



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110016547 A

(43)申请公布日 2019.07.16

(21)申请号 201910329134.0

C01C 1/16(2006.01)

(22)申请日 2019.04.23

C01D 5/00(2006.01)

(71)申请人 王柯娜

地址 317319 浙江省台州市仙居县皤滩乡  
万竹王村北路22号

(72)发明人 王柯娜

(51) Int. Cl.

C22B 1/02(2006.01)

C22B 23/00(2006.01)

C22B 3/04(2006.01)

C22B 3/22(2006.01)

C22B 3/26(2006.01)

C22B 3/44(2006.01)

C22B 19/20(2006.01)

C22B 30/04(2006.01)

C22B 47/00(2006.01)

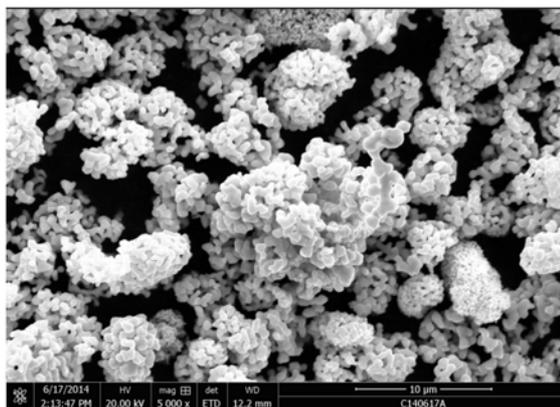
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种利用黄钠铁矾的综合利用方法

(57)摘要

本发明公开一种利用黄钠铁矾的综合利用方法。将黄钠铁矾加入氢氧化钠煅烧,得到煅烧料,经过机械粉碎后加纯水搅拌洗涤,得到第一洗涤水和第一洗涤渣,将第一洗涤渣加入盐酸和氯化铵,反应后过滤,得到第二滤液和第二滤渣;将第一洗涤水通入二氧化硫的情况下搅拌反应,得到三氧化二砷和含锌滤液,将含锌滤液通入二氧化碳,然后过滤,得到锌沉淀和含钠滤液,将含锌沉淀经过煅烧得到工业纯氧化锌;将第二滤液加入萃取剂萃取,磷酸盐溶液反萃取得到磷酸铁料,经过过滤洗涤得到电池级磷酸铁,萃余液加入亚硫酸铵反应,得到氯化亚铜沉淀和含钴镍的溶液。此发明能够实现黄钠铁矾的资源化利用,工艺简单,流程短。



1. 一种利用黄钠铁矾的综合利用方法,其特征在于:将黄钠铁矾加入氢氧化钠,在回转窑内350-550℃煅烧,得到煅烧料;

将煅烧料冷却后取出,经过机械粉碎后,加入纯水搅拌洗涤,得到第一洗涤水和第一洗涤渣,将第一洗涤渣加入盐酸和氯化铵,在温度为60-80℃反应1-2h,然后过滤,得到第二滤液和第二滤渣;

将第一洗涤水在温度为130-200℃、压力为3-4个大气压下通入二氧化硫的情况下搅拌反应30-60min,然后冷却至室温,过滤,得到三氧化二砷和含锌滤液,将含锌滤液通入二氧化碳,调节溶液的pH为7.5-8.5,然后过滤,得到锌沉淀和含钠滤液,将含锌沉淀经过煅烧得到工业纯氧化锌,得到的含钠滤液经过浓缩结晶得到硫酸钠和碳酸钠的混合晶体,混合晶体进行黄钠铁矾法沉淀除铁;

将第二滤液加入MIBK萃取剂,然后经过3-5级萃取,1-2级纯水洗涤和2-3级磷酸盐溶液反萃取,反萃取得到磷酸铁料,经过过滤洗涤得到电池级磷酸铁,萃余液加入亚硫酸铵,在温度为40-60℃反应,得到氯化亚铜沉淀和含钴镍的溶液,将含钴镍的溶液进入P507萃取线萃取分离得到钴盐溶液和镍盐溶液,萃余液经过浓缩结晶得到氯化铵晶体返回与盐酸一起浸出。

2. 根据权利要求1所述的一种利用黄钠铁矾的综合利用方法,其特征在于:所述黄钠铁矾与氢氧化钠的质量比为1:0.1-0.2,煅烧时间为1-2h,煅烧过程通入空气。

3. 根据权利要求1所述的一种利用黄钠铁矾的综合利用方法,其特征在于:煅烧料粉碎至物料过100目筛,粉碎料与纯水的质量比为1:3-4,第一洗涤渣与盐酸和氯化铵的质量比为1:3-4:1-1.5,盐酸溶液的浓度为3-4mol/L。

