



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103725890 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 16

(21) 申请号 201410006522. 2

C25C 1/16(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 01. 07

(71) 申请人 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 田庆华 辛云涛 郭学益 王恒利
李栋

(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.

C22B 7/00(2006. 01)

C22B 23/00(2006. 01)

C22B 47/00(2006. 01)

C22B 19/30(2006. 01)

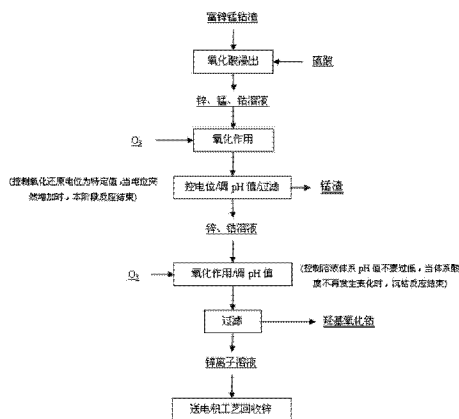
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种从富锌锰钴渣中多重控制分步回收有价金属的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从富锌锰钴渣中多重控制分步回收有价金属的方法,步骤为:a、首先采用酸液浸出的方法处理富锌锰钴渣,得到含有锰、钴和锌的多金属溶液;b、向多金属溶液中通入臭氧气体,优先氧化分离锰离子,过滤后得到锰渣和含钴锌溶液;c、向含钴锌溶液通入臭氧,氧化分离溶液中的钴离子,过滤后,得到钴渣和含锌溶液;d、含锌溶液直接返回电积工段,直接回收含锌溶液中的锌离子。本发明简化了从多金属离子中回收锰、钴的冶炼工艺,实现采用同一个反应设备完成锰钴的分离回收步骤。本方法中锰钴的直接回收率高,清洁无污染,操作简单,可以节省设备投资费用以及许多其它运营管理环节。



1. 一种从富锌锰钴渣中多重控制分步回收有价金属的方法,其特征是:步骤为:a、首先采用酸液浸出的方法处理富锌锰钴渣,得到含有锰、钴和锌的多金属溶液;b、向多金属溶液中通入臭氧气体,优先氧化分离锰离子,过滤后得到锰渣和含钴锌溶液;c、向含钴锌溶液通入臭氧,氧化分离溶液中的钴离子,过滤后,得到钴渣和含锌溶液;d、含锌溶液直接返回电积工段,直接回收含锌溶液中的锌离子。

2. 根据权利要求1所述的从富锌锰钴渣中多重控制分步回收有价金属的方法,其特征是:上述步骤(a)中将富锌锰钴渣物料首先采用酸性溶出,液固比3:1~5:1,pH值为5~6,温度85℃~95℃,搅拌速度250rpm~300rpm,浸出时间2~2.5h。

3. 根据权利要求1或2所述的从富锌锰钴渣中多重控制分步回收有价金属的方法,其特征是:上述步骤(b)中反应过程中采用电位计检测反应体系的开路电压,反应过程中当发现检测电压突然升高,从0.7V突然升高到1.0V时,反应过程结束,停止通入臭氧。

4. 根据权利要求1或2所述的从富锌锰钴渣中多重控制分步回收有价金属的方法,其特征是:上述步骤(c)中采用电位pH计检测体系的pH值,保持pH值在3~7之间,当观察到pH值不再变化时,判断反应已经完成。

5. 根据权利要求1所述的从富锌锰钴渣中多重控制分步回收有价金属的方法,其特征是:所用的富锌锰钴渣具体为锌湿法冶炼过程中的除钴渣。

一种从富锌锰钴渣中多重控制分步回收有价金属的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种从多金属溶液中分离回收有价金属的方法,更具体的,涉及一种从富锌锰钴渣中多重控制分步回收有价金属的方法。

