

Co	Ni	Mn	Cu	Zn	Mg	Na	Ca	其他
5.2	16.3	79.5	0.0012	0.003	0.005	0.002	0.005	≅ 0.002

以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

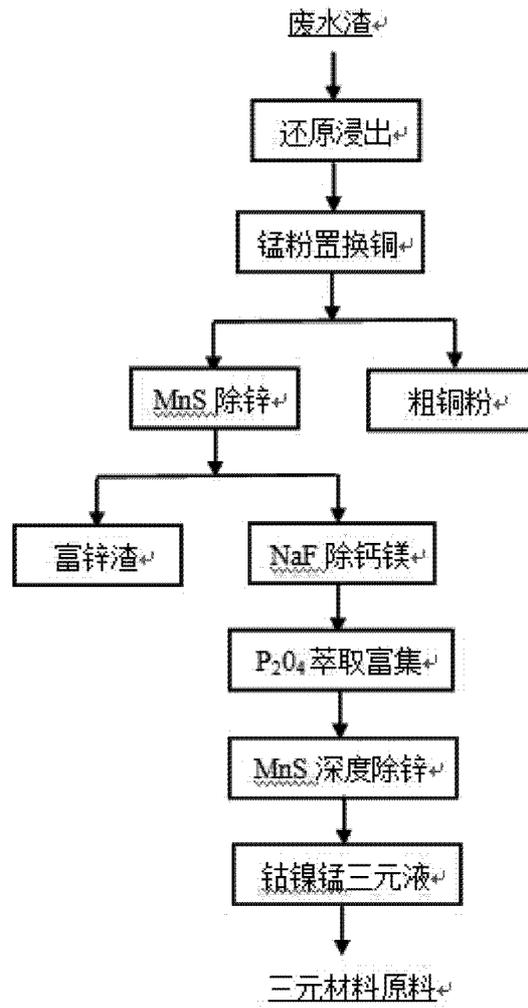


图 1