4. 根据权利要求1所述的一种利用黄钠铁矾的综合利用方法,其特征在于:含锌沉淀煅烧过程,煅烧温度为700-850℃,煅烧时间1-2h,然后经过破碎、过筛得到工业级氧化锌;含钠滤液浓缩结晶过程,蒸发出的水蒸气经过冷凝回收得到纯水,返回洗涤粉碎料。

5. 根据权利要求1所述的一种利用黄钠铁矾的综合利用方法,其特征在于:MIBK萃取剂的组分为体积分数为20-30%的甲基异丁基甲酮和体积分数为70-80%的仲辛醇,第二滤液、MIBK萃取剂、纯水和磷酸盐溶液的体积流量比为3-5:1:0.1-0.2:0.2-0.5,磷酸盐溶液的pH为2-3,盐酸盐溶液中磷酸根的浓度为0.3-0.5mol/L。

6. 根据权利要求1所述的一种利用黄钠铁矾的综合利用方法,其特征在于:萃余液中的铜离子和亚硫酸铵的摩尔比为1:0.55-0.65,P507萃取线萃取过程,采用氨水进行皂化。

7. 根据权利要求1所述的一种利用黄钠铁矾的综合利用方法,其特征在于:磷酸盐溶液反萃取过程,搅拌混合时间为3-5min,澄清时间为15-25min,澄清后的水相经过过滤后洗涤,洗涤至洗涤水的电导率 $\leq 30\mu\text{S}/\text{cm}$ ,洗涤后的洗涤渣经过喷雾干燥后得到电池级磷酸铁。

8. 根据权利要求1所述的一种利用黄钠铁矾的综合利用方法,其特征在于:第二滤渣加入硫酸,然后再通入二氧化硫,在温度为50-70℃反应1-2h,反应至溶液的终点pH为3-4,然后过滤,滤液经过浓缩结晶得到工业级硫酸锰晶体。

## 一种利用黄钠铁矾的综合利用方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用黄钠铁矾的综合利用方法,属于废弃物利用技术领域。

### 背景技术

[0002] 在含有 $\text{Fe}^{3+}$ 的溶液中,将pH值调整到1.6~1.8左右,并将溶液加热至85~95℃时,加入硫酸钠,就会有浅黄色的黄钠铁矾晶体析出,该晶体颗粒粗大,沉淀速度快,容易过滤。

[0003] 黄钠铁矾法除铁产出的黄钠铁矾渣具有良好过滤性能,被广泛应用于湿法冶金和无机化工生产中溶液的除铁。20世纪80年代此法应用于镍、钴生产除去溶液中铁。随着镍、钴产量的不断提高,产出的黄钠铁矾渣也不断增加,对于一个年产1万吨钴镍金属量的湿法冶炼厂,镍、钴生产过程中除铁产生的黄钠铁矾渣大约1200t/a。

[0004] 而且在镍钴生产的黄钠铁矾法除铁过程中,难免有一定量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形成这种胶体沉淀对各种离子都具有很强的吸附能力,所以渣中除了镍、钴、铜外,还可能含有铅、锌、砷、锑、铋、锰等。

[0005] 黄钠铁矾中的元素分布如下:

[0006]

名称	Fe	Na	$\text{SO}_4^{2-}$	Ni	Co	Cu
含量	20-30%	5-10%	30-40%	2-4%	0.1-0.2%	0.5-1.5%
Pb	Mn	Si	As	Ca	Mg	Zn
0.001-0.005%	1-5%	2-4%	1-2%	0.2-0.5%	0.1-0.5%	0.5-1%

[0007] 从数据来看,其中的主要组分为铁元素、钠元素和硫酸根,同时含有钴镍铜等有价金属,同时含有砷等有毒有害元素。

[0008] 常规的处理工艺为酸溶解后直接硫化物沉淀钴镍等有价金属,但是其中的其他金属元素依然存在且没有综合利用。

[0009] 随着磷酸铁锂电池的发展,需要大量的电池级磷酸铁,根据调查,2019年,全年所需的磷酸铁锂的量为8-10万,则需求的电池级磷酸铁为7.5万-9.5万,而黄钠铁矾中的高含量的铁可以综合利用做制备电池级磷酸铁的铁源,从而实现了铁的开路,也实现了黄钠铁矾的综合利用。

### 发明内容

[0010] 有鉴于此,本发明提供了一种利用黄钠铁矾的综合利用方法,能够实现黄钠铁矾的资源化利用,综合回收了其中的砷、锌、铁、钴、镍、锰、硫酸钠和氯化铵,工艺简单,流程短,且得到的产品附加值高。

[0011] 本发明通过以下技术手段解决上述技术问题:

[0012] 本发明的一种利用黄钠铁矾的综合利用方法,将黄钠铁矾加入氢氧化钠,在回转窑内350-550℃煅烧,得到煅烧料;