背景技术

[0002] 锌冶炼过程中需要有锌电解液的净化工段,以去除溶液中的其他有害金属离子杂质对电积过程的影响,其中钴离子浓度较高时,有可能造成烧板现象产生,会影响生产过程并造成一定量的经济损失。因此锌冶炼过程中会有专门的除钴工艺,常常有砷盐净化法、逆锶净化法等方法,所以伴随着除钴过程,会有一些量的含钴渣,这些渣里面含有锌、钴和锰等有价金属。锰和钴是重要的金属元素,其化合物具有特殊性能的材料,广泛应用于催化剂、锂离子电池、超级电容器、硬质合金等领域。尤其是随着现代移动通信设备的发展,锰钴的需求量增加,因此有必要回收这一部分物料里面的有价金属元素。如何回收这些富锌锰钴渣中的有价金属,实现变废为宝,进行资源的循环利用,是一种很迫切的需求,可以带来经济效益,环保效益和社会效益的三重收获。

[0003] 现有的从含锰钴渣中回收有价金属的方法一般为:采用离子交换法处理多金属离子溶液,回收分离其中的金属;采用萃取剂处理多金属溶液,萃取分离有价金属元素;或者采用氧化剂处理,氧化分离其中的有价金属元素;或者萃取/氧化法相结合的方法处理。也有采用电积法,分步电积回收溶液中的有价金属元素。传统方法的缺点有:流程较长,设备要求高,操作复杂,工艺繁琐;传统氧化剂的加入,会造成溶液体系的污染;应用范围小,实用性差。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种工艺流程短、造作简单、生产成本低、金属元素回收效率高的从富锌锰钴渣中多重控制分步回收有价金属的方法。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明提供的从富锌锰钴渣中多重控制分步回收有价金属的方法,步骤为:a、首先采用酸液浸出的方法处理富锌锰钴渣,得到含有锰、钴和锌的多金属溶液;b、向多金属溶液中通入臭氧气体,优先氧化分离锰离子,过滤后得到锰渣和含钴锌溶液;c、向含钴锌溶液通入臭氧,氧化分离溶液中的钴离子,过滤后,得到钴渣和含锌溶液;d、含锌溶液直接返回电积工段,直接回收含锌溶液中的锌离子。

[0006] 上述步骤(a)中将富锌锰钴渣物料首先采用酸性溶出,液固比3:1~5:1,pH值为5~6,温度85℃~95℃,搅拌速度250rpm~300rpm,浸出时间2~2.5h。

[0007] 上述步骤(b)中反应过程中采用电位计检测反应体系的开路电压,反应过程中当发现检测电压突然升高,从0.7V突然升高到1.0V时,反应过程结束,停止通入臭氧。

[0008] 上述步骤(c)中采用电位pH计检测体系的pH值,保持pH值在3~7之间,当观察到pH值不再变化时,判断反应已经完成。

[0009] 所用的富锌锰钴渣具体为锌湿法冶炼过程中的除钴渣。

[0010] 采用上述技术方案的从富锌锰钴渣中多重控制分步回收有价金属的方法,将废富锌锰钴渣首先采用酸性浸出,得到含有锰、钴、锌离子的溶液,然后利用氧化剂分步氧化溶液中的有价金属,使其从溶液中分别分离回收出来,同时在反应过程中通过监测反应体系不同的反应阶段的开路电压,控制金属分离步骤,减少相应夹杂损失。溶液为弱酸性体系,pH 值为 5 ~ 6,锰、钴和锌离子浓度随着渣相的不同而不同。所用氧化剂为清洁无污染的强氧化剂-臭氧,臭氧是氧化能力仅次于氟的强氧化剂,氧化电势电位为 2.07V,可以将溶液中的锰、钴离子氧化,臭氧氧化反应之后会生成氧气,不会对溶液造成污染,同时气体进入溶液体系,会起到搅拌作用。利用溶液中二价的锰、钴与其高价态金属离子之间不同的氧化还原电位差的差异,在酸性体系中,采用氧化剂氧化 Mn^{2+} ,使之变为 Mn^{3+}/Mn^{4+} ,反应体系的开路电压为 0.7V 左右,而氧化 Co^{2+} 到 Co^{3+} 时,体系的开路电压为 1.2V 左右,而锌离子不发生任何变化,所以本方法优先氧化锰离子,然后是氧化钴离子,最后得到锌离子溶液,可以返回锌精炼系统进行回收;采用氧化还原电势电位计检测本反应体系中的电位,进而控制不同的反应过程,得到不同的沉淀产物;高价态有价金属离子发生水解沉淀,进而从溶液中分步分离出来。利用氧化还原电位的不同,可以选择性的分离锰和钴,此外,溶液中含有一定量或多或少的二价铁离子,铁离子最先被沉淀出来,但是由于铁与锰的氧化还原电位差异较小,很难区分,铁会沉淀混入锰渣中。

