



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114836631 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 02

(21) 申请号 202210685476.8

(22) 申请日 2022.06.15

(71) 申请人 蜂巢能源科技股份有限公司
地址 213200 江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号

(72) 发明人 万江涛 张宁 张勇杰 王涛
李子郟 杨红新

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理有限公司 11250
专利代理师 周淑歌

(51) Int. Cl.
G22B 15/00 (2006.01)
G22B 47/00 (2006.01)
G22B 7/00 (2006.01)
H01M 10/54 (2006.01)

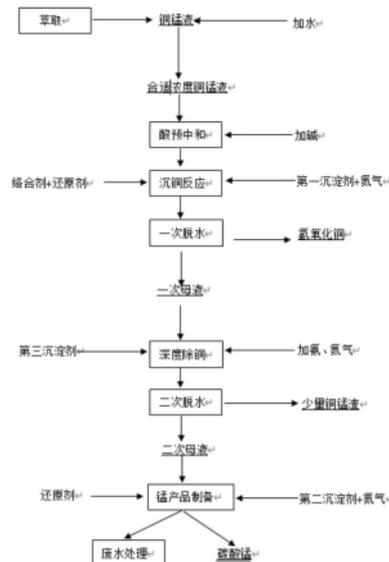
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池材料回收技术领域，具体涉及一种电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法。本发明所述电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法，以电池回收工艺中萃取产生的铜锰液废液为原料，经中和预处理、铜沉淀反应、深度除铜、锰沉淀反应及废水处理等步骤。本发明所述电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法，铜、锰分离度高且产品纯度高，工艺成本低廉且绿色环保，可有效替代传统的铜锰液处理工艺。



1. 一种电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - (1) 预处理:取待处理的铜锰液进行预处理至体系pH值至强酸性,备用;
 - (2) 铜沉淀处理:在保护性气氛下,向上述预处理后的铜锰液中加入金属络合剂和还原剂,并加入第一沉淀剂进行铜沉淀反应;收集反应浆料进行固液分离,并分别收集滤渣得到含铜产品、收集滤液得到富锰溶液;
 - (3) 锰沉淀处理:继续向所述富锰溶液中加入所述还原剂,并通入第二沉淀剂进行锰沉淀反应,收集反应浆料进行固液分离,并分别收集滤渣得到含锰产品、收集滤液得到废水;
 - (4) 废液处理:对上述收集的废水进行废液处理。
2. 根据权利要求1所述电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法,其特征在于,所述步骤(1)中,还包括调节所述铜锰液中锰离子浓度为20-50g/L的步骤;
优选的,所述预处理步骤控制体系pH值1.5-2.0。
3. 根据权利要求1或2所述电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法,其特征在于,所述步骤(2)中,所述第一沉淀剂包括氨碱沉淀剂;
优选的,所述氨碱沉淀剂包括氨水和碱液的混合溶液;
优选的,所述氨水的浓度为1-5mol/L,所述碱液的浓度为10-50g/L。
4. 根据权利要求1-3任一项所述电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法,其特征在于,所述步骤(2)中,所述金属络合剂包括有机酸及其钠盐;
优选的,所述有机酸包括酒石酸、葡萄糖酸、硼酸、氨基酸或柠檬酸中的一种或几种的混合物;
优选的,所述金属络合剂基于所述铜锰液的添加量为0.1-10g/L。
5. 根据权利要求1-4任一项所述电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法,其特征在于,所述步骤(3)中,所述第二沉淀剂包括碳酸盐、草酸盐或氢氧化物中的一种或几种的混合物。
6. 根据权利要求1-5任一项所述电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法,其特征在于,所述步骤(2)和(3)中,所述还原剂彼此独立的包括亚硫酸钠、抗坏血酸、葡萄糖、果糖或蔗糖中的一种或几种的混合物;
优选的,所述步骤(2)中,所述还原剂基于所述铜锰液的添加量为0.1-5g/L;
优选的,所述步骤(3)中,所述还原剂基于所述铜锰液的添加量为1-5g/L。
7. 根据权利要求1-6任一项所述电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法,其特征在于:
所述步骤(2)中,所述铜沉淀步骤包括在1-10h内缓慢加入所述第一沉淀剂至反应体系pH值5.0-5.7的步骤,以及,继续反应20-60min的步骤;
所述步骤(3)中,所述锰沉淀反应包括在2-10h内缓慢加入所述第二沉淀剂至反应体系pH值8.0-10.0的步骤,以及,继续反应20-60min的步骤。
8. 根据权利要求1-7任一项所述电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法,其特征在于,所述步骤(2)中,还包括将所述富锰溶液进行深度除铜处理的步骤,具体包括:向所述富锰溶液中继续通入所述保护气体并加入第三沉淀剂进行深度沉淀的步骤,以及,加入絮凝剂进行沉降的步骤,收集反应浆料经固液分离,分别收集滤渣和滤液。
9. 根据权利要求8所述电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法,其特征在于,