[0013] 将煅烧料冷却后取出,经过机械粉碎后,加入纯水搅拌洗涤,得到第一洗涤水和第一洗涤渣,将第一洗涤渣加入盐酸和氯化铵,在温度为60-80℃反应1-2h,然后过滤,得到第二滤液和第二滤渣;

[0014] 将第一洗涤水在温度为130-200℃、压力为3-4个大气压、通入二氧化硫的情况下搅拌反应30-60min,然后冷却至室温,过滤,得到三氧化二砷和含锌滤液,将含锌滤液通入二氧化碳,调节溶液的pH为7.5-8.5,然后过滤,得到锌沉淀和含钠滤液,将含锌沉淀经过煅烧得到工业纯氧化锌,得到的含钠滤液经过浓缩结晶得到硫酸钠和碳酸钠的混合晶体,混合晶体进行黄钠铁矾法沉淀除铁;

[0015] 将第二滤液加入MIBK萃取剂,然后经过3-5级萃取,1-2级纯水洗涤和2-3级磷酸盐溶液反萃取,反萃取得到磷酸铁料,经过过滤洗涤得到电池级磷酸铁,萃余液加入亚硫酸铵,在温度为40-60℃反应,得到氯化亚铜沉淀和含钴镍的溶液,将含钴镍的溶液进入P507萃取线萃取分离得到钴盐溶液和镍盐溶液,萃余液经过浓缩结晶得到氯化铵晶体返回与盐酸一起浸出。

[0016] 所述黄钠铁矾与氢氧化钠的质量比为1:0.1-0.2,煅烧时间为1-2h,煅烧过程通入空气。

[0017] 煅烧料粉碎至物料过100目筛,粉碎料与纯水的质量比为1:3-4,第一洗涤渣与盐酸和氯化铵的质量比为1:3-4:1-1.5,盐酸溶液的浓度为3-4mol/L。

[0018] 含锌沉淀煅烧过程,煅烧温度为700-850℃,煅烧时间1-2h,然后经过破碎、过筛得到工业级氧化锌;含钠滤液浓缩结晶过程,蒸发出的水蒸气经过冷凝回收得到纯水,返回洗涤粉碎料。

[0019] MIBK萃取剂的组分为体积分数为20-30%的甲基异丁基甲酮和体积分数为70-80%的仲辛醇,第二滤液、MIBK萃取剂、纯水和磷酸盐溶液的体积流量比为3-5:1:0.1-0.2:0.2-0.5,磷酸盐溶液的pH为2-3,盐酸盐溶液中磷酸根的浓度为0.3-0.5mol/L。

[0020] 萃余液中的铜离子和亚硫酸铵的摩尔比为1:0.55-0.65,P507萃取线萃取过程,采用氨水进行皂化。

[0021] 磷酸盐溶液反萃取过程,搅拌混合时间为3-5min,澄清时间为15-25min,澄清后的水相经过过滤后洗涤,洗涤至洗涤水的电导率 $\leq 30\mu\text{S}/\text{cm}$ ,洗涤后的洗涤渣经过喷雾干燥后得到电池级磷酸铁。

[0022] 第二滤渣加入硫酸,然后再通入二氧化硫,在温度为50-70℃反应1-2h,反应至溶液的终点pH为3-4,然后过滤,滤液经过浓缩结晶得到工业级硫酸锰晶体。

[0023] 本发明以钴镍冶炼过程的黄钠铁矾法除铁得到的除铁渣为原料,经过氢氧化钠煅烧,将其中的锌、砷等两性金属得到可溶性的盐,经过水洗后,可以将砷、锌水洗,然后将洗涤渣加入盐酸和氯化铵,可以将其中的钴、镍、铜、铁浸出出来,由于体系中含有高浓度氯离子,可以与 $\text{Fe}^{3+}$ 形成络阴离子,然后采用MIBK萃取剂,将络阴离子萃取上去,然后采用磷酸盐溶液反萃,将其中的磷酸铁沉淀,经过洗涤烘干得到电池级磷酸铁。

[0024] 然后萃余液经过P507萃取线萃取分离钴镍,实现了钴镍的萃取分离和回收。

[0025] 将煅烧料加入二氧化硫,在高温高压下反应,得到三氧化二砷,然后剩余的滤液通

入二氧化碳,调节pH后,得到锌盐沉淀,经过高温煅烧,得到工业纯氧化锌。沉淀锌后的溶液经过浓缩结晶得到碳酸钠和硫酸钠的混合晶体,可以用于黄钠铁矾除铁,因为黄钠铁矾除铁过程,需要加入碳酸钠调节pH,加入硫酸钠形成黄钠铁矾,从而实现了盐的循环利用。