[0011] 将富锌锰钴渣物料首先采用酸性溶出,得到 pH 值为 5 ~ 6,含有锰、钴和锌离子浓度大约为 0.96g/L、2.15g/L 和 110g/L 的多金属溶液,同时多金属溶液中还含有一些其他的杂质离子,如极少量的铁、铜、镉等离子。向溶液中通入臭氧气体进行氧化沉淀过程,首先是回收溶液中的锰,反应过程中采用电位计检测反应体系的开路电压,约 0.7V,当检测到电压突升时,反应过程结束,过滤后得到锰渣和含钴锌溶液,分反应过程中溶液中的铁也被分离沉淀,进入锰渣中。将步骤 b 里面得到的溶液继续进行臭氧氧化过程分离其中的钴,采用电位 pH 计检测体系的 pH 值,并保持反应过程体系 pH 值为不要过低,当反应体系的 pH 值不再发生变化时,反应过程结束。可以得到钴渣和含锌溶液。将所得滤液重新进行臭氧氧化反应,保持溶液体系为弱酸性,同时检测反应体系的 pH 值和氧化还原电位,当溶液的 pH 不再发生变化时,结束反应,过滤,即可得羟基氧化钴和含锌滤液,其中钴离子浓度 < 30mg/L。所得锌溶液,直接返回锌电积工段,即可回收其中的锌。

[0012] 本发明中所用的原料为富锌锰钴渣,具体为锌湿法冶炼过程中的除钴渣,通过酸性浸出,使其中的有价金属进入溶液中,利用锰钴离子间氧化还原电位的差异,同时其对应的高价离子在水溶液中容度积极小的特点,选择性的分离回收其中的锰、钴元素,并以其氧化物或氢氧化物的形式回收,实现废旧资源的循环利用。

[0013] 与现有工艺相比,本发明的优势有:

[0014] a、本发明采用氧化剂和多重控制方法,从富锌锰钴渣浸出溶液中进行氧化沉淀作用,并选择性的回收溶液中的锰、钴,可以简单有效的回收其中的有价金属。

[0015] b、采用臭氧作为氧化剂,清洁无污染,避免了传统氧化剂的加入造成的污染。

[0016] c、本反应过程相比传统工艺,流程短,设备要求低,操作简单,节约能耗;易于实现生产过程的连续化和自动化。

[0017] d、本发明同样适用于其他含有锰、钴的多金属溶液体系的金属回收。

附图说明

[0018] 图 1 为本发明的工艺流程图。

[0019] 图 2 为实例运行操作示意图。

具体实施方式

[0020] 以下结合附图和实施例对本发明做进一步描述。

[0021] 本发明的具体实施方式如下所述,本领域技术人员应该可以理解,该工艺仅为示意性说明,本领域技术人员通过下面的本发明的具体实施方式可以进一步清楚的了解本发明,但是它们不是对本发明的限定。

[0022] 实施例 1:

[0023] 根据图 1 流程,取 5kg 富锌锰钴渣物料加入反应槽中,再加入 0.2mol/LH₂SO₄ 溶液 10 升,控制反应温度 90℃,搅拌速度 280rpm,反应时间 2h,得到固液混合物,离心分离得到多金属溶液和滤渣。本步骤如图 2 中步骤 1 所示。多金属溶液中锌、锰、钴的浓度分别为:112g/L、0.92g/L、2.2g/L。