所述第三沉淀剂包括硫化铵；

优选的，所述第三沉淀剂与所述富锰溶液中残留铜含量的摩尔比为1-3:1。

10. 根据权利要求8或9所述电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法，其特征在于，所述絮凝剂包括聚合氯化铝；

优选的，所述絮凝剂的加入量占所述铜锰液重量的0.03-0.08wt%。

一种电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料回收技术领域，具体涉及一种电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池自20世纪末实现商业化以来，以其具有能量密度大、质量轻、寿命长且无记忆性等诸多优点，被广泛应用于移动电话、笔记本电脑、照相机等便携式电子设备及电动汽车领域。废旧锂离子电池中通常含有多种有价金属成分，具有较高的回收再利用价值。通过综合利用回收这些有价金属成分，可以达到有效地利用矿产资源、节约能源、防止污染、取得最佳的技术经济效果的目的。随着行业内对进口的镍、钴、铜等矿的不间断需求增量以及国内锂离子电池回收产业的逐渐开展，电池回收萃取产生的铜锰液成为一种不可回避的可回收有价金属原料。

[0003] 目前，传统萃取铜锰液的回收工艺基本是通过有机萃取的方式提取分离铜，并根据需要将铜制成硫酸铜溶液或者通过电积做成金属铜板或者置换反应做成金属铜粉；再通过对锰进行除杂和富集可以直接结晶做成硫酸锰或者氯化锰产品。这些金属元素回收工艺虽然相对比较成熟，但是也一直存在诸多弊端。例如，铜萃取过程使用了有机萃取剂，并采用酸碱配合使用等，由于萃取剂价格较贵，且由于该萃取过程需要大量的铜锰液原料才能正常持续运行，否则就会出现生产经常间断，从而进一步增加体系处理铜锰液的成本。然而在实际生产过程中，由于产生的铜锰液总量受回收处理的原材料中铜和锰的含量限制有时很少有时稍多，这样会导致整个工艺配合起来处理铜锰液不够连贯且成本偏高。其次，通过直接置换反应将铜直接做成铜粉虽然操作简单，但是由于引入了低品位的铁粉，会使得最终的产品铜粉品位也偏低，同时铁进入溶液后最终做成铁渣也会产生大量的固废渣，是一种可行但不够绿色环保的工艺。再者，部分企业为了让后续的锰溶液中铜的残留量尽量少，从而保证硫酸锰结晶的高纯度，使用了硫化物沉淀铜的工艺，这样虽然可以保证硫酸锰结晶的纯度，但是会有不少的锰液沉淀损失，且同时产生的硫化铜采用普通的湿法工艺难以回收处理，需要采用高能耗的火法工艺进一步处理才能得到进一步回收，造成较大的能耗。

[0004] 鉴于此，随着新能源锂电行业的不断蓬勃发展，这类电池萃取回收废液的回收利用工艺需要进行更大的优化。因此，开发一种能耗低、成本低、产出废料少，且铜、锰分离度高、产品纯度高的电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法具有积极的意义。

发明内容

[0005] 为此，本发明所要解决的技术问题在于提供一种电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法，所述方法具有能耗低、成本低、产出废料少的优势，且铜、锰分离度高，回收的产品纯度较高。

[0006] 为解决上述技术问题，本发明所述的一种电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法，包括如下步骤：