[0026] 本专利通过加入还原剂,在氯离子存在下,将铜离子还原为亚铜离子,再与氯离子结合沉淀得到氯化亚铜,实现铜的回收利用。

[0027] 经过盐酸浸出后的滤渣主要为二氧化锰,经过还原浸出,经过浓缩结晶得到工业纯硫酸锰。

[0028] 本工艺可以实现黄钠铁矾中的元素的资源化利用。按照年产1万吨钴镍金属量的湿法冶炼厂,镍、钴生产过程中除铁产生的黄钠铁矾渣大约1200t/a,则其中蕴含的有价金属的总价值高达上千万,同时产生得到电池级磷酸铁上千吨,按照目前的市价,可以达到近1500万的价值。

[0029] 本发明的有益效果是:能够实现黄钠铁矾的资源化利用,综合回收了其中的砷、锌、铁、钴、镍、锰、硫酸钠和氯化铵,工艺简单,流程短,且得到的产品附加值高。

## 附图说明

[0030] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步描述。

[0031] 图1为本发明的实施例1得到的电池级磷酸铁的SEM。

## 具体实施方式

[0032] 以下将结合具体实施例对本发明进行详细说明,本实施例的一种利用黄钠铁矾的综合利用方法,将黄钠铁矾加入氢氧化钠,在回转窑内350-550℃煅烧,得到煅烧料;

[0033] 将煅烧料冷却后取出,经过机械粉碎后,加入纯水搅拌洗涤,得到第一洗涤水和第一洗涤渣,将第一洗涤渣加入盐酸和氯化铵,在温度为60-80℃反应1-2h,然后过滤,得到第二滤液和第二滤渣;

[0034] 将第一洗涤水在温度为130-200℃、压力为3-4个大气压、通入二氧化硫的情况下搅拌反应30-60min,然后冷却至室温,过滤,得到三氧化二砷和含锌滤液,将含锌滤液通入二氧化碳,调节溶液的pH为7.5-8.5,然后过滤,得到锌沉淀和含钠滤液,将含锌沉淀经过煅烧得到工业纯氧化锌,得到的含钠滤液经过浓缩结晶得到硫酸钠和碳酸钠的混合晶体,混合晶体进行黄钠铁矾法沉淀除铁;

[0035] 将第二滤液加入MIBK萃取剂,然后经过3-5级萃取,1-2级纯水洗涤和2-3级磷酸盐溶液反萃取,反萃取得到磷酸铁料,经过过滤洗涤得到电池级磷酸铁,萃余液加入亚硫酸铵,在温度为40-60℃反应,得到氯化亚铜沉淀和含钴镍的溶液,将含钴镍的溶液进入P507萃取线萃取分离得到钴盐溶液和镍盐溶液,萃余液经过浓缩结晶得到氯化铵晶体返回与盐酸一起浸出。

[0036] 所述黄钠铁矾与氢氧化钠的质量比为1:0.1-0.2,煅烧时间为1-2h,煅烧过程通入空气。

[0037] 煅烧料粉碎至物料过100目筛,粉碎料与纯水的质量比为1:3-4,第一洗涤渣与盐酸和氯化铵的质量比为1:3-4:1-1.5,盐酸溶液的浓度为3-4mol/L。

[0038] 含锌沉淀煅烧过程,煅烧温度为700-850℃,煅烧时间1-2h,然后经过破碎、过筛得

到工业级氧化锌；含钠滤液浓缩结晶过程，蒸发出的水蒸气经过冷凝回收得到纯水，返回洗涤粉碎料。

[0039] MIBK萃取剂的组分为体积分数为20-30%的甲基异丁基甲酮和体积分数为70-80%的仲辛醇，第二滤液、MIBK萃取剂、纯水和磷酸盐溶液的体积流量比为3-5:1:0.1-0.2:0.2-0.5，磷酸盐溶液的pH为2-3，盐酸盐溶液中磷酸根的浓度为0.3-0.5mol/L。

[0040] 萃余液中的铜离子和亚硫酸铵的摩尔比为1:0.55-0.65，P507萃取线萃取过程，采用氨水进行皂化。

[0041] 磷酸盐溶液反萃取过程，搅拌混合时间为3-5min，澄清时间为15-25min，澄清后的水相经过过滤后洗涤，洗涤至洗涤水的电导率 $\leq 30\mu\text{S}/\text{cm}$ ，洗涤后的洗涤渣经过喷雾干燥后得到电池级磷酸铁。

[0042] 第二滤渣加入硫酸，然后再通入二氧化硫，在温度为50-70℃反应1-2h，反应至溶液的终点pH为3-4，然后过滤，滤液经过浓缩结晶得到工业级硫酸锰晶体。