[0024] 将在步骤 1 中得到的多金属溶液通入反应槽中,同时通入臭氧作为氧化剂进行氧化,多金属溶液中锰离子优先被氧化沉底,从多金属溶液中分离回收。反应过程中采用电位计或者电化学工作站检测反应过程中的开路电压,反应过程中可以视情况来添加碱性物质来中和反应过程中产生的酸。反应过程中当发现检测电压突然升高,从 0.7V 突然升高到 1.0V 时,反应过程结束,时间大概 20min,停止通入臭氧,得到固液混合物。进过压滤机处理,可以得到锰渣和含钴锌溶液。本步骤如图 2 中步骤 2 所示。

[0025] 向步骤 2 中所得含钴锌溶液加入同样的反应槽中,即可进行步骤 3。向含钴锌溶液中通入臭氧气体,含钴锌溶液中的钴会被氧化,并水解沉淀从含钴锌溶液中分离回收。反应过程中不断产生酸,溶液 pH 值不断变化,本过程中可以添加相应的碱来调节溶液 pH 值不要过低,保持其在 3~7 之间。当观察到 pH 值不再变化时,可以判断反应已经完成,时间大概 2h。采用压滤机处理本步骤液固混合液,得到固体羟基氧化钴和除钴后的含锌溶液。本步骤如图 2 中步骤 3 所示。

[0026] 将除钴后的含锌溶液送锌冶炼电积工段,回收其中的锌离子。

[0027] 实施例 2:

[0028] 根据图 1 流程,取 10kg 富锌锰钴渣物料加入反应槽中,再加入 0.2mol/LH₂SO₄ 溶液 15 升,控制反应温度 95℃,搅拌速度 300rpm,反应时间 2h,得到固液混合物,离心分离得到多金属溶液和滤渣。本步骤如图 2 中步骤 1 所示。多金属溶液中锌、锰、钴的浓度分别为:114g/L、0.94g/L、2.0g/L。

[0029] 将在步骤 1 中得到的多金属溶液通入反应槽中,同时通入臭氧作为氧化剂进行氧化,多金属溶液中锰离子优先被氧化沉底,从多金属溶液中分离回收。反应过程中采用电位计或者电化学工作站检测反应过程中的开路电压,反应过程中可以视情况来添加碱性物质来中和反应过程中产生的酸。反应过程中当发现检测电压突然升高,从 0.7V 突然升高到 1.0V 时,反应过程结束,停止通入臭氧,时间大概 25min,得到固液混合物。进过压滤机处理,可以得到锰渣和含钴锌溶液。本步骤如图 2 中步骤 2 所示。

[0030] 向步骤 2 中所得含钴锌溶液加入同样的反应槽中,即可进行步骤 3。向含钴锌溶液

中通入臭氧气体,含钴锌溶液中的钴会被氧化,并水解沉淀从含钴锌溶液中分离回收。反应过程中不断产生酸,溶液 pH 值不断变化,本过程中可以添加相应的碱来调节溶液 pH 值不要过低,保持其在 4~6 之间。当观察到 pH 值不再变化时,可以判断反应已经完成,时间大概 2.5h。采用压滤机处理本步骤液固混合液,得到固体羟基氧化钴和除钴后的含锌溶液。本步骤如图 2 中步骤 3 所示。

[0031] 将除钴后的含锌溶液送锌冶炼电积工段,回收其中的锌离子。

[0032] 实施例 3:

[0033] 根据图 1 流程,取 7kg 富锌锰钴渣物料加入反应槽中,再加入 0.2mol/LH₂SO₄ 溶液 15 升,控制反应温度 85℃,搅拌速度 250rpm,反应时间 2.5h,得到固液混合物,离心分离得到多金属溶液和滤渣。本步骤如图 2 中步骤 1 所示。多金属溶液中锌、锰、钴的浓度分别为:108g/L、0.98g/L、2.1g/L。