- [0007] (1) 预处理:取待处理的铜锰液进行预处理至体系pH值至强酸性,备用;
- [0008] (2) 铜沉淀处理:在保护下气氛下,向上述预处理后的铜锰液中加入金属络合剂和还原剂,并加入第一沉淀剂进行铜沉淀反应;收集反应浆料进行固液分离,并分别收集滤渣得到含铜产品、收集滤液得到富锰溶液;
- [0009] (3) 锰沉淀处理:继续向所述富锰溶液中加入所述还原剂,并通入第二沉淀剂进行锰沉淀反应,收集反应浆料进行固液分离,并分别收集滤渣得到含锰产品、收集滤液得到废水;
- [0010] (4) 废液处理:对上述收集的废水进行废液处理。
- [0011] 具体的,所述步骤(1)中,还包括调节所述铜锰液中锰离子浓度为20-50g/L的步骤;
- [0012] 优选的,所述预处理步骤控制体系pH值1.5-2.0。
- [0013] 优选的,所述步骤(1)中,通过富集或者加水将所述铜锰液中锰的浓度控制在20-50g/L,并优选采用40-60g/L的氢氧化钠溶液对酸性的所述铜锰液进行中和预处理。
- [0014] 具体的,所述步骤(2)中,所述第一沉淀剂包括氨碱沉淀剂;
- [0015] 优选的,所述氨碱沉淀剂包括氨水和碱液的混合溶液;
- [0016] 优选的,所述氨水的浓度为1-5mol/L,所述碱液的浓度为10-50g/L。
- [0017] 优选的,所述第一沉淀剂的加入量以能够调节反应体系pH值5.0-5.7为准。
- [0018] 具体的,所述步骤(2)中,所述金属络合剂包括有机酸及其钠盐;主要用途为络合金属离子稳定反应体系和适当的PH缓冲;
- [0019] 优选的,所述有机酸包括酒石酸、葡萄糖酸、硼酸、氨基酸或柠檬酸中的一种或几种的混合物;
- [0020] 优选的,所述金属络合剂基于所述铜锰液的添加量为0.1-10g/L。
- [0021] 优选的,所述步骤(2)中,还包括将所述滤渣加水进行洗涤并干燥的步骤,得到的所述含铜产品的纯度高、可加工脱水性好的含铜产品,可作为中间产品随时改加工为高纯度硫酸铜、铜板、铜粉等。
- [0022] 所述步骤(2)中,所述保护性气氛为本领域常规的无氧气氛,如氮气、惰性气体均可,目的在于形成无氧氛围,防止锰因氧化影响而部分析出沉淀,造成铜锰无法分离。
- [0023] 所述步骤(2)中,所述保护性气氛的形成优选在加入所述第一沉淀剂之前通入保护性气体以提前赶走空气中的氧气,形成无氧氛围。所述保护性气体的通入量根据容器大小及搅拌速度可进行常规调整。例如,根据通常情况,所述保护性气体的通入总量以反应容器除液体反应体系外的空余体积的2-4倍体积量左右即可达到预期的无氧氛围,所述保护性气体的通入速度以每分钟通入反应容器空余体积的1/6-1/4体积量的气体较为合适。
- [0024] 作为可以实施的方案,根据通常情况,所述保护性气体的通入总量以反应容器除液体反应体系外的空余体积的3倍体积量左右即可达到预期的无氧氛围,所述保护性气体的通入速度以反应容器空余体积的五分之一/每分钟较为合适。
- [0025] 具体的,所述步骤(3)中,所述第二沉淀剂包括碳酸盐、草酸盐或氢氧化物中的一种或几种的混合物;
- [0026] 优选的,所述碳酸盐溶液包括金属碳酸盐,更优选包括碳酸钠溶液;
- [0027] 优选的,所述第二沉淀剂配制成浓度为80-120g/L的溶液进行投料。

[0028] 优选的,所述第二沉淀剂的加入量以能够调节反应体系pH值8.0-10.0为准。

[0029] 具体的,所述步骤(2)和(3)中,所述还原剂彼此独立的包括亚硫酸钠、抗坏血酸、葡萄糖、果糖或蔗糖中的一种或几种的混合物;主要是用作还原剂,保护体系的金属铜和锰离子不被氧化;

[0030] 优选的,所述步骤(2)中,所述还原剂基于所述铜锰液的添加量为0.1-5g/L;

[0031] 优选的,所述步骤(3)中,所述还原剂基于所述铜锰液的添加量为1-5g/L。

[0032] 优选的,所述步骤(3)中,还包括将所得滤渣进行洗涤的步骤,得到碳酸锰成品,滤液作为废水进行专门处理。碳酸锰可直接出售,或者转加工为硫酸锰、氯化锰等产品。

[0033] 具体的,所述电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法:

[0034] 所述步骤(2)中,所述铜沉淀步骤包括在1-10h内缓慢加入所述第一沉淀剂至反应体系pH值5.0-5.7的步骤,以及,继续反应20-60min的步骤;

[0035] 所述步骤(3)中,所述锰沉淀反应包括在2-10h内缓慢加入所述第二沉淀剂至反应体系pH值8.0-10.0的步骤,以及,继续反应20-60min的步骤。

[0036] 具体的,所述步骤(2)中,还包括将所述富锰溶液进行深度除铜处理的步骤,具体包括:向所述富锰溶液中继续通入所述保护气体并加入第三沉淀剂进行深度沉淀的步骤,以及,加入絮凝剂进行沉降的步骤,收集反应浆料经固液分离,分别收集滤渣和滤液。所述深度除铜步骤可进一步将铜含量降低到0.01g/L以下,锰的沉淀率小于0.5%,得到的少量的铜锰渣堆存收集,固废渣量仅为传统铁置换工艺的百分之一左右。

[0037] 具体的,所述第三沉淀剂包括硫化铵;

[0038] 优选的,所述第三沉淀剂配制为浓度450-550g/L的硫化铵溶液;

[0039] 优选的,所述第三沉淀剂与所述富锰溶液中残留铜含量的摩尔比为1-3:1。

[0040] 具体的,所述絮凝剂包括聚合氯化铝(PAC);