[0043] 实施例1

[0044] 取黄钠铁矾，检测数据如下：

[0045]

名称	Fe	Na	$\text{SO}_4^{2-}$	Ni	Co	Cu
含量	27.3%	8.3%	38.4%	2.5%	0.17%	1.3%
Pb	Mn	Si	As	Ca	Mg	Zn
0.0013%	4.3%	2.7%	1.78%	0.43%	0.42%	0.84%

[0046] 将黄钠铁矾加入氢氧化钠，在回转窑内380℃煅烧，得到煅烧料，所述黄钠铁矾与氢氧化钠的质量比为1:0.17，煅烧时间为1.5h，煅烧过程通入空气；

[0047] 将煅烧料冷却后取出，经过机械粉碎，加入纯水搅拌洗涤，得到第一洗涤水和第一洗涤渣，将第一洗涤渣加入盐酸和氯化铵，在温度为75℃反应1.5h，然后过滤，得到第二滤液和第二滤渣，煅烧料粉碎至物料过100目筛，粉碎料与纯水的质量比为1:3.5，第一洗涤渣与盐酸和氯化铵的质量比为1:4:1.2，盐酸溶液的浓度为3.5mol/L。

[0048] 第一洗涤水、第一洗涤渣、第二滤液和第二滤渣的检测数据如下：

[0049]

	Co	Ni	Fe	As	Mn	Zn	Na
第一洗涤水	0.01g/L	0.01g/L	0.002g/L	5.12g/L	0.002g/L	2.68g/L	29.7g/L
第一洗涤渣	0.32%	4.3%	31.7%	0.01%	7.4%	0.01%	0.26%
第二滤液	0.31g/L	4.17g/L	30.9g/L	0.02g/L	0.11g/L	0.02g/L	0.49g/L
第二滤渣	0.01%	0.01%	0.02%	0.001%	21.5%	0.001%	0.01%

[0050] 将第一洗涤水在温度为190℃、压力为3.2个大气压、通入二氧化硫的情况下搅拌反应40min,然后冷却至室温,过滤,得到三氧化二砷和含锌滤液,将含锌滤液通入二氧化碳,调节溶液的pH为8.3,然后过滤,得到锌沉淀和含钠滤液,将含锌沉淀经过煅烧得到工业纯氧化锌,得到的含钠滤液经过浓缩结晶得到硫酸钠和碳酸钠的混合晶体,混合晶体进行黄钠铁矾法沉淀除铁;

[0051] 将第二滤液加入MIBK萃取剂,然后经过4级萃取,2级纯水洗涤和3级磷酸盐溶液反萃取,反萃取得到磷酸铁料,经过过滤洗涤得到电池级磷酸铁,萃余液加入亚硫酸铵,在温度为55℃反应,得到氯化亚铜沉淀和含钴镍的溶液,将含钴镍的溶液进入P507萃取线萃取分离得到钴盐溶液和镍盐溶液,萃余液经过浓缩结晶得到氯化铵晶体返回与盐酸一起浸出。

[0052] 含锌沉淀煅烧过程,煅烧温度为755℃,煅烧时间2h,然后经过破碎、过筛得到工业级氧化锌;含钠滤液浓缩结晶过程,蒸发出的水蒸气经过冷凝回收得到纯水,返回洗涤粉碎料。

[0053] MIBK萃取剂的组分为体积分数为30%的甲基异丁基甲酮和体积分数为70%的仲辛醇,第二滤液、MIBK萃取剂、纯水和磷酸盐溶液的体积流量比为4:1:0.15:0.4,磷酸盐溶液的pH为2.5,盐酸盐溶液中磷酸根的浓度为0.4mol/L。

[0054] 萃余液中的铜离子和亚硫酸铵的摩尔比为1:0.59,P507萃取线萃取过程,采用氨水进行皂化。

[0055] 磷酸盐溶液反萃取过程,搅拌混合时间为4min,澄清时间为21min,澄清后的水相经过过滤后洗涤,洗涤至洗涤水的电导率 $\leq 30\mu\text{S}/\text{cm}$ ,洗涤后的洗涤渣经过喷雾干燥后得到电池级磷酸铁。

[0056] 第二滤渣加入硫酸,然后再通入二氧化硫,在温度为60℃反应1.5h,反应至溶液的终点pH为3,然后过滤,滤液经过浓缩结晶得到工业级硫酸锰晶体。

[0057] 如图1所示,得到的磷酸铁为团聚颗粒状,一次粒径为80-150nm,检测其数据如下:

[0058]

指标	铁磷摩尔比	BET	松装密度	振实密度	D50
数值	0.976	21.7m <sup>2</sup> /g	0.62g/mL	0.92g/mL	6.2μm
指标	Ni	Co	Ca	Mn	氯离子
数值	21ppm	15ppm	20.3ppm	19.5ppm	25.8ppm