[0034] 将在步骤 1 中得到的多金属溶液通入反应槽中,同时通入臭氧作为氧化剂进行氧化,多金属溶液中锰离子优先被氧化沉底,从多金属溶液中分离回收。反应过程中采用电位计或者电化学工作站检测反应过程中的开路电压,反应过程中可以视情况来添加碱性物质来中和反应过程中产生的酸。反应过程中当发现检测电压突然升高,从 0.7V 突然升高到 1.0V 时,反应过程结束,时间 20min 左右,停止通入臭氧,得到固液混合物。进过压滤机处理,可以得到锰渣和含钴锌溶液。本步骤如图 2 中步骤 2 所示。

[0035] 向步骤 2 中所得含钴锌溶液加入同样的反应槽中,即可进行步骤 3。向含钴锌溶液中通入臭氧气体,含钴锌溶液中的钴会被氧化,并水解沉淀从含钴锌溶液中分离回收。反应过程中不断产生酸,溶液 pH 值不断变化,本过程中可以添加相应的碱来调节溶液 pH 值不要过低,保持其在 3~6 之间。当观察到 pH 值不再变化时,可以判断反应已经完成,历时 2.5 小时。采用压滤机处理本步骤液固混合液,得到固体羟基氧化钴和除钴后的含锌溶液。本步骤如图 2 中步骤 3 所示。