[0041] 优选的,所述絮凝剂的加入量占所述铜锰液(原始铜锰液)重量的0.03-0.08wt%。

[0042] 优选的,所述深度除铜步骤中,还包括调节所述富锰溶液的pH值5.7-6.5的步骤。

[0043] 优选的,所述深度除铜步骤中,还包括将所述滤渣加水进行洗涤并干燥的步骤,产出的氢氧化铜产品中锰含量小于0.01%,产出的碳酸锰产品中铜含量小于0.005%,铜锰收率均大于99.5%,滤液为含量铜极少的富锰溶液。

[0044] 具体的,所述步骤(4)中,产生的废水为含铵废水,所述含铵废水先进行蒸氨处理,然后余下的废水做成硫酸盐或氯化物结晶。

[0045] 本发明所述电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法,以电池回收工艺中萃取产生的铜锰液废液为原料,经中和预处理、铜沉淀反应、深度除铜、锰沉淀反应及废水处理等步骤,获得的氢氧化铜产品中锰含量小于0.01%,产出的碳酸锰产品中铜含量小于0.005%,铜锰收率均大于99.5%,不仅获得了纯度较高的铜产品和锰产品,且全工艺过程中不使用有机萃取剂,也不会产生不可利用的铁渣固废料,实现了有价金属的再利用,具有经济绿色环保的优势。本发明所述电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法,铜、锰分离度高且产品纯度高,工艺成本低廉且绿色环保,可有效替代传统的铜锰液处理工艺。

[0046] 本发明所述电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法,在铜沉淀处理中,采用金属络合剂、还原剂配合氨碱沉淀剂处理的方式可以得到纯度高、可加工脱水性好的氢氧化铜产品,可作为中间产品随时改加工为高纯度硫酸铜、铜板、铜粉等。

[0047] 本发明所述电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法,利用硫化铵为沉淀剂进行深度除铜处理,可以进一步将铜含量降低到0.01g/L以下,甚至达到0.005g/L,同时,溶液中的锰浓度基本维持不变,沉淀率小于0.5%,可以无需进行多次的铜锰分离处理,同样是实现铜锰深度分离的关键步骤;同时,产生的废渣量小于总铜锰量的1-3%,而97-99%的铜和锰可以通过第一沉淀剂和第二沉淀剂实现彻底分离并转换为纯的铜和锰产品,得到的少量的铜锰渣堆存收集,固废渣量仅为传统铁置换工艺的百分之一左右。

[0048] 本发明所述电池材料萃取回收产生的铜锰液的再生利用方法,利用碳酸盐为沉淀剂进行锰沉淀处理,也可得到纯度高且浓度高的锰溶液,既可便于后续的浓缩结晶工艺得到低成本高纯度硫酸锰或者氯化锰产品,又可直接制作成高纯度碳酸盐锰原料直接出售。

附图说明

[0049] 为了使本发明的内容更容易被清楚的理解,下面根据本发明的具体实施例并结合附图,对本发明作进一步详细的说明,其中,

[0050] 图1为本发明所述铜锰液再生利用方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0051] 本发明如下实施例中,待处理的所述铜锰液为电池材料回收过程中经萃取产生的溶液,其成分基本只含铜和锰,少数情况含有极少量的钴。

[0052] 实施例1

[0053] 如图1所示的工艺流程图,本实施例所述铜锰液的再生利用方法,包括如下步骤:

[0054] (1) 首先通过富集或者加水稀释将待处理的所述铜锰液中锰的浓度控制在20g/L,用50g/L的氢氧化钠溶液对酸性铜锰液进行预中和,当体系的pH达到1.5时,停止加入碱;

[0055] (2) 向预处理后的溶液中加入酒石酸和抗坏血酸,控制整个溶液体系中,所述酒石酸的终浓度为2g/L,所述抗坏血酸的终浓度为1g/L,并通入氮气15分钟(氮气的通入量控制为反应容器空余体积量的3倍量体积,本实施中,氮气的通入速度以每分钟通入反应容器空余体积的1/5量的氮气,故选择通入氮气15min);另外配制50g/L的氢氧化钠溶液及1mol/L的氨水溶液混合作为氨碱沉淀剂,所述氨碱沉淀剂的加入量以能够调控所述体系pH值5.5为准,然后持续通氮气的同时开启搅拌在常温下不断加入上述所述氨水和氢氧化钠的混合溶液,控制加碱速度以保证调pH时间为5h,直至体系的pH达到5.5,停止加液,继续搅拌30min;将反应完的浆料采用压滤脱水,然后加入一倍体积的纯水洗净滤渣,再将滤渣进行初步干燥得到中间产品氢氧化铜,可根据实际情况直接销售或转制备成铜板、铜粉或硫酸铜等产品;

[0056] 将沉铜处理后的滤液收集,持续通氮气,继续持续加入氨水调节pH至5.8;然后配制500g/L的硫化铵溶液作为第三沉淀剂,将该溶液缓慢定量按照滤液中铜含量的100%加入滤液中进行深度除铜,持续搅拌15min,加入占所述铜锰液的原始重量0.05wt%的PAC为絮凝剂进行沉降半小时;将深度除铜后的浆料进行二次脱水,采用离心的方式进行,收集滤渣并用一倍量的纯水清洗,滤液为含量铜极少的锰溶液;