[0059] 得到的三氧化二砷的纯度为99.57%。

[0060] 得到的氯化亚铜的纯度为99.17%。

[0061] 钴盐溶液和镍盐溶液中,其他金属离子的含量均低于20ppm。

[0062] 最终,各个组分的回收率如下:

[0063]

元素	Co	Ni	Zn	Mn	As	Fe
回收率	98.17%	98.27%	98.1%	97.2%	97.6%	99.1%

[0064] 实施例2

[0065] 一种利用黄钠铁矾的综合利用方法,将黄钠铁矾加入氢氧化钠,在回转窑内390℃煅烧,得到煅烧料;

[0066] 将煅烧料冷却后取出,经过机械粉碎后,加入纯水搅拌洗涤,得到第一洗涤水和第一洗涤渣,将第一洗涤渣加入盐酸和氯化铵,在温度为75℃反应2h,然后过滤,得到第二滤液和第二滤渣;

[0067] 将第一洗涤水在温度为190℃、压力为4个大气压、通入二氧化硫的情况下搅拌反应50min,然后冷却至室温,过滤,得到三氧化二砷和含锌滤液,将含锌滤液通入二氧化碳,调节溶液的pH为7.9,然后过滤,得到锌沉淀和含钠滤液,将含锌沉淀经过煅烧得到工业纯氧化锌,得到的含钠滤液经过浓缩结晶得到硫酸钠和碳酸钠的混合晶体,混合晶体进行黄钠铁矾法沉淀除铁;

[0068] 将第二滤液加入MIBK萃取剂,然后经过5级萃取,2级纯水洗涤和3级磷酸盐溶液反萃取,反萃取得到磷酸铁料,经过过滤洗涤得到电池级磷酸铁,萃余液加入亚硫酸铵,在温度为55℃反应,得到氯化亚铜沉淀和含钴镍的溶液,将含钴镍的溶液进入P507萃取线萃取分离得到钴盐溶液和镍盐溶液,萃余液经过浓缩结晶得到氯化铵晶体返回与盐酸一起浸出。

[0069] 所述黄钠铁矾与氢氧化钠的质量比为1:0.15,煅烧时间为1.6h,煅烧过程通入空气。

[0070] 煅烧料粉碎至物料过100目筛,粉碎料与纯水的质量比为1:3.5,第一洗涤渣与盐酸和氯化铵的质量比为1:3.5:1.3,盐酸溶液的浓度为3.6mol/L。

[0071] 含锌沉淀煅烧过程,煅烧温度为790℃,煅烧时间2h,然后经过破碎、过筛得到工业级氧化锌;含钠滤液浓缩结晶过程,蒸发出的水蒸气经过冷凝回收得到纯水,返回洗涤粉碎料。

[0072] MIBK萃取剂的组分为体积分数为25%的甲基异丁基甲酮和体积分数为75%的仲辛醇,第二滤液、MIBK萃取剂、纯水和磷酸盐溶液的体积流量比为4.5:1:0.15:0.42,磷酸盐溶液的pH为2.5,盐酸盐溶液中磷酸根的浓度为0.42mol/L。

[0073] 萃余液中的铜离子和亚硫酸铵的摩尔比为1:0.59,P507萃取线萃取过程,采用氨水进行皂化。

[0074] 磷酸盐溶液反萃取过程,搅拌混合时间为5min,澄清时间为20min,澄清后的水相经过过滤后洗涤,洗涤至洗涤水的电导率 $\leq 30\mu\text{S}/\text{cm}$ ,洗涤后的洗涤渣经过喷雾干燥后得到电池级磷酸铁。

[0075] 第二滤渣加入硫酸,然后再通入二氧化硫,在温度为60℃反应1.2h,反应至溶液的终点pH为3.5,然后过滤,滤液经过浓缩结晶得到工业级硫酸锰晶体。

[0076] 得到的磷酸铁为团聚颗粒状,一次粒径为80-150nm,检测其数据如下:

[0077]

指标	铁磷摩尔比	BET	松装密度	振实密度	D50
数值	0.979	23.7m <sup>2</sup> /g	0.61g/mL	0.94g/mL	6.6 $\mu\text{m}$
指标	Ni	Co	Ca	Mn	氯离子
数值	20ppm	12ppm	21.4ppm	21.8ppm	29.8ppm

[0078] 得到的三氧化二砷的检测数据为:

[0079]

指标	主含量	Mg	Zn	Mn	Fe
----	-----	----	----	----	----

数值	99.48%	1.6ppm	12.9ppm	6.8ppm	4.9ppm
指标	Ni	Co	Ca	D50	氯离子
数值	2.7ppm	5.1ppm	7.4ppm	2.8 $\mu$ m	21.5ppm