[0036] 将除钴后的含锌溶液送锌冶炼电积工段,回收其中的锌离子。

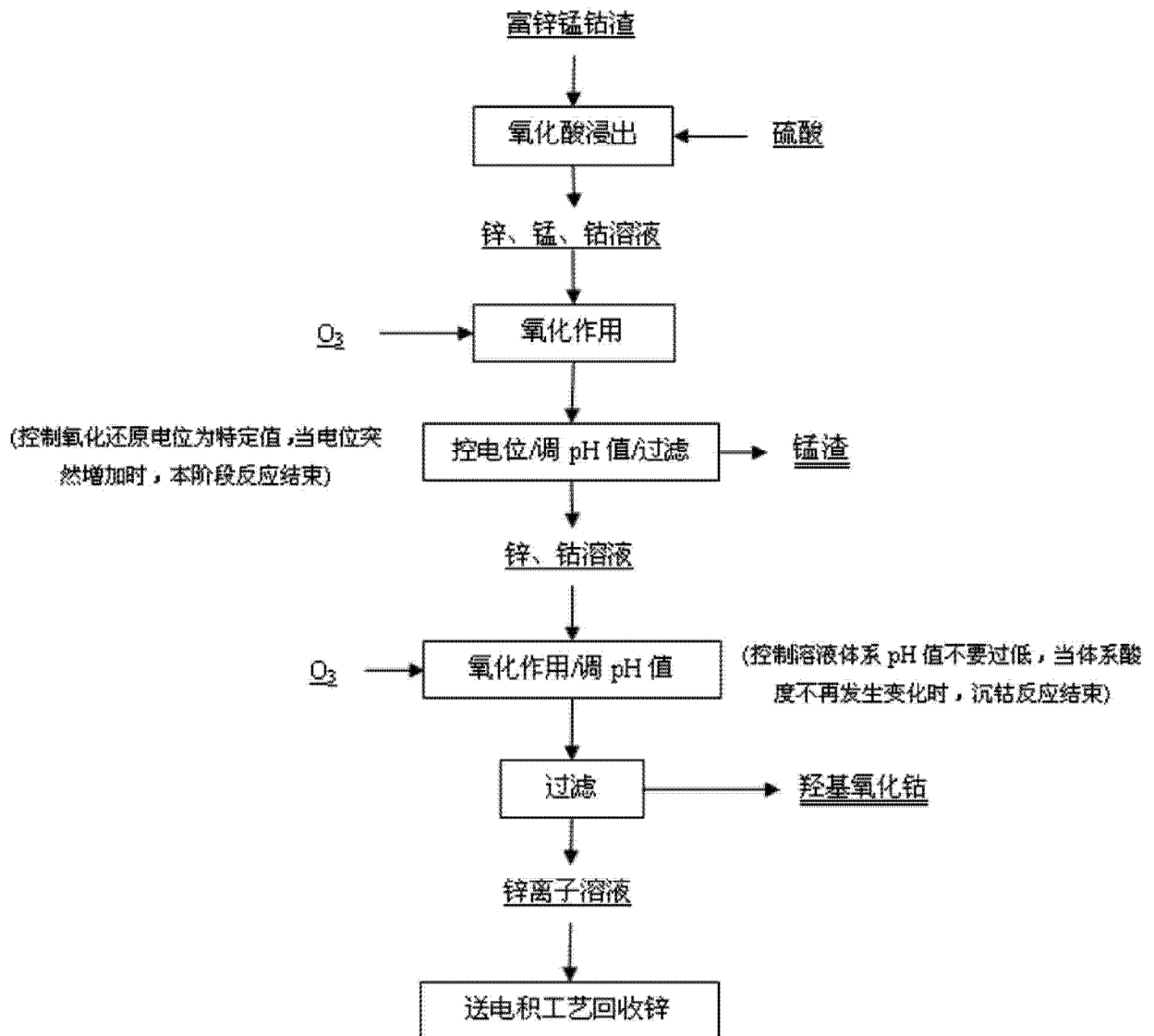


图 1

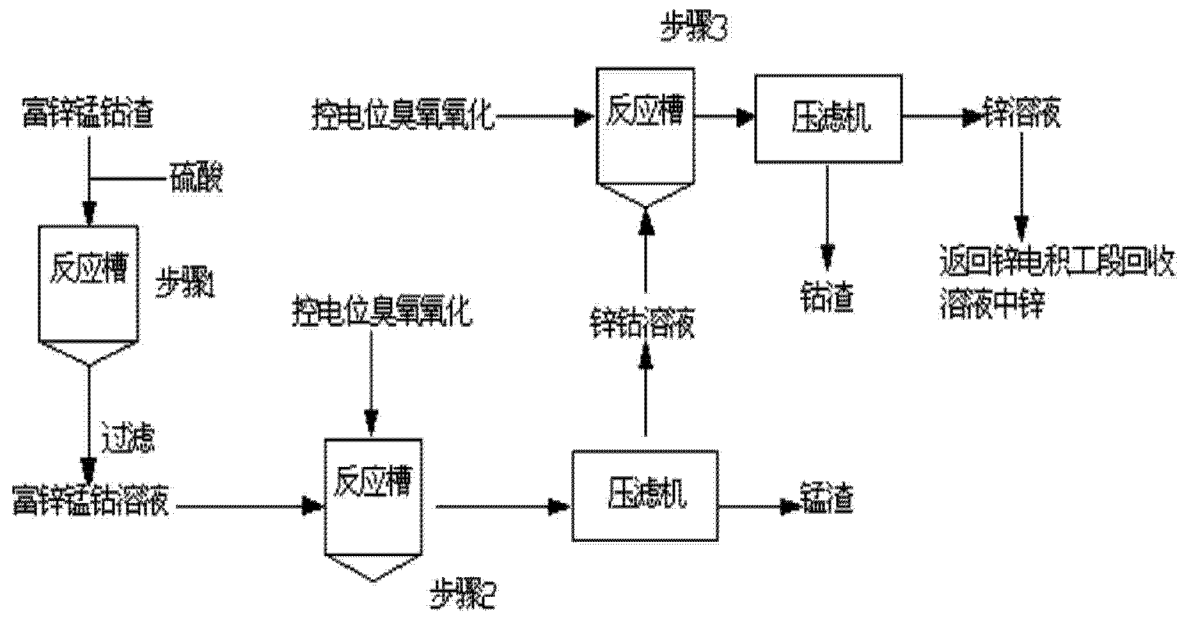


图 2