[0057] (3) 收集上述二次脱水后的富锰溶液,常温下加入抗坏血酸并控制反应体系中所述抗坏血酸的终浓度为1g/L;配制100g/L的碳酸钠溶液作为第二沉淀剂,所述碳酸钠溶液

的加入量以能够调节整个反应体系的pH值8.0为准；持续通入氮气状态下，将所述碳酸钠溶液缓慢加入到富锰溶液中进行沉淀反应，过程中控制碱加入速度不要太快，pH调节时间控制在2h，终点pH8，pH达到后继续搅拌反应半小时；收集反应浆料进行过滤，收集滤渣洗涤得到碳酸锰成品，滤液作为废水进行专门处理；碳酸锰可直接出售，或者转加工为硫酸锰、氯化锰等产品；

[0058] (4) 将过滤后剩余的含铵废水先进行蒸氨处理，然后余下的废水做成硫酸盐或氯化物结晶。

[0059] 本实施例所述再生利用方法，通过沉铜工艺可以将所述铜锰液的铜含量降低到0.05g/L，深度除铜工艺可进一步将铜含量降低到0.01g/L，锰的沉淀率0.5%；产出的氢氧化铜产品中锰含量0.008%，产出的碳酸锰产品中铜含量0.005%，铜收率均99.6%，锰收率均99.5%。

[0060] 对比例1

[0061] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1，其区别仅在于，所述步骤(1)中，待处理的所述铜锰液中锰的浓度为10g/L，并不进行锰浓度调节。

[0062] 经本实施例方法进行回收利用，产品品质没有明显提升，但处理量比20g/L的溶液降低了一倍多。

[0063] 对比例2

[0064] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1，其区别仅在于，所述步骤(1)中，待处理的所述铜锰液中锰的浓度为60g/L，并不进行锰浓度调节。

[0065] 经本实施例方法进行回收利用，深度除锰时，锰的沉淀率大于5%。

[0066] 对比例3

[0067] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1，其区别仅在于，所述步骤(1)中，经预处理调节体系pH值2.5。

[0068] 经本实施例方法进行回收利用，最终溶液变成轻微浑浊，说明铜有部分被沉淀，而这种没有添加剂保护的沉淀需要尽量避免，因为会使沉淀的颗粒无规则化并且颗粒夹带较多的锰和其它可溶性杂质无法去除，影响产品中铜的品质。

[0069] 对比例4

[0070] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1，其区别仅在于，所述步骤(1)中，经预处理调节体系pH值1.0。

[0071] 经本实施例方法进行回收利用，后续调节pH需要加入稀碱或氨水溶液量较多，存在水浪费，并降低整体废水处理能力。

[0072] 对比例5

[0073] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1，其区别仅在于，所述步骤(2)中，不加入所述金属络合剂。

[0074] 经本实施例方法进行回收利用，整个工艺的沉淀能够进行，但过滤性能极差，夹带大量的溶液中的可溶物。

[0075] 对比例6

[0076] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1，其区别仅在于，所述步骤(2)中，所述金属络合剂的加入终浓度为15g/L。

[0077] 经本实施例方法进行回收利用,沉铜工艺能将铜锰液的铜含量降低到0.5g/L,降低了纯铜产品的产率。

[0078] 对比例7

[0079] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(2)中,不加入所述还原剂。

[0080] 经本实施例方法进行回收利用,产出的氢氧化铜产品中锰含量0.22%。

[0081] 对比例8

[0082] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(2)中,所述氨碱沉淀剂中氢氧化钠的配制浓度为5g/L。

[0083] 经本实施例方法进行回收利用,沉淀反应的溶液终体积增加较多,处理废水效率降低很多。

[0084] 对比例9

[0085] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(2)中,所述氨碱沉淀剂中氢氧化钠的配制浓度为80g/L。

[0086] 经本实施例方法进行回收利用,锰的沉淀率2.5%。

[0087] 对比例10

[0088] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(2)中,所述氨碱沉淀剂中氨水的配制浓度为0.5mol/l。

[0089] 经本实施例方法进行回收利用,沉淀反应的溶液终体积增加较多,处理废水效率降低很多。

[0090] 对比例11

[0091] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(2)中,所述氨碱沉淀剂中氨水的配制浓度为6mol/l。

[0092] 经本实施例方法进行回收利用,锰的沉淀率1.5%。

[0093] 对比例12

[0094] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(2)中,控制所述氨碱沉淀剂的加入时间即沉铜调pH时间为0.5h。

[0095] 经本实施例方法进行回收利用,铜产品中锰含量0.015%。

[0096] 对比例13

[0097] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(2)中,控制所述氨碱沉淀剂的加入时间即沉铜调pH时间为15h。