[0080] 得到的氯化亚铜的检测数据如下：

[0081]

指标	主含量	Mg	Zn	Mn	Fe
数值	99.10%	7.2ppm	4.9ppm	8.2ppm	9.9ppm
指标	Ni	Co	Ca	D50	BET
数值	13.2ppm	11.1ppm	2.4ppm	7.3 $\mu$ m	11.2m <sup>2</sup> /g

[0082] 钴盐溶液和镍盐溶液中,其他金属离子的含量均低于20ppm。

[0083] 最终,各个组分的回收率如下：

[0084]

元素	Co	Ni	Zn	Mn	As	Fe
回收率	98.37%	98.61%	98.2%	97.1%	98.8%	99.1%

[0085] 实施例3

[0086] 一种利用黄钠铁矾的综合利用方法,将黄钠铁矾加入氢氧化钠,在回转窑内520℃煅烧,得到煅烧料；

[0087] 将煅烧料冷却后取出,经过机械粉碎后,加入纯水搅拌洗涤,得到第一洗涤水和第一洗涤渣,将第一洗涤渣加入盐酸和氯化铵,在温度为70℃反应2h,然后过滤,得到第二滤液和第二滤渣；

[0088] 将第一洗涤水在温度为190℃、压力为4个大气压、通入二氧化硫的情况下搅拌反应50min,然后冷却至室温,过滤,得到三氧化二砷和含锌滤液,将含锌滤液通入二氧化碳,调节溶液的pH为7.9,然后过滤,得到锌沉淀和含钠滤液,将含锌沉淀经过煅烧得到工业纯氧化锌,得到的含钠滤液经过浓缩结晶得到硫酸钠和碳酸钠的混合晶体,混合晶体进行黄钠铁矾法沉淀除铁；

[0089] 将第二滤液加入MIBK萃取剂,然后经过5级萃取,2级纯水洗涤和3级磷酸盐溶液反萃取,反萃取得到磷酸铁料,经过过滤洗涤得到电池级磷酸铁,萃余液加入亚硫酸铵,在温度为50℃反应,得到氯化亚铜沉淀和含钴镍的溶液,将含钴镍的溶液进入P507萃取线萃取分离得到钴盐溶液和镍盐溶液,萃余液经过浓缩结晶得到氯化铵晶体返回与盐酸一起浸出。

[0090] 所述黄钠铁矾与氢氧化钠的质量比为1:0.15,煅烧时间为2h,煅烧过程通入空气。

[0091] 煅烧料粉碎至物料过100目筛,粉碎料与纯水的质量比为1:3.5,第一洗涤渣与盐酸和氯化铵的质量比为1:3.5:1.3,盐酸溶液的浓度为3.4mol/L。

[0092] 含锌沉淀煅烧过程,煅烧温度为800℃,煅烧时间2h,然后经过破碎、过筛得到工业级氧化锌;含钠滤液浓缩结晶过程,蒸发出的水蒸气经过冷凝回收得到纯水,返回洗涤粉碎料。

[0093] MIBK萃取剂的组分为体积分数为20%的甲基异丁基甲酮和体积分数为80%的仲辛醇,第二滤液、MIBK萃取剂、纯水和磷酸盐溶液的体积流量比为3:1:0.1:0.25,磷酸盐溶液的pH为3,盐酸盐溶液中磷酸根的浓度为0.35mol/L。

[0094] 萃余液中的铜离子和亚硫酸铵的摩尔比为1:0.62, P507萃取线萃取过程, 采用氨水进行皂化。

[0095] 磷酸盐溶液反萃取过程, 搅拌混合时间为4min, 澄清时间为20min, 澄清后的水相经过过滤后洗涤, 洗涤至洗涤水的电导率 $\leq 30\mu\text{S}/\text{cm}$ , 洗涤后的洗涤渣经过喷雾干燥后得到电池级磷酸铁。

[0096] 第二滤渣加入硫酸, 然后再通入二氧化硫, 在温度为60℃反应1.5h, 反应至溶液的终点pH为3.5, 然后过滤, 滤液经过浓缩结晶得到工业级硫酸锰晶体。

[0097] 得到的磷酸铁为团聚颗粒状, 一次粒径为80-150nm, 检测其数据如下:

[0098]

指标	铁磷摩尔比	BET	松装密度	振实密度	D50
数值	0.977	24.1m <sup>2</sup> /g	0.57g/mL	0.90g/mL	5.4μm
指标	Ni	Co	Ca	Mn	氯离子
数值	17ppm	11ppm	23.1ppm	21.1ppm	32.1ppm

[0099] 最终得到的氧化锌的检测数据如下:

[0100]