[0098] 经本实施例方法进行回收利用,铜产品中锰含量0.006%。

[0099] 对比例14

[0100] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(2)中,所述沉铜步骤调节体系反应pH4.5。

[0101] 经本实施例方法进行回收利用,沉铜工艺能将铜锰液的铜含量降低到5g/L,铜产品中锰含量0.005%。

[0102] 对比例15

[0103] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(2)中,

所述沉铜步骤调节体系反应pH6.5。

[0104] 经本实施例方法进行回收利用,沉铜工艺能将铜锰液的铜含量降低到0.02g/L,铜产品中锰含量8.5%。

[0105] 对比例16

[0106] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(2)中,深度除铜阶段调节体系pH5.6。

[0107] 经本实施例方法进行回收利用,深度除铜工艺可进一步将铜含量降低到0.03g/L,锰的沉淀率0.2%。

[0108] 对比例17

[0109] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(2)中,深度除铜阶段调节体系pH6.2。

[0110] 经本实施例方法进行回收利用,深度除铜工艺可进一步将铜含量降低到0.005g/L,锰的沉淀率4.6%。

[0111] 对比例18

[0112] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(3)中,所述锰沉淀处理步骤不添加所述还原剂。

[0113] 经本实施例方法进行回收利用,产出物颜色偏褐色。

[0114] 对比例19

[0115] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(3)中,所述锰沉淀处理步骤中还原剂的加入终浓度为10g/L。

[0116] 经本实施例方法进行回收利用,产出物颜色浅色。

[0117] 对比例20

[0118] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(3)中,所述锰沉淀处理步骤中控制所述第二沉淀剂的加入时间即沉锰调pH时间为0.5h。

[0119] 经本实施例方法进行回收利用,沉淀过滤性能较差,不具备加工脱水性。

[0120] 对比例21

[0121] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(3)中,所述锰沉淀处理步骤中控制所述第二沉淀剂的加入时间即沉锰调pH时间为20h。

[0122] 经本实施例方法进行回收利用,其它指标不受影响,反应时间过长,生产效率不高。

[0123] 对比例22

[0124] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(3)中,所述锰沉淀处理步骤调节体系pH终点值为7.5。

[0125] 经本实施例方法进行回收利用,最终沉淀后液中锰残留1g/L。

[0126] 对比例23

[0127] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(3)中,所述锰沉淀处理步骤调节体系pH终点值为10.5。

[0128] 经本实施例方法进行回收利用,最终沉淀渣颜色偏黑,部分氧化为二氧化锰,产品纯度偏低。

[0129] 对比例24

[0130] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(2)中,所述第一沉淀剂选择只加氢氧化钠。结果容易造成沉淀结块,并伴随一部分锰沉淀到铜中,铜中锰含量大于5%。

[0131] 对比例25

[0132] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(2)中,所述第一沉淀剂选择只加氨水,结果铜沉淀率低,不到50%,无法将铜沉淀出来实现铜锰分离。

[0133] 对比例26

[0134] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(2)中,所述第三沉淀剂选择碳酸钠或氢氧化钠,结果铜锰共沉淀无法实现分离,更无法深度除铜。

[0135] 本发明方案采用硫化铵等能将铜含量降低到0.005g/l,同时,溶液中的锰浓度基本维持不变,是实现铜锰深度分离的关键步骤,同时,产生的废渣量小于总铜锰量的1-3%,而97-99%的铜和锰可以通过第一沉淀剂和第二沉淀剂实现彻底分离并转换为纯的铜和锰产品。

[0136] 对比例27

[0137] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(3)中,所述第二沉淀剂选择氢氧化物,结果沉淀物容易结块,且块很硬,不利于后续加工成其它成品。

[0138] 对比例28

[0139] 本对比例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(2)中不通入氮气进行保护。

[0140] 本实施例方案由于铜沉淀过程中没有氮气进行保护,即使采用氢氧化钠和氨水进行沉淀,依然无法实现铜锰分离,而是铜锰又大量沉淀到一起。

[0141] 实施例2

[0142] 本实施例所述铜锰液的再生利用方法,包括如下步骤:

[0143] (1) 首先通过富集或者加水将待处理的所述铜锰液,中锰的浓度控制在50g/L,用50g/L的氢氧化钠溶液对酸性铜锰液进行预中和,当体系的PH达到2.0时,停止加入碱;

[0144] (2) 向预处理后的溶液中加入葡萄糖酸和亚硫酸钠,控制整个溶液体系中,所述葡萄糖的终浓度为0.5g/L,所述亚硫酸钠的终浓度为0.5g/L,并通氮气15分钟;另外配制50g/L的氢氧化钠溶液及5mol/l的氨水溶液,共同作为氨碱沉淀剂,所述氨碱沉淀剂的加入量以能够调控所述体系pH值5.5为准,然后持续通氮气的同时开启搅拌在常温下不断加入氨水和氢氧化钠的混合溶液,控制加碱速度保证调pH时间为1h,直至体系的pH达到5,停止加液,继续搅拌30min;将反应完的浆料采用压滤脱水,然后加入一倍体积的纯水洗净滤渣,再将滤渣进行初步干燥得到中间产品氢氧化铜,可根据实际情况直接销售或转制备成铜板、铜粉或硫酸铜等产品;

[0145] 将沉铜处理后的滤液收集,持续通氮气,继续持续加入氨水调节pH至5.7;然后配制500g/L的硫化铵溶液作为第三沉淀剂,将该溶液缓慢定量按照滤液中铜含量的300%加入滤液中进行深度除铜,持续搅拌15min,加入占所述滤液0.05wt%的PAC为絮凝剂进行沉

降半小时;将深度除铜后的浆料进行二次脱水,采用离心的方式进行,收集滤渣并用一倍量的纯水清洗,滤液为含量铜极少的锰溶液;

[0146] (3)收集上述二次脱水后的富锰溶液,常温下加入亚硫酸钠并控制反应体系中所述亚硫酸钠的终浓度为5g/L;配制100g/L的碳酸钠溶液作为第二沉淀剂,所述碳酸钠溶液的加入量以能够调节整个反应体系的pH值9.0为准;持续通入氮气状态下,将所述碳酸钠溶液缓慢加入到富锰溶液中进行沉淀反应,过程中控制碱加入速度不要太快,pH调节时间控制在8h,终点pH9,pH达到后继续搅拌反应半小时;收集反应浆料进行过滤,收集滤渣洗涤得到碳酸锰成品,滤液作为废水进行专门处理;碳酸锰可直接出售,或者转加工为硫酸锰、氯化锰等产品;

[0147] (4)将过滤后剩余的含铵废水先进行蒸氨处理,然后余下的废水做成硫酸盐或氯化物结晶。

[0148] 本实施例所述再生利用方法,通过沉铜工艺能将铜锰液的铜含量降低到0.2g/L,深度除铜工艺可进一步将铜含量降低到0.1g/L,锰的沉淀率5.5%;产出的氢氧化铜产品中锰含量0.15%,产出的碳酸锰产品中铜含量0.005%,铜收率均98.6%,锰收率均93.9%。

[0149] 实施例3

[0150] 本实施例所述铜锰液的再生利用方法,包括如下步骤:

[0151] (1)首先通过富集或者加水将待处理的所述铜锰液中锰的浓度控制在35g/L,用50g/L的氢氧化钠溶液对酸性铜锰液进行预中和,当体系的pH达到1.8时,停止加入碱;

[0152] (2)向预处理后的溶液中加入柠檬酸和抗坏血酸,控制整个溶液体系中,所述柠檬酸的终浓度为10g/L,所述抗坏血酸的终浓度为5g/L,并通入氮气15分钟;另外配制20g/L的氢氧化钠溶液及3mol/l的氨水溶液作为氨碱沉淀剂,所述氨碱沉淀剂的加入量以能够调控所述体系pH值5.6为准,然后持续通氮气的同时开启搅拌在常温下不断加入氨水和氢氧化钠的混合溶液,这是因为,只加氢氧化钠容易造成沉淀结块,并伴随一部分锰沉淀到铜中,只加氨水则铜沉淀率低,无法沉淀出来实现铜锰分离;控制加碱速度保证调pH时间为5h,直至体系的pH达到5.6,停止加液,继续搅拌30min;将反应完的浆料采用压滤脱水,然后加入一倍体积的纯水洗净滤渣,再将滤渣进行初步干燥得到中间产品氢氧化铜,可根据实际情况直接销售或转制备成铜板、铜粉或硫酸铜等产品;

[0153] 将沉铜处理后的滤液收集,持续通氮气,继续持续加入氨水调节PH至5.9;然后配制500g/L的硫化铵溶液作为第三沉淀剂,将该溶液缓慢定量按照滤液中铜含量的200%加入滤液中,持续搅拌15min,加入占所述滤液0.05wt%的PAC为絮凝剂进行沉降半小时;将深度除铜后的浆料进行二次脱水,采用离心的方式进行,收集滤渣并用一倍量的纯水清洗,滤液为含量铜极少的锰溶液;

[0154] (3)收集上述二次脱水后的富锰溶液,常温下加入抗坏血酸并控制反应体系中所述抗坏血酸的终浓度为5g/L;配制100g/L的碳酸钠溶液作为第二沉淀剂,所述碳酸钠溶液的加入量以能够调节整个反应体系的pH值8.5为准;持续通入氮气状态下,将所述碳酸钠溶液缓慢加入到富锰溶液中进行沉淀反应,过程中控制碱加入速度不要太快,pH调节时间控制在10h,终点pH8.5,pH达到后继续搅拌反应半小时;收集反应浆料进行过滤,收集滤渣洗涤得到碳酸锰成品,滤液作为废水进行专门处理;碳酸锰可直接出售,或者转加工为硫酸锰、氯化锰等产品;