指标	Zn	Ca	Na	Co	Ni
数值	79.2%	21.9ppm	19.6ppm	1.2ppm	2.9ppm
Mn	Cu	Mg	As	Fe	氯离子

[0101]

4.8ppm	7.6ppm	2.7ppm	6.1ppm	21.5ppm	29.5ppm
--------	--------	--------	--------	---------	---------

[0102] 得到的工业纯硫酸锰的检测数据如下:

[0103]

指标	Mn	Ca	Na	Co	Ni
数值	32.1%	21.4ppm	21ppm	11.4ppm	13.5ppm
Zn	Cu	Mg	As	Fe	水不溶物
9.4ppm	3.7ppm	18.4ppm	5.8ppm	14.6ppm	45.6ppm

[0104] 最终, 各个组分的回收率如下:

[0105]

元素	Co	Ni	Zn	Mn	As	Fe
回收率	98.87%	98.98%	98.6%	97.9%	98.3%	99.2%

[0106] 最后说明的是, 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制, 尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明, 本领域的普通技术人员应当理解, 可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换, 而不脱离本发明技术方案的宗旨和范围, 其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

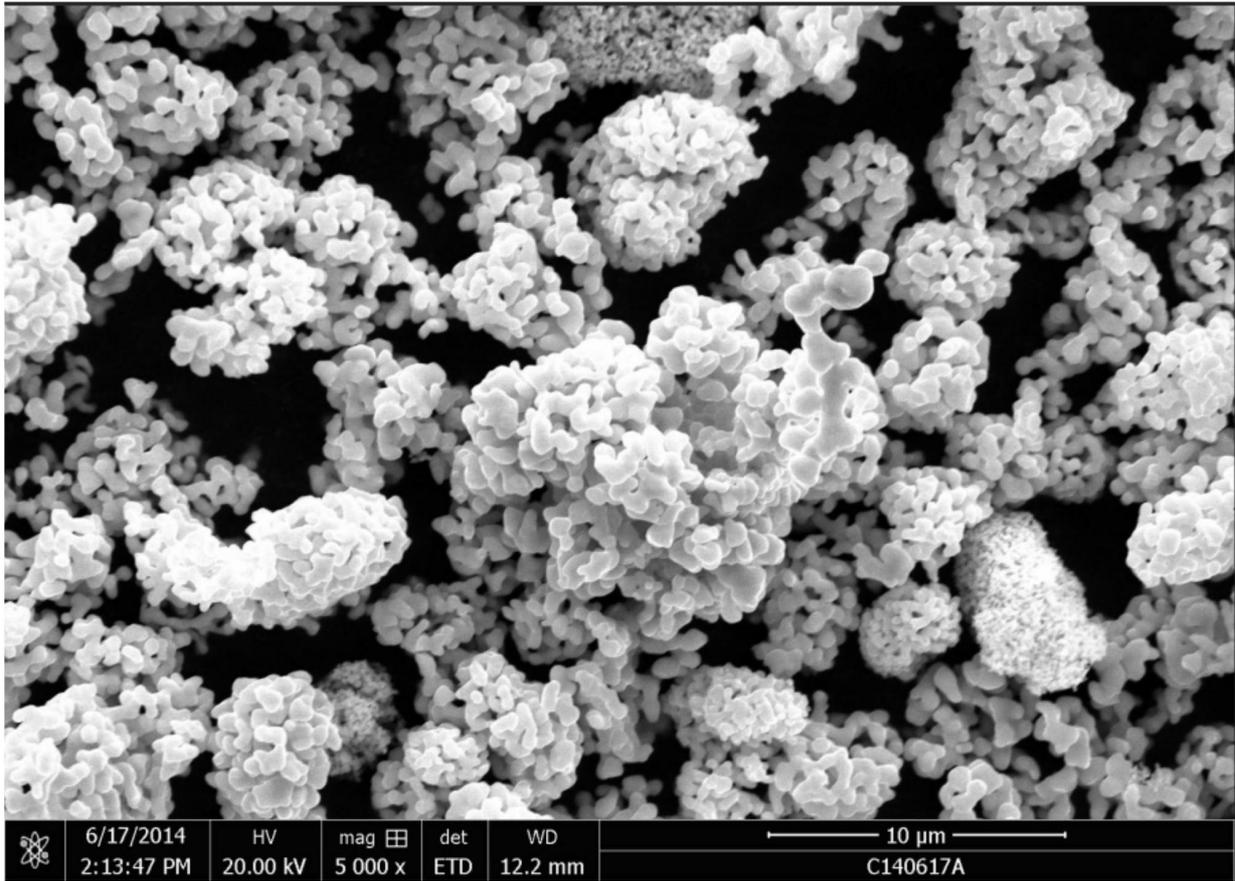


图1