[0155] (4) 将过滤后剩余的含铵废水先进行蒸氨处理,然后余下的废水做成硫酸盐或氯化物结晶。

[0156] 本实施例所述再生利用方法,通过沉铜工艺能将铜锰液的铜含量降低到0.03g/L,深度除铜工艺可进一步将铜含量降低到0.006g/L,锰的沉淀率0.2%;产出的氢氧化铜产品中锰含量0.005%,产出的碳酸锰产品中铜含量0.005%,铜收率均99.8%,锰收率均99.6%。

[0157] 实施例4

[0158] 本实施例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(2)中,所述还原剂的加入终浓度为8g/L。

[0159] 经本实施例方法进行回收利用,体系产出各项指标与实施例1相一致。

[0160] 实施例5

[0161] 本实施例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(2)中,通入氩气代替氮气形成无氧氛围。

[0162] 经本实施例方法进行回收利用,铜锰分离效果与实施例1基本一致,但是,氩气的成本略高,故优先选择通入氮气。

[0163] 实施例6

[0164] 本实施例所述铜锰液的再生利用方法同实施例1,其区别仅在于,所述步骤(2)中,所述氮气的通入量为实施例1中通气量的两倍体积量。

[0165] 经本实施例方法进行回收利用,铜锰分离效果与实施例1近似。

[0166] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

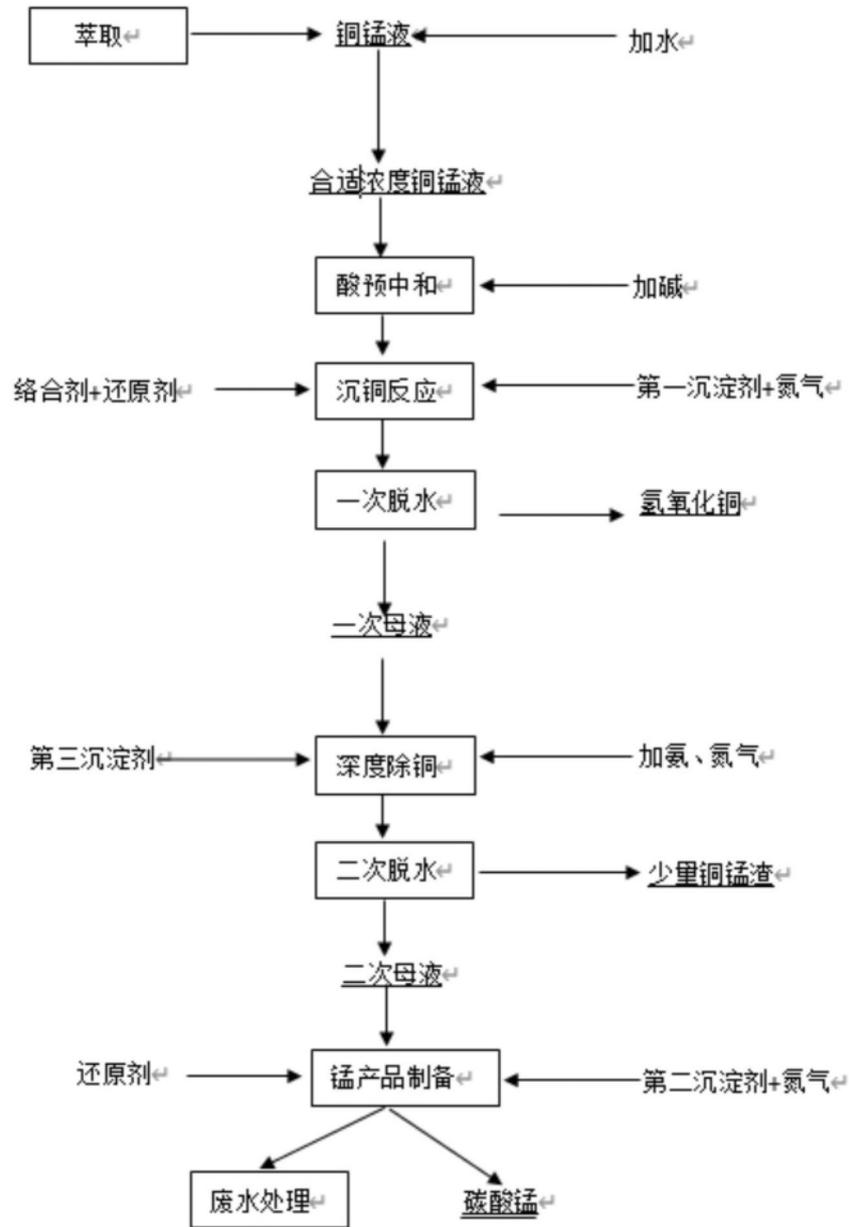


图1